

Ю. В. Савиных



КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕФТЯХ И БИТУМАХ

**КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ
В НЕФТЯХ И БИТУМАХ**

Монография

Москва Вологда
«Инфра-Инженерия»
2021

УДК 622.276

ББК 33.361

С13

Рецензенты:

доктор химических наук (Институт химии нефти СО РАН) *Мин Раиса Сергеевна*;
доктор химических наук (Институт химии нефти СО РАН) *Сагаченко Татьяна Анатольевна*

Савиных, Ю. В.

С13 Кислородсодержащие соединения в нефтях и битумах : монография / Ю. В. Савиных. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 160 с. : ил., табл.

ISBN 978-5-9729-0752-6

Даны общие сведения о химической природе кислородсодержащих соединений нефти. Освещены вопросы разработки и совершенствования методов выделения и анализа кислородсодержащих соединений нефти. Приведены специфические свойства кислородсодержащих соединений нефти. Рассмотрен процесс изменения состава кислородорганических соединений нефти при разработке месторождений.

Для специалистов нефтегазовой отрасли. Может быть полезно студентам нефтегазовых вузов и факультетов.

УДК 622.276

ББК 33.361

ISBN 978-5-9729-0752-6

© Савиных Ю. В., 2021

© Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

© Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности добычи и переработки остаточных и высоковязких нефтей, характеризующихся высоким содержанием асфальтенов, кислород-, серо-, азотсодержащих соединений, металлов, требует модификации технологий. Иными словами, знание состава и свойств гетероорганических соединений нефти может определить выбор методов извлечения и переработки высоковязких и остаточных нефтей.

Несмотря на интенсивное развитие исследований в области химии гетероатомных, в том числе кислородсодержащих соединений (КСС) нефти, многие вопросы до сих пор остаются открытыми. Это обусловлено как сложностью природы этих соединений, так и отсутствием достаточно надежных методов их выделения и идентификации. Анализ имеющихся противоречивых и не всегда сопоставимых литературных данных показывает, что вопросы об истинных соотношениях КСС различных классов в нефтях и нефтяных фракциях и, тем более, о закономерностях их изменения под влиянием природных факторов, нельзя считать окончательно решенными.

Результативность и надежность исследования состава и строения компонентов нефти в решающей степени зависит от эффективности и воспроизводимости методов их выделения и анализа. В настоящее время особое внимание уделяется гетероатомным компонентам нефти, в основном азот- и серосодержащим, в связи с тем, что эти соединения являются каталитическими ядами и оказывают отрицательное влияние на каталитические процессы нефтепереработки. Кислородсодержащие соединения не оказывают заметного влияния на процессы переработки нефти, однако играют важную роль в процессах добычи и транспорта нефти, так как обладают поверхностно-активными свойствами. Кроме того, структурные характеристики КСС нефти несут информацию о происхождении, созревании, миграции и аккумуляции нефти. Нефтяные кислоты, выделяемые при щелочной очистке нефтяных дистиллятов, являются важными химическими продуктами и находят применение во многих областях народного хозяйства. Поэтому изучение количественного содержания, состава и свойств КСС нефти имеет важное значение и для науки, и для практики.

Так, в геохимических исследованиях при поисково-разведочных работах в качестве индикаторов (маркеров) этапов генерации нефти, ее миграции в породы-коллекторы, превращений в залежах используют углеводороды. Однако углеводороды являются конечными продуктами трансформации органического вещества, тогда как КСС могут служить биомаркерами промежуточных этапов. Поэтому привлечение КСС позволит существенно увеличить объем информации и значительно повысить достоверность выводов для практической геоло-

гии, усовершенствовать методы оценки перспектив нефтегазоносности и прогноза качества нефтей. Известен ряд информативных параметров изменений КСС в процессах диа- и катагенеза, но для их эффективного использования при поиске и разведке углеводородных скоплений, различающихся условиями залегания, необходима информация о направленности изменений КСС под действием различных физико-химических факторов – адсорбции, биодеградаци и др., имеющих место при миграции и аккумуляции нефти. Для создания высокоэффективных технологий извлечения нефти из продуктивных горизонтов нефтяных месторождений необходимо глубоко понимать сущность физико-химических, в первую очередь – адсорбционных процессов, протекающих в пласте на границе нефть – вода и нефть – минеральная матрица. Высокополярные кислородные соединения, особенно кислоты и фенолы, несмотря на их относительно небольшое содержание в нефти, значительно влияют на поведение последней в многофазных пластовых системах. По сравнению с другими компонентами нефтей эти соединения обладают более высокой адсорбируемостью и потому предпочтительнее аккумулируются в граничных нефтяных слоях, непосредственно примыкающих к поверхностям частиц коллекторских пород, т. е. в составе сорбированных нефтей. Благодаря присущим им поверхностно-активным свойствам, те же КСС нефтей играют важную роль в процессах добычи и миграции углеводородных флюидов.

В свете изложенного исключительно актуальны систематические исследования состава и свойств КСС каустобиолитов. В монографии обобщены результаты изучения состава и свойств КСС нефтей и битумов Западной Сибири и Казахстана, выделенных из них фракций, а также КСС некоторых нефтей других регионов.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ, МЕТОДАХ ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА

1.1. Состав кислородсодержащих соединений нефтей

В нефтях и нефтяных фракциях обнаружены разнообразные КСС: карбоновые кислоты, фенолы, простые и сложные эфиры, кетоны, лактоны, амиды, ангидриды кислот и др. Вследствие сравнительной простоты выделения из нефтяного сырья и достаточно высокой распространенности в нефтях и рассеянных органических веществах горных пород лучше изучены соединения кислого характера (кислоты и фенолы) – самые полярные компоненты рассматриваемых систем, способные образовывать первый адсорбционный слой на поверхности породы-коллектора.

Карбоновые кислоты представляют наиболее изученный класс нефтяных КСС ([1–4] и др.). В бензиновых фракциях нефтей присутствуют лишь очень небольшие количества алифатических («жирных») кислот, так как температуры кипения даже простейших нафтеновых и ароматических кислот превышают 200 °С. В более высококипящих фракциях концентрации кислот значительно повышаются и среди них появляются соединения самого разнообразного строения.

К настоящему времени в нефтях идентифицировано множество структурных типов карбоновых кислот с углеродными скелетами, повторяющими скелеты практически любых нефтяных углеводородов (УВ) и гетероатомных соединений (ГАС) других классов [2]. Групповые составы нефтяных кислот и УВ симбатно меняются в зависимости от типа нефти: в нафтеновых нефтях среди кислот преобладают нафтеновые и нафтеноароматические, а в нефтях метанового основания – алифатические кислоты [5]. Подавляющее большинство нефтяных кислот одноосновны.

Из алифатических кислот в нефтях идентифицированы соединения $C_1 - C_{25}$ (максимум до C_{40} [6]) линейного и некоторые – разветвленного строения; группы $-COOH$ в их молекулах всегда располагаются у конца основной углеродной цепи [7–16]. Соотношения *n*- и изо-алкановых кислот, как правило, близки к соотношениям УВ аналогичного строения. С увеличением числа атомов *C* в молекулах доли соединений с неразветвленными молекулами снижаются как среди УВ, так и среди кислот [17]. Отмечалась аналогичность распределений в нефтях и рассеянном органическом веществе (РОВ) пород высших *n*-алкановых кислот и УВ, молекулы которых содержат на один атом *C* меньше. При этом в РОВ пород кислоты с четным и алканы с нечетным числом атомов *C* в молекулах пре-

обладают над соседними членами рядов [3, 17]. Для нефтяных кислот и *n*-алканов такое доминирование не характерно и в слабо выраженной форме может проявляться только для соединений $> C_{20}$, причем только в самых молодых (кайнозойских) нефтяных нефтях.

Важную группу разветвленных кислот составляют соединения, содержащие один метильный заместитель и группу $-COOH$ у противоположного конца цепи. Из кислот этого типа в нефти найдены изомеры по C_{20} включительно с метильным заместителем в положении 2- или 3 (изо- и антеизо-кислоты соответственно) [15, 18–21].

Вторую представительную группу разветвленных алифатических кислот нефти и РОВ пород составляют изопреноидные кислоты [22–25], причем в наибольших количествах, как правило, содержатся фитановая и пристановая кислоты так же, как фитан и пристан среди УВ.

Молекулы нефтяных нефтяных кислот могут содержать до пяти сконденсированных между собой пента- и гексаметиленовых колец [2, 26–28 и др.].

В молекулах моноциклических кислот группы $-COOH$ либо размещены на концах алифатических заместителей, либо непосредственно связаны с кольцом ([2] и др.). К нефтяному циклу обычно присоединены до трех коротких, обычно метильных, заместителей; последние часто образуют геминальные пары между собой или с кислородсодержащим заместителем [2, 29, 30]. В молекулах циклогексановых кислот, так же, как и среди гексаметиленовых УВ нефти, наиболее распространены положения заместителей 1, 2-, 1, 3- и 1, 2, 4- [31].

Как индивидуальные соединения, в нефтях достоверно идентифицированы лишь циклопентанкарбоновая, 2- и 3-метил-, 2, 2-диметил- и 1, 2, 2-триметилциклопентанкарбоновые, циклопентилуксусная, 3-метил-, 2, 3-диметил-, 3, 3, 4-триметил- и 3-метил-4-этил-циклопентилуксусные, 2-метилциклопентилпропионовая, циклогексан-карбоновая, 4-метил- и 2, 2, 6-триметилциклогексанкарбоновые и 2, 2, 6-триметилциклогексилуксусная кислоты [2, 29, 31, 32]. Среди геометрически изомерных кислот так же, как и среди нефтяных УВ, преобладают изомеры, обладающие большей термодинамической устойчивостью.

Бициклические кислоты содержатся в нефтяных нефтях в концентрациях того же порядка, что и моноциклические, а иногда, например, в калифорнийской нефти, даже и в больших [33, 34]. Группы $-COOH$ в них тоже связаны с *C*-атомом одного из циклов или находятся на конце алкильного заместителя. Индивидуальные представители бициклических нефтяных кислот в нефтях пока не идентифицированы.

Трициклические кислоты по концентрации в калифорнийской нефти занимают второе место после бициклических. В повышенных количествах среди них присутствуют производные пергидрофенантрена с четырьмя-пятью метиль-

ными и одним алкильным заместителем $C_2 - C_5$, на конце которого расположена группа $-COOH$ [2, 7, 15].

Из тетрациклических кислот идентифицирован ряд стероидных соединений. Идентифицированы, в частности, 5α - и 5β -прегнан 20ξ -карбоновые (C_{22}), а также 5α - и 5β -холановые (C_{24}) кислоты [2, 7, 27, 35, 36, 43]. В каждой паре 5α - и 5β -изомеров, характеризующихся, соответственно, транс- и цис-сочленением колец A и B , транс- (α)-формы термодинамически значительно устойчивее, чем цис- (β)-формы, и содержатся в нефти в относительно большем количестве.

Пентациклические (гопановые) кислоты в нефтях являются важными маркерами процессов превращения РОВ в недрах [6, 38] или миграции нефти [39, 40]. Stereoизомерный состав гопановых кислот отражает степень преобразования органического вещества в недрах: стерео-изомеры (17α , 21β) характерны только для геосферы, а изомеры 17α , 21β и 17β , 21β – как для геосферы, так и для живых организмов [6, 38]. В противоположность гопановым УВ, для которых 17α , 21β -конфигурация термодинамически более стабильна, в случае гопановых кислот 17β , 21α -изомеры по термодинамической стабильности сходны с 17α , 21β -изомерами [41]. Сравнительный анализ [42] выявил несколько большую устойчивость пентациклических УВ к процессам деградации по сравнению с гопановыми кислотами. Поэтому последние могут быть более чувствительными индикаторами гипергенеза нефтей.

Сообщалось об обнаружении в нефтях множества ароматических кислот от простейшей (бензойной) до сложных соединений с молекулярными массами до 1400 у. е. [16, 28].

В концентрате, выделенном из битуминозного сланца, найдены алкилзамещенные бензойная, нафтойная, индан- и/или тетралинкарбоновые кислоты, а также 4-(диметилфенил)-пентан-2-карбоновая кислота [44].

В калифорнийской нефти найдены более 30 гомологических рядов кислот, молекулы которых содержали сконденсированные между собой нафтеновые, ароматические кольца и гетероциклы в различных сочетаниях [2, 7, 45, 46]. В этих молекулах обнаружены ароматические ядра тех же структурных типов, которые распространены среди нефтяных УВ и ГАС. Общее число нафтеновых и ароматических колец в этих кислотах, за единственным исключением, не превышало пяти. Выявлены соединения с группой $-COOH$, присоединенной как к ароматическому ядру (т. е. собственно ароматические кислоты), так и к насыщенной части молекул (аренонафтеновые кислоты).

При совместном рассмотрении данных масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР вскрыты некоторые структурные характеристики моно- и диароматических кислот нефти [2, 15]. Найдено, что в окта-гидрофенантренкарбоновых

кислотах бензольные кольца размещаются на краю трициклической системы, а группа $-COOH$ присоединена к нафтеновому или ароматическому циклу.

В очень небольших количествах в нефтях присутствуют двухосновные карбоновые кислоты и их производные. В калифорнийских и тexasской нефтях идентифицированы диметилмалеиновая кислота, ее ангидрид, 1, 2, 2-триметилциклопентан-1, 3-дикарбоновая кислота и моноэфир янтарной кислоты [2]. Более широкий набор дикарбоновых кислот найден в составе РОВ пород. В эоценовом сланце Грин Ривер (Колорадо, США) идентифицированы дикарбоновые кислоты $HOOC - (CH_2)_n - COOH$, где $n = 10-30$ [47], гомологические соединения типов $HOOC - CH(CH_3) - (CH_2)_n - COOH$ [48] и алифатические α , $\omega - C_{12} - C_{18}$ - дикарбоновые кислоты изопреноидного строения [25]. В аляскинском тасманите наряду с алифатическими обнаружены и ароматические дикарбоновые кислоты [27].

В сланце Грин Ривер найдены также кетокислоты общего состава $CH_3 - CO - (CH_2)_n - COOH$ с $n = 8-11$ [51].

Из ненасыщенных кислот, кроме диметилмалеиновой кислоты, в нефтях Аквитанского бассейна (Франция) [2] и Западной Сибири [52, 53] в количестве до 0,001 мас. % обнаружены олеиновая, пальмитоолеиновая и дегидроабетиновая кислоты. Непредельные кислоты состава $C_{16:1}$ и $C_{18:1}$ идентифицированы и в сланце Грин Ривер [54]. Эти данные противоречат представлениям о ненасыщенных кислотах как о соединениях, быстро деградирующих на ранней стадии диагенеза нефти.

Нефтяные фенолы до сих пор изучены гораздо слабее кислот несмотря на то, что по содержанию во многих нефтях первые отнюдь не уступают вторым.

Хроматографическими методами в нефтях идентифицированы собственно фенол, все крезолы, ксиленолы, 2, 3, 5-, 2, 3, 6-, 2, 4, 5- и 2, 4, 6-триметилфенолы [55-58].

В нефтях Западной Сибири концентрации этих соединений нарастают в ряду $C_6 < C_7 < C_8 < C_9$. Среди крезолов в этих нефтях преобладали орто- или, реже, мета-изомеры. Из ксиленолов в наибольших количествах найдены 2, 4-, в несколько меньших - 2, 5-диметилзамещенные; следующими по распространенности обычно являлись 2, 6- или 3, 5-изомеры. Иное распределение ксиленолов: 2, 6- > 2, 5- >> 2, 3- > 3, 4- найдено в керосиновом дистилляте нефти в работе [57].

Одним из наиболее распространенных фенолов C_9 в западносибирских нефтях оказался 2, 4, 6-триметилфенол [56]. Объяснений этому наблюдению не дано, но важность его несомненна, ибо такие соединения со стерически экранированными группами OH - эффективные ингибиторы радикально-цепных реакций, в том числе и протекающих при катагенных превращениях компонентов

нефтей в недрах. Авторы [59, 60] установили присутствие фенола, метил-, этил-, диметил-, триметил-, изопропил- и шести изомерных метилизопропилфенолов, в числе последних – тимола и карвакрола (5-изопропил-2-метилфенола) в 6 различных нефтях. Установлено, что в высококипящих фракциях нефтей присутствуют фенолы, содержащие в молекулах до 6 сконденсированных ароматических и нафтеновых колец [61, 62].

Изучая гетеросоединения высококипящих фракций нефти Уилмингтон (Калифорния), Л. Снайдер и сотрудники нашли, что одним из основных классов КОС в этой нефти являются фенолы $C_nH_{2n-z}O$, где $z = 6-28$ [63–65]. Исходя из ИК-спектральных данных, был сделан вывод о том, что среди фенолов в этой нефти распространены о-арилфенолы, а среди диароматических преобладают о-фенилфенолы или о-гидроксифенилметаны, в том числе с группами *ОН*, образующими водородную связь с соседним циклом, тогда как изобарных этим соединениям алкилнафтолов в нефти крайне мало или вовсе нет [66]. Позднее Дж. Маккей и сотрудники, исследуя кислые компоненты тяжелых фракций разных нефтей, в том числе и той же уилмингтонской, подтвердили наличие гидроксисоединений с внутримолекулярной водородной связью и указали, что эти соединения должны являться скорее о-фенилфенолами [67].

В западно-сибирских нефтях найдены двух- и трехатомные фенолы содержащие, по выводам авторов [68], по 2 или 3 фенольных фрагмента, не сконденсированных между собой, а разделенных метиленовыми группами. Поглощение при 3540 см^{-1} в ИК спектрах этих веществ указывало, что часть групп *ОН* участвует в образовании внутримолекулярных водородных связей. Однако авторы этой работы сомневаются в нативности обнаруженных ими соединений.

Кетоны являются одним из представительных классов нейтральных кислородорганических соединений. Сведений об их содержании и строении еще меньше, чем для фенолов. Спектральные исследования более тысяч образцов нефтей Западной Сибири [69], залегающих на разных глубинах, показали, что количество соединений с кетонным карбонилем близко к содержанию соединений с кислотным карбонилем, а в некоторых случаях превышают последнее. В РОВ из сланца, найденного в штате Колорадо (США) обнаружены алифатические кетоны с нормальной цепью $C_{13} - C_{16}$, среди которых преобладали 2-алканоны [70]. Содержание кетонов (совместно с нитрилами) в изученной фракции составило 2 %. Австралийские нефти месторождения Рандл содержат только 2-алканоны в количестве 8,8–10,2 % с шириной ряда $C_6 - C_{32}$ и двумя максимумами на C_{18} и C_{28} [71, 72]. Нефть этого же региона (месторождение Кондор) содержит 4 % двух рядов 2-алканонов $C_8 - C_{30}$ с максимумами на C_{19} и C_{29} . По мнению авторов этой работы [73], максимум на C_{29} предполагает значительный

вклад терригенного материала в осадочные отложения. Соотношение четных и нечетных кетонов, по мнению авторов, может свидетельствовать об их предшественниках – β -кетокислотах, декарбоксилирование которых приводит к 2-алканонам. Хотя кето-кислоты в нефти и обнаружены [74], экстракты пород не содержат 2-алканонов или β -кетокислот. Это показывает, что β -кетогруппы связаны с керогеном в виде β -кетозэфиров. Термолиз керогена или сланца позволяет получить 2-алканолы [75, 76]. Другой, менее представительный ряд, обнаруженный в нефти Кондор [73] – 3-алканоны $C_6 - C_{14}$ с максимумом на C_8 . Этот ряд кетонов был также обнаружен в сланце Грин Ривер [77]. В отличие от 2-алканонов, 3-алканоны имеют унимодальный профиль и низкие молекулярные массы.

Изопреноидные кетоны $C_{13}H_{25}O$ и $C_{19}H_{36}O$ выделены и идентифицированы в сланцевых породах [78,79].

Циклоалкилкетоны обнаружены в нефти Уилмингтон [80], стероидные кетоны – в озерных осадках [81].

Ароматические кетоны чаще идентифицируются во фракциях ароматических УВ, получаемых при адсорбционном разделении нефти. Идентифицированы флуореноны, бензфлуореноны, дибензфлуореноны, содержащие от 1 до 7 алкильных заместителей [82–86].

Сложные эфиры, лактоны. Доказано присутствие сложных эфиров в нефтяных маслах [87] и сырых нефтях [88]. Сложные эфиры, как правило, выделяют после экстракции свободных кислот и омыления остатка щелочью. Кислотные фрагменты эфиров, выделенные по этой методике из самотлорской нефти содержали наряду с *n*-алкановыми кислотами $C_{11} - C_{23}$, непределенную олеиновую кислоту [53]. В составе свободных кислот той же нефти обнаружены *n*-алкановые кислоты $C_9 - C_{23}$ и, в значительной концентрации – дегидроабиетиновая кислота [53].

Лактоны были обнаружены в сланцах и идентифицированы как алифатические γ - и δ -лактоны, а также бициклические γ -лактоны [78, 89].

Индивидуальные спирты до настоящего времени в нефтях не идентифицированы. Однако есть сведения об их присутствии в осадках [90, 91] и бензиновых фракциях нефти [92].

Амиды, лактамы. В битуминозных породах Австралии обнаружены 2 гомологических ряда амидов: линейных алкиламидов и 2-метилалкиламидов с длиной цепи от C_9 до C_{28} [71], а в нефти Калифорнии – 2-хинолоны и лактамы [93, 94].

Гетероциклические КСС. Производные фурана идентифицируются, в основном, во фракциях ароматических УВ [95, 96]. Дибензфураны, выделенные

из фракции 275–305 °С, имели один метильный заместитель в положении 1-, 2-, 3- или 4-, либо два метильных заместителя в положениях 2, 4- [95].

Из изложенного следует, что достаточно детально (на молекулярном уровне) изучены низкомолекулярные кислоты и фенолы, содержащиеся, как правило, в низко- и среднекипящих фракциях нефтей. Практически нет информации о химической природе нейтральных КСС нефтей и нефтяных фракций. Поэтому без углубленного изучения композиционных и структурных особенностей КСС широкого круга нефтей трудно рассчитывать на успех при изучении их поведения в условиях недр, в процессах добычи, транспортировки и переработки нефти.

1.2. Методы выделения кислородсодержащих соединений из нефти и нефтепродуктов

Кислоты и фенолы. Методы выделения кислых компонентов нефти (кислот и фенолов) основаны на взаимодействии карбоксильной или феноксильной групп с каким-либо реагентом и по методическому исполнению их можно разделить на экстракционные, ионообменные и адсорбционные. Классическим и традиционным методом извлечения кислых компонентов нефти является экстракция водными или спиртовыми растворами щелочей при комнатной температуре или нагревании [37, 97 и др.]. Чаще всего его применяют для извлечения кислых соединений из низко- и среднекипящих дистиллятов [98–100], значительно реже – для экстракции кислот и фенолов из сырых нефтей [62, 101] вследствие образования стойких эмульсий из-за сорбции солей высокомолекулярных кислот на границе раздела фаз. Поскольку метод базируется на реакции нейтрализации и в значительной степени зависит от кислотно-основного равновесия системы, положительный эффект достигается только для сильных кислот. Степень извлечения слабых кислот и фенолов достигает 10–20 % при экстракции водной щелочью и 90 % при многократной экстракции спиртовой щелочью; при этом общее количество выделенных кислот на 40–50 % превышает их количество в исходной нефти [62]. Менее распространены методы извлечения кислых компонентов экстракцией диметилформамидом [102], водным раствором фосфорнокислого натрия [103], серной кислотой [104], пиперидином [105], аммиаком [106], кислотами Льюиса [107]. В присутствии серной кислоты карбоновые кислоты протонируются по атому кислорода с образованием бисульфатов оксония, растворимых в разбавленной серной кислоте [104]. Взаимодействие кислых компонентов нефти с кислотами Льюиса, например, с тетрахлоридом титана, приводит к образованию карбоксилатов или фенолятов титана, хорошо растворимых в углеводородных средах; другие гетероатомные соединения при этом переходят в гетерогенную фазу. После отделения осадка карбок-

силаты отделяют, добавляя к раствору сильный лиганд (триэтиламин), образуя с ними молекулярные комплексы, нерастворимые в углеводородной фазе. Несмотря на простоту методических приемов, получаемые результаты характеризуются низкой воспроизводимостью из-за зависимости процесса от температуры, концентрации комплексообразователя и продолжительности процесса.

Значительно расширить диапазон извлекаемых соединений как по кислотности, так и по молекулярным массам, позволяет ионообменная хроматография на макропористых ионитах, которые, наряду с микропорами, содержат поры диаметром 10–100 нм, что соответствует диаметрам молекул с молекулярными массами 200–2000 у. е. Макропористые иониты обладают улучшенными кинетическими и механическими свойствами и повышенной химической стойкостью. На примере модельной смеси подобраны условия выделения кислот и фенолов на смоченных органическими растворителями анионитах [108]. Исследования [109] показали, что анионитами можно извлекать из модельной смеси до 96 % алкилфенолов и 99 % нафтеновых кислот. Метод ионообменной хроматографии использован для выделения кислых компонентов из высококипящих нефтяных дистиллятов и остатков [110, 111]. Тем не менее, этот метод не нашел широкого применения из-за длительности подготовки смолы к работе, возможного загрязнения выделенных образцов продуктами деструкции смол, выделения, наряду с кислыми компонентами, значительных количеств азотсодержащих соединений.

Анионообменная хроматография основана на связывании кислых компонентов нефти основными группами на поверхности полимерной матрицы и последующей их десорбции полярными элюентами. Кислоты связываются вследствие хемосорбции и на твердой поверхности оксида алюминия, приобретающей основные свойства после сухого выщелачивания [112]. Помимо кислот, на поверхности сорбируются смолы, асфальтены, некоторые иные компоненты масел и минеральные вещества. Выделение кислот в этом случае сопряжено с трудностями их десорбции с поверхности вследствие образования стойких эмульсий. Хемосорбция кислот на оксиде алюминия осуществляется нагреванием образца с адсорбентом с последующим отмыванием нейтральных масел петролейным эфиром и полярных веществ – ацетоном. Растворение оксида алюминия в соляной кислоте приводит к высвобождению кислот в свободном виде [113]. Метод позволяет получать достаточно чистые образцы кислот, однако вопрос об их нативности остается открытым.

Особого внимания заслуживает метод выделения кислых компонентов из нефти при помощи адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном гидроксидом калия [114]. При обработке силикагеля щелочью на его поверхности образуются силикаты калия – соли сильного основания и слабой

кислоты, обладающие основными свойствами. Ряд исследователей использовали для выделения кислых соединений из нефтяных дистиллятов природные минералы и катализаторы, содержащие соли кремниевой и алюминиевой кислот, глины [115], известкованные опоки [116], алюмосиликатный катализатор [117]. Невысокая емкость и невоспроизводимость результатов препятствуют широкому применению таких сорбентов.

Обработка силикагеля спиртовым раствором щелочи в контролируемых условиях резко повышает его активность по отношению к кислым компонентам и снижает – к соединениям основного характера и углеводородам. Сорбированные нефтяные карбоновые кислоты и фенолы в процессе хроматографирования вытесняются более сильной кислотой (муравьиной, уксусной), растворенной в полярном растворителе. Метод использован для выделения кислых компонентов из остаточных нефтепродуктов [118]. Его применение с целью очистки кислот, экстрагированных из нефти, позволило получить концентраты, пригодные к анализу масс-спектральным методом [119]. На силикагеле, обработанном щелочью, можно выделять кислые соединения при соотношениях нефть/сорбент в 5–8 раз меньшем, чем по стандартной методике [120, 121].

Отметим, что на поверхности модифицированного щелочью силикагеля исключено присутствие свободной щелочи наряду с силикатом калия. Это может способствовать протеканию реакций гидролиза сложных эфиров и окислительного сочетания фенолов [122]. Щелочные сорбенты требуют тщательного подбора элюентов, так как некоторые из последних, в частности, галогенметановые растворители (хлороформ и др.), реагируют со щелочами, образуя весьма реакционно-способные промежуточные частицы – карбены [123].

Кетоны. Выделение кетонов основано или на химических реакциях карбонильной группы, или на ее полярных свойствах. По первому пути для выделения карбонильных соединений из нефтей используется реактив Жирара-Т (ацетилгидразид хлористого аммония) [72, 124], который образует с кетонами производные, легко растворимые в воде. Описано также использование бисульфита натрия [125] или замещенного гидразида, адсорбированных на полимерной матрице [76].

По второму пути из нефти или нефтяной фракции последовательной экстракцией щелочью и кислотой удаляются полярные кислые и основные соединения, затем из нейтральной части адсорбцией на силикагеле или смешанном сорбенте силикагель – окись алюминия [70, 71, 82, 83] выделяют ряд фракций; кетоны концентрируются в одной из полярных фракций.

Сложные эфиры и лактоны выделяют, как правило, после экстракции свободных кислот, омыления остатка щелочью и повторного извлечения вторично образовавшихся кислых продуктов [89] выше описанными методами.

Спирты выделяют из сложных смесей хроматографическими методами [90], а из топливных фракций – этерификацией спиртов борной кислотой и последующим отгоном не проэтерифицировавшихся соединений [126].

Другие классы кислородорганических соединений концентрируют, в основном, адсорбционными методами [95, 96].

Изложенные результаты свидетельствуют об отсутствии достаточно простых и надежных способов, обеспечивающих селективное и полное извлечение КОС из нативных нефтей.

1.3. Методы функционального анализа кислородсодержащих соединений нефти

Концентрационные соотношения КСС функциональных групп могут дать информацию о генезисе, миграции, аккумуляции нефти и ее преобразованиях в залежах. Особенно важно определение функционального состава высококипящих нефтяных фракций и остатков, так как препаративное выделение и разделение групп соединений из таких объектов затруднено вследствие больших размеров молекул, их полифункциональности, межмолекулярных взаимодействий, обуславливающих высокую склонность к ассоциации, и других факторов. Поэтому качественное и количественное определение функциональных групп КСС является одним из перспективных методов изучения состава как самих нефтей, так и их высококипящих фракций и остатков.

При определении функционального состава нефтяных КСС широко применяется ИК-спектроскопия из-за наличия характеристических полос поглощения с максимумами в диапазонах 3610–3640 и 3520–3560 cm^{-1} (валентные колебания связей $-O-H$ в фенолах и кислотах соответственно), а также 1650–1740 cm^{-1} (валентные колебания связей $C=O$ в кислотах, кетонах, сложных эфирах, лактонах, ангидридах и амидах кислот) [87, 88, 134]. Показано [127], что с привлечением специфических химических реакций по полосам поглощения карбонильных групп можно идентифицировать различные классы соединений. Так, обработка карбоновых кислот бикарбонатом натрия приводит к образованию карбоксилат-анионов, для которых характерно поглощение в области 1580–1610 cm^{-1} . Обработка образца гидроксидом натрия при нагревании вызывает омыление сложных эфиров, лактонов, ангидридов и образование из них карбоксилатов. В результате в области 1650–1740 cm^{-1} сохраняется только поглощение кетонов. Пользуясь групповыми интегральными коэффициентами поглощения (для карбоновых кислот – 1240, для сложных эфиров – 1150, для кетонов – 720 л/моль·см [124]), можно определить концентрацию соединений каждого типа. С помощью ИК-спектроскопии в высококипящих нефтяных дистил-

лятах [67] обнаружены и количественно определены карбоновые кислоты, фенолы, амиды, 2-хинолоны. Отмечено, что точность анализа значительно снижается из-за межмолекулярной ассоциации компонентов, приводящей к уменьшению интенсивности поглощения функциональных групп и занижению результатов. Повышение точности достигается разбавлением растворов и использованием в качестве растворителей тетрагидрофурана или дихлорметана. Однако более значительные ошибки возникают из-за неверной оценки молекулярных масс определяемых соединений и наличия в молекулах более одного гетероатома. В данном случае более корректным было определение коэффициента экстинкции функциональной группы после препаративного выделения соединений, содержащих эту группу. Так, коэффициент экстинкции *COOH*-группы кислот, выделенных из природного битума Западного Казахстана составил 780 л/моль·см [135], из западносибирских нефтей – 796 л/моль·см [136]; оба эти значения существенно меньше величин, приведенных в работе [128].

Спектроскопия ЯМР – эффективное средство исследования органических соединений. Однако при исследовании нефтяных КСС этим методом возникают затруднения, так как сигналы протонов, смежных с функциональной группой КСС, перекрываются сигналами протонов углеводородного остова молекулы и не идентифицируются. Использование в практике лантаноидных сдвигающих реагентов позволяет определить окружение сложноэфирных, кислотных групп [129] и рассчитать углеводородные фрагменты, соседствующие с ними. Подвижные протоны карбоновых кислот и фенолов в ПМР-спектре обнаружить можно, но они не имеют фиксированного сдвига; величина последнего зависит от концентрации и температуры. Разработан ряд методик, основанных на модификации карбоксильных или феноксильных групп с целью получения характеристических спектров. Так, нейтрализация кислот гидроксидом тетраметиламмония позволяет заменить один протон кислоты на 12 протонов тетраметиламмонийной группы, дающих узкий сигнал в спектре ПМР [130]. Для анализа спиртов и фенолов предложен метод силилирования образца с заменой подвижного протона на триметилсилильную группу. Показано, что производные спиртов и пространственно экранированных фенолов характеризуются сдвигом для протонов этой группы 0–0,2 м. д., а орто-незамещенных фенолов – 0,18–0,40 м. д. [131].

Основные методики функционального анализа нефтяных КОС, используемые в настоящее время, базируются главным образом на химической модификации функциональных групп с последующим потенциометрическим или спектрофотометрическим окончанием [132, 133]. Эти методики характеризуются длительностью аналитических процедур, низкой воспроизводимостью и чувствительностью. Поэтому для получения точной и оперативной информации о

функциональном составе КОС нефтей и нефтепродуктов необходимы разработка и совершенствование методик с привлечением методов функционального анализа, как известных в органической химии, так и созданных в последнее время.

1.4. Методы группового и индивидуального анализа кислородсодержащих соединений нефти

Наиболее распространенными методами исследования состава нефтяных КОС являются масс-спектрометрия и газовая хроматография, либо их сочетание. При масс-спектрометрическом анализе КСС распадаются под действием электронного удара, образуя характеристические ионизированные фрагменты, молекулярные ионы M^+ и ионы с массой, на единицу меньшей массы молекулярных ионов (M^+-1). Кислые КСС чаще всего анализируют после предварительной модификации, заключающейся в их переводе в соответствующие углеводороды [137] или сложные эфиры [138–140]. В качестве алкилирующих агентов используют спирты [141–143], диазометан [144–146], диметилацетальдегид [147]. Наряду с метилированием нефтяных кислот и фенолов в хромато- и масс-спектрометрических исследованиях используют перевод соединений в силильные производные с помощью обработки гексаметилдисилазаном, триметилхлорсиланом, бис (триметилсилил) ацетамидом [148–152]. Недостатком этого способа модификации является то, что силильные производные легко гидролизуются влагой воздуха. Избежать этого можно, проводя реакции непосредственно в испарителе хроматографа [153]. При масс-спектрометрическом исследовании кислот или фенолов в качестве аналитических характеристик для определения группового состава и молекулярно-массового распределения используют суммарные относительные интенсивности пиков ионов M^+ и $[M - CH_3]^+$, которые достаточно высоки, образуют четко разграниченные группы в гомологических рядах и позволяют различить соединения с разными степенями водородной ненасыщенности (z).

С помощью перевода кислот [137, 155, 156] или фенолов [157, 158] в углеводороды становится возможным использовать для анализа КСС массив данных по наиболее изученным нефтяным компонентам [159] и определять строение углеродных скелетов исходных соединений. Однако такая процедура трудоемка, что мешает ее широкому применению в массовых исследованиях нефтяных КСС.

Методы интегрального структурно-группового анализа (ИСА) [160–162] для расчета параметров «средней молекулы» на основе данных спектрометрии ЯМР 1H и ^{13}C , элементного и функционального анализа и сведений о молеку-

лярных массах позволяют рассчитать усредненные структурные характеристики веществ нефтяных и могут быть применены для определения параметров «средних молекул» высокомолекулярных КСС, хроматографический или масс-спектрометрический анализ которых затруднен.

1.5. Поверхностно-активные свойства компонентов нефти на границе раздела фаз нефть – вода

Величина поверхностного натяжения (σ) на границе нефть – вода определяет степень дисперсности фаз, количество воды в нефти, прочность эмульсии, условия адгезии воды и нефти к твердым частицам в пористой среде в процессе вытеснения нефти водой или воды нефтью и многие другие явления [163]. Для решения практических задач немаловажное значение имеет исследование влияния отдельных нефтяных компонентов на межфазное натяжение на границе нефть – вода.

Широкое изменение величин σ нефтей на границе с водными растворами кислот и щелочей обусловлено суммарным воздействием полярных кислород-, азот- и серосодержащих компонентов [163–170]. В литературе их объединяют термином «внутренние поверхностно-активные вещества (ПАВ) нефти», почти не расшифровывая их химический состав и строение. Соответственно их поведению на границе раздела фаз нефтяные ПАВ можно подразделять на неионогенные, катионо- и анионоактивные. Среди анионоактивных ПАВ нефти наиболее известны и, вероятно, имеют наибольшее значение нефтяные кислоты. С их присутствием в нефти связывают снижение поверхностного натяжения и эффективность нефтевытеснения при щелочном воздействии на пласт [171–179].

Коэффициент вытеснения нефти при щелочном заводнении увеличивается на 9–10 % при концентрации щелочи 0,15 %; при увеличении концентрации щелочи коэффициент вытеснения практически не меняется [173, 174]. Это обусловлено, как правило, невысоким содержанием кислых соединений в нефти. При фильтрации раствора щелочи проницаемость коллекторов вначале растет, а затем начинает снижаться [171], видимо вследствие образования силикатов щелочных металлов.

Прямой связи между содержанием кислот в нефти и величиной σ нет. Показано [166, 180, 181], что величина σ обусловлена содержанием и молекулярной массой нефтяных кислот, с одной стороны, и молекулярной массой углеводородной части нефти, служащей растворителем ПАВ, с другой. Действие этих двух факторов противоположно: увеличение содержания и средней молекулярной массы кислот в нефтях приводит к снижению, а рост молекулярной массы углеводородной части – к повышению величины σ .

Другими важными анионоактивными ПАВ нефтей являются фенолы, сведения о поверхностно-активных свойствах, которых противоречивы. По данным [182], фенолы вообще являются поверхностно-инактивными компонентами нефтей. Исследования [183] показали, что концентрат фенолов, выделенный из нефти, поверхностной активностью не обладает и при добавлении к концентрату кислот снижает поверхностную активность последнего. На примере концентратов с различными содержаниями кислот и фенолов, выделенных из западно-сибирских нефтей показано, что фенолы вносят аддитивный вклад в их суммарную поверхностную активность при pH 7; этот вклад весьма мал при pH 10 и совершенно не существует при pH 12 [177, 183]. Таким образом, кооперативное действие кислот и фенолов на межфазное натяжение зависит от pH среды.

Некоторой анионной активностью обладают также карбазолы, порфирины, амиды, однако их активность и содержание в нефтях невелики и влияние на поверхностные свойства нефти существенно меньше влияния кислот и фенолов [184, 185, 170, 186].

К катионоактивным соединениям нефтей относятся азотистые основания, понижающие величину σ в области pH < 7. Количественное определение азотистых оснований, как внутренних ПАВ нефти, позволяет прогнозировать увеличение нефтеотдачи при закачке кислот в пласты, содержащие нефти с повышенными концентрациями этих соединений. Так, кислотное вытеснение нефти позволило увеличить нефтеотдачу в модельных экспериментах на 20 % [187, 188]. Столь высокий прирост коэффициента нефтеотдачи обусловлен, видимо, не только действием азотистых оснований, но и растворением части породы.

При использовании синтетических ПАВ в процессах третичной добычи нефти [189–192] необходимо учитывать их взаимодействие с «внутренними ПАВ» нефти для более целенаправленного выбора условий нефтевытеснения. Оценка активности водных растворов некоторых синтетических ПАВ на границе с нефтью показала их эффективность, увеличивающуюся в ряду анионоактивные – катионоактивные – неионогенные ПАВ [193]. Тем не менее, суммарное изменение величины σ при взаимодействиях ПАВ различной природы не является аддитивной величиной [194] вследствие их ассоциации и образования совершенно новых форм ПАВ. На границе водного раствора ПАВ с нефтью часто наблюдаются кратковременные спады величин σ вследствие диффузии нефтяных ПАВ к поверхности раздела фаз с образованием смешанного слоя, ответственного за низкое σ ; последующее растворение ПАВ нефти в водном растворе синтетического ПАВ приводит к увеличению σ на несколько порядков [195]. Наряду с сильными взаимодействиями природных и синтетических ПАВ, на величину σ влияет также групповой состав углеводородов нефти [196].

Особо важно учитывать влияние «внутренних ПАВ» нефти при разработке технологий добычи остаточных нефтей [197, 198], так как остаточная нефть, по данным [199–202], более чем наполовину состоит из высокополярных соединений.

1.6. Адсорбируемость компонентов нефти на границе жидкость – твердое тело

Исследования адсорбционных процессов на границе раздела фаз нефть – порода ведутся в трех основных направлениях:

- изучение статической или динамической адсорбции синтетических модельных соединений и отдельных нефтяных компонентов;
- лабораторное моделирование процессов миграции (изучение изменений состава нефти при фильтрации сквозь породу);
- изучение адсорбции компонентов нефти в природных условиях (в миграционных процессах).

Многие авторы показывали, что при миграции меняются физико-химические свойства нефтей [203], концентрации и состав содержащихся в них порфиринов, смол, асфальтенов [204], ароматических углеводородов (АУВ) [205], азааренов [206], карбоновых кислот [40].

В. А. Чахмачев [207] обобщил результаты, полученные разными исследователями при изучении процессов миграции нефтей сквозь породы различных типов. Он показал, что уменьшение содержания асфальтенов, смол, сернистых соединений, ванадия и никеля в нефтях провинции Альберта (Канада) вызвано хроматографическим фракционированием нефти при ее фильтрации сквозь карбонатные породы. Содержание гетеросоединений в этих нефтях явно зависит от протяженности пути миграции углеводородных систем. При миграции нефти сквозь породы различного минералогического состава, кроме того, закономерно меняется углеводородный состав нефтей (см., например, [208]).

По уменьшению плотности, смолистости нефтей ряда месторождений, содержания в них парафинов, ванадия, никеля и железа, а также по возрастанию концентрации в них низкомолекулярных УВ выделен так называемый фильтрационный тип нефтей [209], претерпевших дальнюю миграцию. Закономерно, что по пути следования нефтей при миграции из них удаляются в первую очередь полярные смолисто-асфальтовые компоненты, обогащенные гетероатомами.

Однако при изучении адсорбции нефтяных компонентов в процессах миграции не удается расчленить вклады пород разных типов в общие изменения состава нефти. Такие вклады можно установить путем лабораторного моделирования этих процессов.

Методической основой подобных экспериментов является фильтрация нефти сквозь породы различного вещественного состава. Предварительно определяют состав исходной нефти, и в ходе эксперимента следят за изменением выхода и состава фильтратов.

При изучении фильтрации нефти сквозь глинистые породы было показано [210], что при этом идет дифференциация компонентов, обусловленная главным образом адсорбционно-хроматографическим фракционированием. Это подтверждается характерным распределением компонентов между сорбированной и фильтрованной частями одной и той же нефти. УВ, как неполярная часть нефти, адсорбируются в меньшей степени, чем смолистые компоненты, и первыми поступают в фильтраты. Доля парафино-нафтеновых УВ в составе фильтратов возрастает, а доля ароматических падает, в то время как в сорбированной на породе части нефти доли смол и ароматических УВ повышаются [211]. Кроме того, снижается содержание нафтеновых и ароматических колец в средних молекулах УВ фильтрованных нефтей по сравнению с УВ сорбированной и исходной нефтей.

В экспериментах, выполненных П. С. Маковецким [212], фильтрация нефтей сквозь образцы природных глин и глинистых алевролитов сопровождалась удерживанием породами до 75 % смол и 86 % асфальтенов. В результате этих процессов из нефтей удалялись почти все порфириновые комплексы.

Песчаные породы, использованные в экспериментах [210], различались между собой по гранулометрическим характеристикам, минералогическому составу кластического материала, вещественному составу цемента, типу цементации, а, следовательно, и по физическим свойствам (пористости, проницаемости). При фильтрации сквозь кварцевые пески, содержащие не более 5–8 % глинистой фракции, заметного разделения компонентов нефти и сорбции наиболее полярных, смолисто-асфальтеновых веществ не происходило, и фильтраты по составу мало отличались от исходной нефти. Наблюдалась лишь слабая тенденция к снижению концентрации смол и асфальтенов. Не замечено и отчетливых изменений в составе УВ.

Принципиально иная картина была получена при миграции нефти сквозь песчаники с глинистым цементом: в фильтратах оставалось меньше смол, асфальтенов и ароматических УВ, чем их содержалось в исходной нефти.

Таким образом, состав нефтей, профильтрованных через песчаники с глинистым цементом, меняется в том же направлении (хотя и не столь значительно), что и состав нефтей, профильтрованных сквозь глинистые породы: нефти становятся более легкими, обедняются смолами и ароматическими УВ.

Изменения состава смол, содержащихся в нефтях, претерпевших фильтрацию, может представлять большой интерес уже потому, что состав этих ве-

ществ зависит одновременно и от общей геохимической обстановки, и от размеров пустот, по которым идет фильтрация, и от поверхностных свойств минеральных компонентов породы. В ходе экспериментов по фильтрации нефти месторождения «Кенкияк» авторы работы [210] установили, что в этом процессе наиболее значительно снижается содержание бензольных смол (табл. 1.1). При фильтрации через алевролиты оно снизилось почти втрое.

Таблица 1.1

Изменения содержания смолисто-асфальтовых соединений нефти месторождения «Кенкияк» при ее фильтрации сквозь различные породы (по данным [210])

Образец	Содержание, масс. %			
	асфальтовых	спирто-бензольных смол	бензольных смол	Сумма смол
Исходная нефть	0,2	1,8	4,5	6,3
Нефть, фильтрованная сквозь:				
алевролит	–	1,1	1,8	2,9
песчаник	0,1	1,1	3,2	4,3

Содержание спирто-бензольных смол при фильтрации нефти сквозь разные породы менялось неодинаково, причем при прохождении нефти через алевролиты и песчаники оно тоже несколько снижалось. Понятно, что и суммарное содержание смол в нефти в процессе ее фильтрации всегда падало.

После фильтрации сквозь алевролиты и песчаники заметно уменьшалось содержание гетероатомов в составе содержащихся в нефти бензольных смол. Сильнее всего удерживались на этих породах КОС.

Учитывая уменьшение средних молекулярных масс смол в фильтрованных нефтях, можно предполагать, что при этом снижалась степень ассоциации их молекул по сравнению со смолами исходной нефти. В бензольных смолах нефтей, фильтрованных сквозь алевролиты, уменьшалось количество нафтеновых, а в спирто-бензольных смолах – ароматических структур и повышались доли атомов углерода в парафиновых цепях. Аналогичные изменения состава бензольных смол наблюдались [210] и при фильтрации нефти сквозь песчаник. Таким образом, при фильтрации нефтей сквозь породы-коллекторы идет качественная дифференциация не только УВ, но и смолистых веществ. Из последних в профильтрованных нефтях концентрировались преимущественно смолы с наименее ароматичными молекулами. При этом в бензольных смолах фильтра-

тов преобладали ароматические, а в спирто-бензольных – нафthenовые структурные фрагменты.

Нефть, профильтрованная сквозь известняки [210], отличалась от исходной несколько меньшей плотностью и вязкостью, пониженным содержанием смолисто-асфальтовых компонентов и нафthenоароматических УВ, преобладанием УВ с малым числом колец в «средней» молекуле и с более длинными парафиновыми фрагментами.

Нефть, сорбированная карбонатными породами, отличалась от фильтрата и исходной нефти значительно большим содержанием асфальтенов, спирто-бензольных смол и ароматических УВ.

Обобщая результаты работы [210], следует заключить, что степень влияния природы породы на изменения состава фильтрующейся нефти снижается в ряду: органогенно-обломочные, обломочные, кристаллическизернистые; наибольшей адсорбционной способностью обладают глинисто-алевролитовые породы, которые адсорбируют в 3–4 раза больше нефти, чем, например, известняки.

Исследования в статических условиях показали, что адсорбция асфальтенов на различных порообразующих минералах протекает по-разному [213]: она минимальна на глинах и максимальна на известняках. Однако, общая величина адсорбции компонентов нефти с ростом заглинизированности все равно растет, вследствие значительно большей удельной поверхности глин по сравнению с известняком и кварцем (у глины в 170 раз больше, чем у кварца, и в 40 раз больше, чем у известняка). Адсорбция асфальтенов растет с увеличением их концентрации в нефти на породах любого минералогического состава, причем время установления адсорбционного равновесия асфальтены – порода растет с повышением вязкости нефти.

Результаты опытов по адсорбции асфальтенов в статических условиях недостаточно точно отражают реальные процессы, протекающие при перемещении нефти в пласте, поэтому те же авторы [213] разработали методику исследования адсорбции в динамических условиях. Но продолжительность экспериментов, проводимых в динамическом режиме, оказалась более высокой: для завершения адсорбции компонентов нефти в статических условиях достаточно 50 часов, а в динамических для этого требуется более 380 часов. Очевидно, что во втором случае поступление свежих порций нефти сопровождается замещением слабо адсорбированных веществ более активными компонентами фильтрующейся нефти.

В работе [213] отмечено, что на поверхностно-активные свойства нефти заметно влияют металлопорфириновые комплексы, но не рассмотрена возможная роль других гетеросоединений, содержание которых в нефти всегда гораздо выше.

Авторы работы [214] изучили нефтяные компоненты, сорбирующиеся на глинистых и кварцевых разностях битуминозных пород Канады и США. Сорбированные вещества характеризовали спектральными и пиролитическими методами. Органические соединения экстрагировали из частиц глины и кварца полярными растворителями и фракционировали с помощью адсорбционной хроматографии и анализировали с привлечением газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Было выяснено, что эти органические вещества являются полифункциональными кислородсодержащими соединениями.

Известно, что при адсорбции компонентов нефти порода гидрофобизуется, что затрудняет вытеснение нефти из пористой среды. В ряде случаев [215, 216] наблюдалось затухание фильтрации нефти вследствие адсорбции ее наиболее сорбирующихся компонентов, особенно асфальтенов. Выдвинуто предположение о том, что из нефти в первую очередь адсорбируются высокомолекулярные органические кислоты, которые в некоторой степени подавляют адсорбцию смол и асфальтенов. В отсутствие таких кислот асфальтены подавляют адсорбцию смол.

Изучена адсорбция асфальтенов нефти месторождения «Кюровдаг» на кварцевом песке и природном песке того же месторождения [217]. В ходе экспериментов определяли проницаемость пористой среды по керосину, после чего керосин замещали нефтью или керосино-бензольным раствором асфальтенов. По достижении равновесной адсорбции раствор асфальтенов или нефть вытесняли керосином до установления стабильной фильтрации, затем вновь измеряли керосино-проницаемость и определяли разность величин, полученных до и после фильтрации нефти или раствора асфальтенов. Асфальтены, адсорбированные на песках, экстрагировали спирто-бензольной смесью и определяли величину их адсорбции.

Результаты [217] (табл. 1.2) показали, что предельные величины адсорбции асфальтенов из нефти или их керосино-бензольного раствора на природном песке выше, чем на кварцевом. По-видимому, это связано с большей удельной поверхностью природных песков и наличием в них карбонатных и глинистых частиц. Величина адсорбции асфальтенов из нефти ниже, чем из керосино-бензольного раствора; по мнению авторов, это обусловлено тем, что адсорбция асфальтенов из нефти несколько подавляется содержащимися в ней нафтеновыми кислотами.

Результаты фильтрации нефти и керосино-бензольного раствора асфальтенов через природный и кварцевый пески (по данным [217])

Фильтруемая кость	Адсорбент	Проницаемость по керосину, Дарси		K^*/K^{**}	$A_{\text{асфальтенов}}$ мг/г
		K^*	K^{**}		
Нефть	Природный песок	9,48	6,79	1,39	0,433
	Кварцевый песок	10,00	6,94	1,12	0,123
Керосино- бензольный раствор асфальтенов	Природный песок	9,26	2,61	3,53	0,807
	Кварцевый песок	10,6	6,00	1,77	0,235

K^* – до фильтрации, K^{**} – после фильтрации.

В работе [218] рассмотрено влияние размера и состава частиц пород на адсорбцию асфальто-смолистых веществ нефти. В качестве твердой фазы использованы кварцевый и природные пески, которые перед опытами были проэкстрагированы спирто-бензольной смесью для удаления следов органических веществ с поверхности и разделены на фракции с размерами частиц от 0,4 до 0,005 мм. Величину адсорбции определяли фотоколориметрическим методом. Результаты показали, что количество асфальтенов, адсорбирующихся на поверхности песка, зависит от свойств нефти, из которой проводится адсорбция. Количество асфальтенов, адсорбирующихся из различных нефтей на поверхности кварца и природных песков, возрастало с уменьшением размеров зерен сорбента. Асфальтены адсорбировались всеми фракциями естественных пород намного лучше, чем аналогичными фракциями кварцевого песка.

Отметим, что результаты изучения адсорбции асфальтенов и других веществ непосредственно из нефти или из керосиновых растворов невозможно однозначно интерпретировать из-за сложности состава подвижной фазы.

В работе [219] в качестве подвижной фазы использовали толуол. Было показано, что адсорбция асфальтенов на поверхности большинства минералов из толуольных растворов следует изотерме Лэнгмюра с максимальной предельной адсорбцией 1–2 мг/м². Кроме того, были измерены краевые углы смачивания в системе минерал – вода – толуол. Было показано, что при низкой концентрации асфальтенов изменения этих краевых углов на поверхности минералов по сравнению с контактом с чистым толуолом меняются обратимо; при высокой концентрации асфальтенов поверхностные свойства минералов меняются необра-

тимо. Те же авторы в рамках исследования влияния полярных фракций нефти на поверхностные свойства минералов изучили адсорбцию асфальтенов и смол на кварце и полевоом шпате [220, 221]. Они установили, что асфальтены адсорбируются прочнее, чем смолы, причем оба продукта адсорбируются независимо друг от друга. Электрофоретическая подвижность смол и асфальтенов при их адсорбции на обоих минералах не меняется. Это указывает на то, что адсорбция этих нефтяных компонентов не затрагивает центры, обуславливающие поверхностный заряд минералов. Адсорбция смол и асфальтенов придает минералам частично гидрофобные свойства (кварцу в большей степени), причем этот эффект более заметен при адсорбции асфальтенов.

В работе [222] изучалась адсорбция асфальто-смолистых веществ на глинах. О доступности порового пространства глин судили по значениям их удельных поверхностей, определенных по адсорбции метанола и бензола из паровой фазы и толуола из раствора (табл. 1.3). Автор этой работы получил изотермы адсорбции нефтяных асфальтенов из бензольных растворов; эти изотермы удовлетворительно описывались уравнением Лэнгмюра. Эксперименты велись в статических условиях. Было найдено, что предельная адсорбция асфальтенов на майкопской и кембрийской глинах в 2,5–3,0 раза выше, чем на караганской глине. Этот результат объяснен следующим образом. Результаты измерения удельной поверхности караганской глины в наибольшей степени зависят от природы адсорбата: при определении по адсорбции метанола она составляет $60 \text{ м}^2/\text{г}$, а по адсорбции толуола – лишь $28 \text{ м}^2/\text{г}$. Это указывает, что значительная часть пор караганской глины имеет сравнительно малый диаметр; молекулы метанола в них проникают, но для молекул толуола они недоступны.

Таблица 1.3

Характеристика образцов глин (по данным [222])

Возраст пород	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$, определенная по адсорбции:		
	метанола из паровой фазы	бензола из паровой фазы	толуола из раствора
Караган	60	36	28
Майкоп	45	29	28
Кембрий	25	21	19

Показано также, что нефтяные асфальтены адсорбируются сильнее, чем смолы. В присутствии асфальтенов адсорбция смол как бы подавляется, хотя предельная величина адсорбции смол ($33\text{--}55 \text{ мг}/\text{г}$) заметно выше предельной адсорбции асфальтенов ($15\text{--}25 \text{ мг}/\text{г}$). Это явление объяснено разными размерами молекул смол и асфальтенов. Благодаря меньшим размерам молекул смолы

способны проникать в более тонкие поры и каналы в породе, нежели молекулы асфальтенов (молекулярно-ситовой эффект). Кроме того, обсужден вопрос о влиянии влажности глин на их адсорбционную способность. При наличии в них остаточной воды в количестве 14–15 % количество адсорбируемых асфальтенов уменьшалось на 30–33 %.

Отметим некоторые особенности адсорбции неионогенных ПАВ на природных минералах. Выполнено сравнительно немного работ по адсорбции таких веществ на природных сорбентах, в которых рассматривались бы и строение адсорбата, и свойства минерала. Молекулы ПАВ, подобно полярным нефтяным компонентам, содержат гидрофильную и гидрофобную части, и знание механизма их адсорбции может пролить свет на адсорбцию наиболее полярных компонентов нефти.

В лабораторных условиях адсорбцию ПАВ проводят, в основном, из водных растворов; она является адсорбцией физической. Идеальная изотерма равновесной адсорбции неионогенного ПАВ, как правило, относится к типу *L4* по классификации Гильса [223]. От многих других растворимых веществ неионогенные ПАВ отличаются тем, что сравнительно малые изменения температуры, концентрации или молекулярной структуры адсорбата могут существенно влиять на величину адсорбции. Это обусловлено взаимодействиями адсорбат – адсорбат и адсорбат – растворитель, ведущими к агрегации растворенного вещества в объеме раствора, к изменению ориентации и упаковки молекул ПАВ на поверхности адсорбента. На первой стадии число адсорбированных молекул ПАВ очень мало, и взаимодействиями адсорбат – адсорбат на поверхности адсорбента можно пренебречь. Адсорбция происходит под действием ван-дерваальсовых сил (преимущественно дисперсионных), поэтому, если рассматривается водный раствор, она обусловлена, главным образом, взаимодействиями гидрофобных фрагментов молекул ПАВ с поверхностью. Тем не менее, полярные группы, содержащиеся в молекулах ПАВ, тоже могут взаимодействовать с поверхностью. На этой стадии молекулы адсорбата стремятся расположиться параллельно поверхности. При приближении к монослойному насыщению горизонтально расположенными молекулами наклон изотермы адсорбции постепенно уменьшается.

На последующих стадиях адсорбции роль взаимодействий адсорбат – адсорбат увеличивается и постепенно становится доминирующей. Если гидрофильная группа адсорбируется слабо, она вытесняется с поверхности алкильными цепями соседних молекул. Однако, если между гидрофильной группой и поверхностью существует сильное притяжение, как, например, при адсорбции на полярных адсорбентах типа силикатов и оксидов, то вытесняется алкильная

цепь. Снижение полярности растворителя приводит к преимущественному вытеснению с поверхности алкильных цепей.

В дальнейшем изменение количества адсорбированного вещества становится очень небольшим, но по мере того, как концентрация ПАВ в объеме раствора приближается к критической концентрации мицеллообразования (ККМ), наблюдается тенденция к агрегированию алкильных цепей адсорбированных молекул. Это приводит к вертикальной ориентации молекул, вследствие чего адсорбция резко возрастает.

Исследована адсорбция неионогенных ПАВ на различных адсорбентах: песке [224], кварце [225, 226], породе [227], кремнеземах, полученных методами термического разложения и химической модификации [228]. В качестве адсорбатов, как правило, использовались материалы технической степени чистоты, например, полиоксиэтиленалкилфеноловые эфиры. В общем случае при обычных температурах в работе [228] получены изотермы Ленгмюра типа L_2 , переходящие в плато, начиная с области ККМ. При сравнительном исследовании модифицированных кремнезёмов, обработанных различными органическими реагентами, было установлено, что с уменьшением полярности (т. е. увеличением гидрофобности) поверхности адсорбция неионогенного ПАВ растёт с уменьшением средней площади, приходящейся на молекулу адсорбата при предельной адсорбции. Был сделан вывод, что гидрофобная цепь адсорбируется на гидрофобной поверхности под действием ван-дерваальсовых сил, тогда как гидрофильная цепь адсорбируется на гидрофильной поверхности, главным образом, в результате образования водородных связей [229].

В цикле работ [230–232] рассмотрен механизм неравновесной адсорбции ПАВ типа оксигетилированных алкилфенолов из водных растворов на поверхности природных породообразующих минералов, отобранных на норвежском континентальном шельфе. Определено влияние глинистых минералов на характер адсорбции. Высказано предположение, что на поверхностях коллекторских пород имеют место два вида адсорбции: быстрая и медленная. Первая протекает на легкодоступных поверхностях кварца, вторая – в микропорах глин.

Важнейшие из результатов, полученных авторами [230–232], состоят в следующем. Подтверждено, что механизм неравновесной адсорбции ПАВ в поровом пространстве породы связан с такими ее геолого-физическими свойствами, как трещиноватость (пористость) и содержание глин, и что количество ПАВ (в мг/г), адсорбирующихся в песчаниках, зависит от их удельной поверхности. Время, необходимое для достижения равновесной адсорбции, зависит от скорости потока и доступности поверхности. Особый интерес представляет связь удельной поверхности с замкнутостью пор. Адсорбционное равновесие в частично замкнутых порах, видимо, должно зависеть от диффузионно-контроли-

руемого передвижения ПАВ. Диффузионно-контролируемая адсорбция составляет до 35 % от общей и описывается псевдоуравнением первого порядка. Согласно механизму диффузионно-контролируемой адсорбции, лишь мономеры ПАВ способны проникать в отверстия микропор, т. е. такая адсорбция не зависит от концентрации ПАВ и площади адсорбента, а определяется лишь свойствами глин (их минералогическим составом и петрофизическими характеристиками). Однако при изучении адсорбции ПАВ на недостаточно полно охарактеризованных минеральных породах не удастся однозначно интерпретировать полученные результаты, так как на процесс адсорбции налагается значительный ситовый эффект.

Методически наиболее обоснованный подход к изучению адсорбции на границе раздела жидкость – твердое тело предложен в ряде работ [233–241] на примере индивидуальных соединений и синтетических сорбентов. Авторами этих работ показано, что наилучшим способом исследования адсорбции является анализ изотерм.

Форма изотермы адсорбции дает качественную информацию о природе взаимодействия адсорбата с поверхностью. Например, изотермы типа *H* по классификации Гильса [223] указывают на сильную химическую связь адсорбата с поверхностью адсорбента. Изотермы типов *S* и *L* характеризуют виды адсорбции, обусловленные действием дисперсионных сил или образованием водородных связей. Наличие нескольких плато свидетельствует о переориентации молекул внутри адсорбционного слоя. Кроме того, по наличию плато и наклону изотермы можно установить предельную адсорбцию и константу равновесия адсорбционного процесса. Важными характеристиками адсорбции, кроме формы изотерм и наличия плато на них, являются также: а) скорость адсорбции, б) степень адсорбции растворителя, в) тип адсорбции (моно- или многослойная), г) ориентация адсорбированных молекул, д) влияние температуры, ж) природа взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом.

Перечисленные характеристики, описывающие процессы взаимодействия твердое тело – адсорбат, можно получить в результате экспериментов с использованием индивидуальных соединений и хорошо изученных синтетических сорбентов.

Так, по изменениям энергии адсорбции в зависимости от положения метильной группы по отношению ко второму заместителю в ароматическом кольце адсорбата авторы работы [242] смогли объяснить механизмы взаимодействий на окиси алюминия и двуокиси кремния. Оказалось, что адсорбция на окиси алюминия идет по индукционному механизму, тогда как адсорбция на окиси кремния – за счет образования водородных связей. Более того, окись алюминия и двуокись кремния – это сорбенты с различными поверхностными зонами.

Двуокись кремния относится к кислым сорбентам с отрицательными поверхностными зонами и предпочтительно взаимодействует с акцепторами электронов, в то время как оксид алюминия является преимущественно основным сорбентом, селективно адсорбирующим кислоты. Однако на поверхности последнего могут содержаться одновременно и кислые, и основные центры, т. е. как положительные, так и отрицательные зоны. В работах [233–238] изучалась адсорбция бензола, толуола, о-ксилола, псевдокумола, *n*-диэтилбензола и анизола на поверхности силикагеля, активированного углерода марки UV-40 и графитированной сажи. При статическом и динамическом (в условиях обычной колоночной хроматографии) режимах проведения эксперимента на активированном угле получены разные значения адсорбции. Это свидетельствовало о том, что процесс адсорбции в хроматографическом режиме идет в неравновесных условиях. По мнению авторов, равновесие нарушалось из-за микропористости структуры активированного угля, поскольку при наличии пор малых размеров увеличивается адсорбционный потенциал. Изотермы адсорбции на графитированной саже и крупнопористом силикагеле лежали на графиках намного ниже, и адсорбционные процессы на этих сорбентах протекали в равновесных условиях.

В работах [239–241] исследована адсорбция модельных кислородсодержащих соединений на гидроксильной и дегидроксильной поверхностях диоксида титана, силикагеля и графитированной сажи. Авторы рассмотрели вопрос равновесности адсорбционных процессов, протекающих на границе адсорбент – раствор. Вычислены коэффициенты распределения, константы адсорбционного равновесия, коэффициенты активности компонентов бинарных растворов для модели монослойной адсорбции с учетом ориентации адсорбированных молекул по отношению к поверхности. Структура и свойства адсорбционных слоев на поверхности адсорбентов изучены методами ИК-спектроскопии, газовой хроматографии и адсорбции из растворов. Найдено, что адсорбция индивидуальных соединений из их растворов в *n*-гептане на поверхности гидроксильного силикагеля и диоксида титана нарастает в следующей последовательности: углеводород, эфир, кислота, фенол. Это связано с ростом адсорбционного взаимодействия веществ с поверхностными гидроксильными группами силикагеля. Различия между площадями, занимаемыми одной молекулой каждого из изученных адсорбатов в плотном монослое при плоской ориентации, незначительны. Отсюда следует, что наклон изотерм и их положение при низких концентрациях определяются не размером молекул, а энергией их взаимодействия с поверхностью адсорбента, т. е. когезией. В то же время параметр когезии зависит от состава жидкой фазы и включает три члена, которые зависят от энергий дисперсионного и дипольного взаимодействий и энергии образования водородной связи.

Наибольшей адсорбционной способностью из рассмотренных адсорбентов обладает гидроксिलированный диоксид титана. Авторы полагают, что это обусловлено высокой концентрацией на поверхности диоксида титана групп $-OH$, способных специфически взаимодействовать с молекулами адсорбата.

Завершая этот краткий обзор, отметим, что сведения, полученные при изучении адсорбции индивидуальных соединений и отдельных ПАВ и важные с общих научно-теоретических позиций, к сожалению, недостаточны для глубокого понимания и объяснения природных процессов адсорбции таких исключительно сложных, многокомпонентных смесей, как нефть, содержащая множество разнородных способных к адсорбции и конкурирующих между собой соединений разных классов. Исследования адсорбции реальных нефтей и нефтяных фракций (асфальтенов, смол и т. п.) не могли привести к существенному успеху, ибо, как правило, выполнялись без учета химической природы изучаемых органических веществ.

Отсюда следует, что для углубления понимания сущности процессов, происходящих на границах нефть/пластовая порода, необходимо проводить комплексные исследования, объектами которых были бы не только синтетические индивидуальные соединения, но и сами нефти и их тяжелые, а, значит, и сильно сорбирующиеся кислородсодержащие компоненты.

ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

2.1. Выделение кислот и фенолов на модифицированном силикагеле

Для выделения кислых компонентов нефти авторами работ [243–245] был выбран, по их мнению, наиболее приемлемый метод, позволяющий выделять кислые компоненты нефти полнее и с наименьшими затратами – метод адсорбционной хроматографии на модифицированном силикагеле. С целью уменьшения побочных реакций, катализируемых щелочью, в качестве веществ, модифицирующих поверхность силикагеля, были опробованы менее основные неорганические соединения: силикат и фосфат калия, карбонат натрия. На основании значений обменной емкости и результатов разделения смеси индивидуальных кислородсодержащих соединений с помощью колоночной хроматографии (табл. 2.1, 2.2) было установлено, что наиболее высокой емкостью и селективностью по отношению к кислотам и фенолам обладает силикагель, модифицированный силикатом калия. При разделении деасфальтизата нефти Самотлорского месторождения (горизонт БВ₈) на таком сорбенте достигается высокая степень извлечения кислот и фенолов и их дифференцирование по фракциям (табл. 2.3).

Таблица 2.1

Обменные емкости исходного и модифицированного силикагеля, мг-экв/г

Соединение	Молекулярная масса	Силикагель				
		чистый	Модифицированный			
			<i>KOH</i>	<i>K₃PO₄</i>	<i>K₂SiO₃</i>	<i>Na₂CO₃</i>
кислоты:						
уксусная	60	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
бензойная	122	0,30	1,20	0,80	1,20	0,70
пальмитиновая	256	0,30	0,90	0,60	0,90	0,50
нафтеновые	280	0,20	0,60	0,30	0,60	0,40
фенолы:						
тимол	150	0,05	0,10	0,10	0,10	0,05
2-нафтол	144	0,15	0,30	–	0,30	0,20

Сравнение результатов выделения кислых компонентов из деасфальтизата самотлорской нефти (табл. 2.1) с использованием щелочной экстракции, макропористого анионита и силикагеля, модифицированного гидроксидом или силикатом калия [246, 247], показало, что последовательная обработка нефти рас-

твором щелочи при комнатной температуре и кипячении позволяет извлечь соответственно 10 и 18 % нефтяных кислот.

Таблица 2.2

Результаты разделения смеси модельных соединений на силикагеле, модифицированном различными солями

Элюент	Выход, %, мас.		Степень извлечения, %, отн.			
	K_3PO_4	K_2SiO_3	кислот		фенолов	
			K_3PO_4	K_2SiO_3	K_3PO_4	K_2SiO_3
Гексан	54,5	53,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Толуол	14,6	12,8	0,0	0,0	12,3	5,2
Спирт – толуол (1:1)	16,1	21,5	0,0	3,6	77,0	94,8
Спирт – толуол – кислота	14,8	12,2	10,0	96,4	10,7	0,0

Примечание. Состав смеси (% мас.): пальмитиновая кислота – 12,5; 2-нафтол – 20,9; цетиловый эфир пальмитиновой кислоты – 22,0; нафталин – 44,6.

Таблица 2.3

Результаты разделения деасфальтизата нефти месторождения Самотлор (горизонт БВ₈) на силикагеле, модифицированном силикатом калия

Элюент	Выход концентратов, %, мас.	Содержание, %, мас.			
		COOH-групп	ОН-групп	N	S
Гексан	75,6	0,00	0,00	0,22	0,91
Толуол	2,8	0,00	0,53	0,89	1,74
Спирт – толуол (1:1)	1,6	0,00	5,67	1,01	4,30
Спирт – толуол – уксусная кислота	0,1	11,80	0,00	0,78	1,60

При этом способе выделения суммарное количество извлеченных и оставшихся в нефти кислот составляет 130 %. Увеличение содержания кислот объясняется выделением их из связанных форм под действием щелочи.

Ионообменная хроматография позволяет отдельно выделить концентраты: фенолов – при использовании в качестве элюентов толуола и спирт-толуольной смеси, кислот – при использовании сильно-полярных элюентов. Степень извлечения кислот и фенолов близки к 100 %.

При извлечении из нефти кислых компонентов на силикагеле, модифицированном щелочью, дополнительно образуется около 40 % кислот, вероятно, и в этом случае происходит омыление сложных эфиров.

Фенолов удается выделить не более половины от их содержания в исходной нефти. Специальными опытами (пропусканием сквозь обработанный щелочью силикагель модельной смеси) показано, что часть фенолов необратимо сорбируется на носителе, видимо, за счет реакции окислительного сочетания в присутствии щелочи, а сложные эфиры подвергаются омылению (на 20 % за 1 час контакта с сорбентом).

Для методов выделения кислых компонентов нефти на анионите или силикагеле, модифицированном щелочью, характерно высокое содержание кислот в кислотных (67–96 %) и довольно низкое – фенолов в фенольных концентратах (5–35 %). Это свидетельствует о том, что фенольные концентраты включают значительное количество сопутствующих соединений. Так, для фенольных концентратов, выделенных на анионите, характерно высокое содержание азота (1,8 мас. %), для выделенных на модифицированном щелочью силикагеле – серы (3,6 мас. %).

Полученные результаты показывают, что на силикагеле, модифицированном щелочью, не удастся сохранить нативность кислот и фенолов в отличие от ионообменной хроматографии. В то же время при ионообменной хроматографии на макропористых анионитах требуются значительные затраты труда и времени на подготовку смолы и проведение процесса выделения. Концентраты кислых компонентов, выделенные на анионите, содержат значительные количества продуктов деструкции смолы.

Методика модификации поверхности силикагеля силикатом калия обеспечивает высокую степень выделения кислых соединений из нефти или нефтепродуктов [248–250] при минимальном изменении нативности веществ и дифференцировать их по степени кислотности, т. е. выделять порознь фракции кислот и фенолов (табл. 2.3 и 2.4).

С помощью хроматографического разделения ряда нефтей, различающихся по физико-химическим характеристикам, возрасту вмещающих отложений, содержанию гетероатомов и смолисто-асфальтовых веществ (САВ) (табл. 2.5) на силикагеле, модифицированном силикатом калия были выделены охарактеризованные в табл. 2.6 – 2.9 концентраты кислот; вскрыты основные закономерности их выделения на этом сорбенте.

Высокий выход кислот и фенолов получен из смолистой высоковязкой нефти месторождения Тюбеджик (16,5 % смол и асфальтенов, кислотное число – 1,0 мг КОН/г) и наименьший – из нефти Самотлорского месторождения, характеризующейся низким содержанием САВ (7,0 % мас.) и кислых соединений (0,05 мг КОН/г).

Сравнительная характеристика методов выделения кислых компонентов из деасфальтизата самотлорской нефти

Метод выделения	Выход концентратов, %, мас.	Средняя молекулярная масса	Содержание групп, %, мас.		Степень извлечения	
			COOH	OH	кислот	фенолов
0,1 н раствор KOH (20 °С)	0,08	270	2,55	0,24	10,2	1,9
0,1 н раствор KOH (100 °С)	0,05	420	7,37	1,34	18,4	6,7
Анионит						
Элюент	1	98,0	300	0	0	0
	2	1,4	470	0	0,4	0
	3	0,4	550	0	1,1	0
	4а	0,1	500	4,8	0	24,0
	4	0,1	310	14,0	0	70,0
Силикагель модифицированный KOH						
Элюент	1	94,4	300	0	0	0
	2	1,0	430	0	0,1	0
	3	2,3	440	0,26	0,2	29,9
	4	0,3	550	7,67	0	115,1
Силикагель модифицированный K₂SiO₃						
Элюент	1	95,1	300	0	0	0
	2	3,1	460	0	0,2	0
	3	1,7	480	0,4	0,3	37,3
	4	0,1	340	11,8	0	59,0

Примечание. Элюенты: 1 – гексан, 2 – толуол, 3 – спирт – толуол (1:1), 4а – спирт – толуол – CO₂, 4 – спирт – толуол с муравьиной кислотой.

Таблица 2.5

Физико-химические свойства нефтей

Нефть месторождения	Интервал перфорации, <i>m</i>	Возраст отложений	Плотность, г/см ³	Содержание, % мас.			
				<i>S</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>CAВ</i>
Тобеджик	580–584	альб	0,9076	1,40	1,2	1,22	16,5
Русская	870–892	сеноман	0,9324	0,35	0,10	0,32	10,0
Кичик-Бель	1158–1170	палеоген	0,9780	6,24	0,26	1,68	40,4
Самотлор	2098–2130	валанжин	0,8466	0,92	0,10	0,15	11,8

Таблица 2.6

**Результаты разделения нефти Самотлорского месторождения
на модифицированном силикагеле**

Элюент (шифр)	Выход концентратов, % мас.	Молекулярная масса	Массовая доля, %			Элементный состав, % мас.				
			кислот		фенолов	C	H	N	S	O*
			сильных	слабых						
Гексан (ГК)	89,1	280	0,0	0,0	0,6	85,22	11,90	0,14	1,06	0,64
Толуол (ТК)	6,5	540	0,0	0,0	24,4	83,54	9,40	1,16	2,23	2,32
Диэтиловый эфир (ЭК)	2,2	440	0,0	1,8	11,4	80,41	9,05	0,85	4,41	3,36
Спирт – толуол (СТК)	1,6	1100	15,3	15,5	22,0	69,44	8,12	0,94	3,05	8,41
Спирт – толуол – кислота (СТКК)	0,6	1000	29,0	25,4	23,4	78,72	8,21	1,05	1,98	4,91

* Прямое определение.

Таблица 2.7

**Результаты разделения нефти месторождения Тобеджик
на модифицированном силикагеле**

Элюент (шифр)	Выход концентратов, % мас.	Молекулярная масса	Массовая доля, %			Элементный состав, % мас.				
			кислот		фенолов	C	H	N	S	O*
			сильных	слабых						
Гексан (ГК)	82,7	450	0,0	0,0	0,9	86,35	11,61	0,10	0,20	0,60
Толуол (ТК)	10,8	650	0,0	0,0	9,2	86,59	10,43	0,59	0,39	1,50
Диэтиловый эфир (ЭК)	2,0	730	0,0	10,9	17,2	85,06	10,33	1,07	0,99	3,00
Спирт – толуол (СТК)	2,8	820	7,2	7,2	7,8	79,62	9,73	0,56	0,44	6,80
Спирт – толуол – кислота (СТКК)	1,7	1000	42,3	45,7	12,0	85,59	10,15	0,83	0,44	2,90

* Прямое определение.

Хроматография на модифицированном силикагеле позволила отделить от кислых компонентов нефтей 60–80 % соединений азота и 80–90 % соединений серы от их содержания в исходных образцах. Присутствие азота и серы в концентратах кислот и фенолов может свидетельствовать о смешанном составе выделенных соединений, содержащих различные гетероатомы в одной молекуле.

Таблица 2.8

**Результаты разделения нефти месторождения «Кичик-Бель»
на модифицированном силикагеле**

Элюент (шифр)	Выход концентратов, % мас.	Молекулярная масса	Массовая доля, %			Элементный состав, % мас.				
			кислот		фенолов	C	H	N	S	O*
			сильных	слабых						
Гексан (ГК)	92,5	400	0,0	0,0	1,5	81,69	10,83	0,20	6,16	1,03
Толуол (ТК)	4,5	800	0,0	0,0	10,4	81,70	9,35	0,85	6,79	2,20
Диэтиловый эфир (ЭК)	1,5	970	41,0	37,0	6,2	77,40	9,32	0,82	7,24	5,18
Спирт – толуол (СТК)	1,0	1120	11,2	22,4	13,2	77,55	8,47	0,75	1,18	3,44
Спирт – толуол – кислота (СТМК)	0,5	650	21,7	5,8	8,7	82,55	7,60	0,85	1,65	4,47

* Прямое определение.

Анализ полученных результатов показывает, что процесс выделения и разделения кислых компонентов из нефтей различного основания протекает не одинаково. Кислоты элюируются преимущественно сильнополярными растворителями – смесью спирт – толуол (концентраты СТК) и спирт – толуол – муравьиная кислота (концентраты СТМК). Однако при разделении нефти Кичик-Бель отмечено высокое содержание кислот в концентрате, выделенном при помощи менее полярного растворителя – диэтилового эфира (концентрате ЭК). Как правило, с помощью этого элюента выделяются преимущественно слабые кислоты.

Фенолы обнаружены в гексановом, толуольном, и спирт-толуольном концентратах, причем около 50 % всех фенолов нефти сосредоточено в толуольных концентратах.

**Результаты разделения нефти месторождения «Русское»
на модифицированном силикагеле**

Элюент	Выход концентратов, % мас	Молекулярная масса	Содержание групп мас. %		Степень извлечения, %		Элементный состав, % мас		
			COOH	OH	кислот	фенолов	N	S	O
Гексан	86,90	510	0,00	0,05	0,0	26,1	0,08	0,33	0,62
Толуол	8,20	760	0,05	0,83	4,9	45,9	1,09	0,59	2,08
Диэтиловый эфир	3,10	–	0,87	1,60	30,3	33,2	0,93	1,15	3,12
Спирт – толуол (1:1)	1,80	1030	3,14	0,38	62,8	4,5	0,75	1,02	4,32
Спирт – толуол – кислота	0,04		2,72	0,42	1,2	0,1	0,60	1,25	5,65
Нефть	–	400	0,09	0,15	–	–	0,19	0,34	0,70

Присутствие смеси кислот и фенолов в концентратах, полученных при элюировании толуолом и смесью спирт + толуол свидетельствует о том, что четкого разделения КОС этих классов не достигается. Причиной этого может являться близость кислотных свойств фенолов и слабых кислот.

Таким образом, применение последовательного ряда растворителей с возрастающей полярностью позволяет получить концентраты, обогащенные кислородсодержащими соединениями кислого характера, отделив при этом основную массу углеводородов (в том числе и высокомолекулярных), сернистых и азотистых соединений, КСС нейтрального характера. Так, например, доля соединений азота и серы, элюируемых петролейным эфиром и толуолом при разделении малосмолистой нефти Самотлора (гор. БВ₈) и высокосмолистой, высокосернистой нефти Кичик-Бель составляет, соответственно, 70–80 и 80–90 % от их содержания в нефтях.

Анализ группового и индивидуального состава кислот, выделенных из этих нефтей описан в следующих главах.

При нанесении силиката калия на силикагель поверхность последнего служит инертным носителем из-за утраты ею активных центров. Импрегнирование силикатом калия любого иного носителя с развитой поверхностью тоже должно приводить к аналогичным результатам. Так, модификация силикатом калия поверхности древесного угля позволяет получить сорбент, селективный по отношению к кислым компонентам нефти. На примере нефти Самотлорского месторождения, ее деасфальтизата и высокосмолистой нефти месторождения Кичик-

Бель показано, что степень извлечения кислот и фенолов на этом сорбенте приблизительно соответствует таковой на силикагеле, модифицированном силикатом калия [251].

2.2. Выделение кислот и фенолов с помощью градиентно-вытеснительной хроматографии

Для выделения кислых компонентов из малых количеств нефтяных образцов, а также для очистки концентратов, выделенных из нефтей методом жидкостной хроматографии на модифицированном силикагеле была разработана методика с использованием градиентно-вытеснительной хроматографии. Методика основана на применении в качестве адсорбента сухого активированного силикагеля, в качестве элюента – смеси растворителей с различной полярностью. Градиентно-вытеснительная хроматография была использована сотрудниками БашНИИ НП (г. Уфа) для определения группового состава тяжелых нефтяных остатков и битумов [252]. Применение предложенной смеси растворителей (изооктан, бензол, дихлорэтан, диизоамиловый эфир, этилацетат, этанол), позволяет разделить тяжелые нефтяные остатки на фракции, в количественном и качественном отношении сходные с фракциями, получаемыми по наиболее широко применяемой методике адсорбционно-хроматографического разделения нефтей и нефтепродуктов [253].

Проведенный авторами [254] расчет параметров адсорбции индивидуальных соединений в режиме градиентно-вытеснительной хроматографии позволил определить, в каком порядке должны элюироваться основные группы нефтяных компонентов, а именно: парафино-нафтеновые углеводороды (ПНУ), легкие ароматические углеводороды (ЛАУ), средние ароматические углеводороды (САУ), тяжелые ароматические углеводороды (ТАУ), нейтральных и кислых смол (соответственно смол I и II). Анализ результатов разделения смеси индивидуальных соединений [254] показал, что ароматические УВ распределяются по фракциям ПНУ, ЛАУ, САУ и ТАУ в зависимости от характера алкильного обрамления и числа колец. Сульфиды и простые эфиры концентрируются во фракции ТАУ, сложные эфиры, производные карбазола и фенолы – в составе нейтральных смол, а карбоновые кислоты и азотистые соединения основного характера – во фракции кислых смол.

Физико-химический анализ выделенных фракций из ряда нефтей позволил установить основные закономерности разделения [255, 256]. Так, согласно результатам элементного анализа хроматографических фракций из нефтей Западной Сибири, приведенным в табл. 2.10, более 60 % серы сосредоточено во фракциях ПНУ, ЛАУ, САУ (суммарно-широкая фракция углеводородов –

ШФУ) и ТАУ. Азотистые соединения концентрируются преимущественно во фракциях ТАУ, нейтральных и кислых смол, а кислородные – в кислых смолах.

Таблица 2.10

Характеристика хроматографических фракций, выделенных из типичных нефтей Западной Сибири градиентно-элюентной хроматографией

Фракции	Выход, % мас.	Содержание, % отн.		
		<i>S</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
ШФУ	60–75	40–42	8–10	4–6
ТАУ	8–12	20–24	24–26	2–3
Смолы I	4–8	5–8	25–29	6–8
Смолы II	3–13	18–22	28–32	50–70
Асфальтены	0,4–8	6–14	8–12	25–30

Примечание. Потери легких углеводородов при удалении элюента из фракции ШФУ составляют 2–5 % мас.

Таблица 2.11

Групповой состав нефтей до и после этерификации

Фракции	До этерификации % отн.	После этерификации % отн.
Советское месторождение		
ШФУ	50,0	59,4
ТАУ	10,8	12,1
Смолы I	4,7	4,4
Смолы II	34,2	23,8
Асфальтены	0,3	0,3
Ван-Еганское месторождение		
ШФУ	70,8	74,8
ТАУ	12,5	14,8
Смолы I	3,3	4,0
Смолы II	12,5	5,2
Асфальтены	0,5	0,5

В ИК спектрах ШФУ присутствовали полосы поглощения, характерные для углеводородов, а в спектрах нейтральных смол – полос поглощения связей $H-N$ и $H-O$ с максимумами при 3610 и 3470 см^{-1} , характерными для производных карбазола и фенола. В спектрах кислых смол обнаружена интенсивная полоса поглощения карбонильной группы близ 1700 см^{-1} , которая после обработ-

ки образцов щелочью смещалась в область 1550–1580 cm^{-1} , типичную для карбоксилат-анионов.

При обработке нефти diazometаном кислоты превращаются в метиловые эфиры, которые при хроматографировании должны переходить в менее полярные фракции. Поэтому убыль кислых смол должна отражать содержание кислот в нефти. Действительно, результаты анализа нефтей Ван-Еганского и Советского месторождений до и после этерификации diazometаном (табл. 2.11) показали, что после обработки содержание кислых смол в этих нефтях уменьшилось на 7,3 и 10,5 % соответственно, что указывает на содержание в них карбоновых кислот.

При изучении ингибирующих свойств фракций, выделенных из нефти Стрежевского месторождения (горизонт Ю₁) найдено, что значительная доля акцепторов перокси-радикалов содержится в наиболее высокомолекулярной фракции нефти – асфальтенах, во фракции ТАУ и в нейтральных смолах (табл. 2.12). Поскольку концентрация ингибиторов в нефтях и нефтяных фракциях достаточно надежно коррелирует с содержанием фенолов [257], очевидно, что при градиентно-вытеснительной хроматографии нефтей основная доля низкомолекулярных фенолов концентрируется во фракциях ТАУ и нейтральных смолах.

Таблица 2.12

**Содержание ингибиторов во фракциях нефти
Стрежевского месторождения**

Фракции	Выход, % мас.	Содержание ингибиторов моль/кг
ШФУ	73,6	0,00
ТАУ	8,9	0,20
Смолы I	4,3	0,65
Смолы II	10,5	отс.
Асфальтены	4,0	1,80

Из кислых смол II были препаративно выделены кислоты посредством обработки этой фракции раствором diazometана и повторной градиентно-вытеснительной хроматографии. Метиловые эфиры карбоновых кислот значительно менее полярны, чем сами кислоты, и в процессе повторной хроматографии отделяются от других полярных соединений.

Несмотря на то, что в нефтях, различающихся по глубинам залегания и возрасту вмещающих пород, содержались сходные количества кислых смол (табл. 2.13), концентрации в них кислот (определявшихся в форме метиловых эфиров) значительно различались и коррелировали с содержанием свободных COOH-групп в исходной нефти. В ходе выделения кислых смол и удаления

элюента образуются асфальтены за счет уплотнения молекул смол [258]. При метилировании нефтей диазометаном содержание в них асфальтенов не меняется (см. табл. 2.11).

Таблица 2.13

Результаты разделения кислых смол после этерификации

Месторождение	Средняя глубина, м	Содержание <i>COOH</i> -групп в нефти, % мас.	Выход смол II, % мас.	Выход фракций смол II после метилирования		
				Эфиры кислот	полярные	асфальтены
Южно-Покачевское	1863	0,007	12,4	27,9	49,7	23,4
Суторминское	2704	0,007	12,0	29,4	53,2	17,4
Усть-Балыкское	2364	0,008	13,2	37,4	50,2	12,4
Стрежевское	2550	0,004	10,5	4,2	85,8	10,2
Конитлорское	2863	0,020	13,2	47,0	35,2	17,8

Молекулярно-массовые распределения (ММР) метиловых эфиров кислот, выделенных из нефтей Ван-Еганского (горизонт АВ₇) и Самотлорского (горизонт БВ₁₀) месторождений с помощью градиентно-вытеснительной хроматографии или адсорбционной хроматографии на модифицированном силикагеле по методике [243], лишь незначительно различались по диапазонам молекулярных масс и положениям максимумов ММР.

В табл. 2.14 сравнены результаты выделения кислот из нефти с помощью жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на модифицированном силикагеле [243] и градиентно-вытеснительной хроматографии (ГВЖАХ).

Способ градиентно-вытеснительной хроматографии позволяет:

- использовать малые количества исходного нефтяного образца;
- сразу получать фракцию низкомолекулярных кислот в виде сложных эфиров;
- существенно сократить продолжительность разделения.

Таким образом, с помощью градиентно-вытеснительной хроматографии можно препаративно выделять из нефтей кислоты в виде сложных эфиров и фракции, обогащенные азотистыми основаниями (кислые смолы после удаления из них кислот в виде сложных эфиров), концентраты карбазолов и фенолов (фракции ТАУ и нейтральных смол). Можно рассчитывать, что в перспективе посредством дополнительного разделения и очистки последних фракций удастся по единой схеме выделять отдельные группы азотсодержащих соединений и

фенолов с целью их последующего анализа методами масс- и хроматомасс-спектрометрии.

Таблица 2.14

Выделение кислот из нефти Самотлорского месторождения методами жидкостно-адсорбционной хроматографии на модифицированном силикагеле и градиентно-вытеснительной жидкостной хроматографии

Концентрат	Выход, % мас.	Массовая доля, %			Содержание <i>COOH</i> -групп, %, мас.	Степень выделения %, отн.
		<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>		
ЖАХ SiO_2/K_2SiO_3						
нефть (100 г)	–	0,10	0,92	0,15	0,019	–
гексановый	89,1	0,14	1,06	0,64	–	–
толуольный	6,5	1,16	2,23	2,32	–	–
эфирный	2,2	0,85	4,41	3,36	–	–
Спирт толуольный	1,6	0,94	3,05	8,41	0,25	50,0
Спирт – толуол – кислота	0,6	1,05	1,98	4,91	0,37	46,7
Итого:						96,7
ГВЖАХ						
нефть	–	0,21	0,93	0,11	0,021	–
фракц. < 250 °С	11,5	–	0,05	–	–	–
ШФУ	62,1	0,05	0,67	–	–	–
ТАУ	8,9	0,48	2,7	0,35	–	–
Смолы I	4,3	0,92	1,66	2,47	0,02	4,1
Смолы II	9,2	0,60	2,53	8,78	0,19	83,3
Асфальтены	4,0	0,35	2,52	10,7	0,06	11,6
Итого:						99,0

Результаты анализа группового и индивидуального состава кислот, выделенных из нефтей с помощью градиентно-вытеснительной хроматографии приведены в следующих главах.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что каждый из разработанных нами способов выделения кислых компонентов из нефтей обладает присущим им достоинствами и недостатками. Так, способ выделения кислых компонентов нефти жидкостной хроматографией на силикагеле, модифицированном силикатом калия, позволяет дифференцированно извлечь из нефтей все кислоты и фенолы (со стерически не экранированной *ОН*-группой) в количествах,

достаточных для проведения исследований по изучению их поверхностно-активных и адсорбционных свойств. С использованием методики градиентно-вытеснительной хроматографии эти концентраты могут быть очищены от сопутствующих примесей для исследования их методами масс- и хромато-масс-спектрометрии. Эта методика также может быть использована для выделения кислот из нефтей, битумоидов и других каустобиолитов, в количествах достаточных только для хроматографических и масс-спектральных анализов. Тем не менее, совокупность этих способов позволяет проводить выделение и детальное исследование как свойств, так и строения кислых компонентов нефти.

2.3. Выделение кетонов

Для экстракционного выделения карбонильных соединений из углеводородных смесей используют реактивы Жирара-Т (ацетилгидразид хлористого триметиламмония) $[(CH_3)_3N^+ - CH_2 - CO - NH - NH_2] Cl$ и Р (ацетилгидразид пиридинхлорида) $[C_2H_5N^+ - CH_2 - CO - NH - NH_2] Cl$ [259], образующие с кетонами производные, растворимые в воде. При попытке использовать реактив Жирара-Т для выделения кетонов из нефти месторождения Самотлор была обнаружена его недостаточную эффективность [260]; полученный концентрат содержал не более 50 % кетонов, степень их выделения была на уровне 30 %. При использовании реактива Жирара-Р и более эффективного экстрагента – смеси изопропанол + вода (1:1) вместо этанола – удалось получать концентраты, содержащие 85–90 % нефтяных кетонов, но степень извлечения осталась на прежнем уровне (25–30 %). Это свидетельствует о том, что низкомолекулярные кетоны составляют лишь около четверти от общего количества соединений этого типа в нефти.

Последним методом выделены кетоны из ряда нефтей Западной Сибири [261], существенно различающихся по составу (табл. 2.15).

По полученным данным (табл. 2.16), содержание низкомолекулярных кетонов в изученных нефтях меняется в 10–15 раз. При этом не наблюдается явных тенденций в изменениях концентраций этих соединений в нефтях с увеличением глубины залегания или возраста вмещающих пород.

В ИК спектрах выделенных концентратов наблюдалась интенсивная полоса поглощения с максимумом близ 1720 см^{-1} , не сдвигающаяся после обработки продукта раствором щелочи. Это подтверждает, что указанная карбонильная полоса принадлежит кетонам, так как при щелочной обработке карбоновых кислот и сложных эфиров образуются карбоксилат-анионы, поглощающие в области $1550\text{--}1580\text{ см}^{-1}$. Присутствие в ИК спектрах полосы поглощения с мак-

симумом 1630 см^{-1} и полос с максимумами при 230 и 260 нм в Уф спектрах показывает наличие ароматических структур в молекулах кетонов.

Таблица 2.15

Характеристики нефтей

Месторождение, скважина №	Интервал перфорации, <i>m</i>	Пласт	Массовая доля, %		
			<i>S</i>	<i>N</i>	<i>СAB</i>
Русское, 44	870–892	ПК ₁	0,35	0,10	17,2
Полуденное, 316	1723–1732	AB ₂	1,87	0,29	45,7
Советско-Сосн., 1740	1949–1971	AB ₁₀	0,82	0,16	11,6
Советско-Сосн., 619	2143–2149	BB ₈	0,73	0,15	7,2
Самотлорское, 3415	2282–2298	BB ₈	0,92	0,10	11,8
Селимхановское, 2	2271–2282	Ю ₁	0,68	0,14	6,3
Ван-Еганское, P-118	2329–2336	ач. п.	0,88	0,18	2,0
Селимхановское, 5	2502–2508	Ю ₁	0,71	0,14	7,0
Урманская, 11	3048–3057	М	0,43	0,15	18,2

Таблица 2.16

Результаты выделения кетонов из нефтей Западной Сибири

Месторождение	Скв.	Интервал перфорации, <i>m</i>	Пласт	Выход концентрата кетонов, мас. %
Русское	44	870–892	ПК ₁	0,025
Полуденное	316	1723–1732	AB ₂	0,11
Советско-Соснинское	1740	1949–1971	AB ₁₀	0,17
Советско-Соснинское	619	2143–2149	BB ₈	0,15
Самотлорское	3415	2282–2298	BB ₈	0,07
Селимхановское	2	2271–2282	Ю ₁	0,04
Ван-Еганское	P-118	2329–2336	ач. п.	0,026
Селимхановское	5	2502–2508	Ю ₁	0,015
Урманское	11	3048–3057	М	0,103

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

3.1. Общие методы анализа и исследования кислых компонентов нефтей

Элементный состав исследуемых образцов определяли методами сожжения: *C*, *H*, *N* – в реакторе Покровского с последующим газохроматографическим анализом продуктов деструкции [262]; *S*-колбовым методом по Шенигеру [263]; микроэлементы – с помощью рентгено-флуоресцентной спектроскопии [264]. Прямое определение кислорода проводили на элементоанализаторе «Carlo Erba» модели 1106.

Функциональный анализ проводили с помощью методов, описанных далее в разделах 3.2 – 3.5.

Плотность, вязкость, средние молекулярные массы продуктов определяли по стандартным методикам [132, 265, 266].

Разделение нефти на масла, смолы и асфальтены осуществляли общепринятыми методами [267].

ИК-спектры получали на приборе Spekord IR-75 в пленке или хлороформном растворе. Спектры ПМР снимали на приборе BS 497 «Tesla» при 100 МГц в хлороформных или дейтерохлороформных растворах при комнатной температуре; внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Масс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе МХ-1310 с прямым вводом образца в ионный источник при энергии ионизирующих электронов 18 и 70 *eV*.

Образцы силилировали *N*, *O*-бис-(триметилсилил) ацетамидом по методике [152] или диазометаном по методике [145]. В качестве аналитических характеристик для определения группового состава и молекулярно-массового распределения (ММР) карбоновых кислот были выбраны суммарные относительные интенсивности пиков ионов M^+ и $(M^+ - CH_3)$, которые достаточно высоки; эти ионы образуют четко разграниченные группы в гомологических рядах и лишь незначительно перекрываются для эфиров кислот с разной степенью водородной ненасыщенности. Приведение к моноизотопному виду, расчет группового состава и определение среднего числа атомов углерода в молекулах кислот проводили по методике [154].

Индивидуальный состав алифатических кислот в виде силиловых эфиров устанавливали с помощью хромато-масс-спектрометрии на приборе МАТ III при энергии ионизирующих электронов 80 *eV* с использованием хроматографа СС 2848 с колонкой, длиной 0,5 м и диаметром 2 мм, заполненной «Хромосор-

бом W» с нанесенной фазой OV-101 при программированном повышении температуры от 100 до 300 °С со скоростью 8 град/мин.

Межфазное натяжение на границе раздела углеводородной и водной фаз измеряли на сталагмометре по Хаткинсу – Брекману [268].

Значения электропроводности измеряли на осциллолитраторе «Radelkis» (Венгрия).

3.2. Количественное определение свободных кислот и фенолов

Изучение нефтяных КСС должно основываться на знании точного содержания кислорода в исследуемом объекте. В абсолютном большинстве работ, связанных с элементным анализом нефти и нефтяных компонентов, прямое определение кислорода не проводилось, его концентрацию оценивали по разности между 100 % и суммарным содержанием *C*, *H*, *N* и *S*. При таком подходе содержание кислорода, как правило, не соответствует действительному, так как в получаемом значении суммируются все погрешности определения других элементов. Это подтверждено выполненными нами поверочными экспериментами (табл. 3.1).

В наших работах по исследованию нефтей, нефтепродуктов и выделенных из них концентратов мы использовали метод прямого определения кислорода. В некоторых случаях, например, при анализе концентратов КСС нефти (при содержании кислорода в образце не ниже 8–12 %) ориентировались на содержание кислорода, определенное по разности, так как его содержание значительно превышало ошибку измерения.

Таблица 3.1

Содержание кислорода в нефтях Самотлорского месторождения

Содержание кислорода, мас. %	Горизонт						
	АВ ₁	АВ ₂₊₃	АВ ₄₊₅	АВ ₆₊₇	БВ ₈	БВ ₁₀	Ю ₁
Определение:							
прямое	0,38	0,36	0,39	0,39	0,26	0,29	0,37
по разности	+2,76	+2,75	+0,17	+1,29	-0,63	+1,67	+0,89

Широко используемый в настоящее время потенциметрический метод определения свободных кислот (кислотных чисел) в нефтях и нефтепродуктах основан на применении в качестве титранта гидроксидов калия или натрия и смешанного растворителя этанол – бензол (толуол) в объемном соотношении 1:1 [132]. Однако в такой системе титруются кислые соединения с $pK_a < 10$ (сильные карбоновые кислоты, фенолы с электроноакцепторными заместителями).

Слабые высокомолекулярные кислоты и фенолы с разветвленным алкильным обрамлением в таких системах не титруются. В тоже время разработана методика определения количественного содержания слабых кислот потенциометрическим титрованием в неводных средах с относительной погрешностью 9–11 % и применением в качестве титранта гидроокиси тетрабутиламмония (ТБАГ) и смеси пиридин – бензол в качестве растворителя [269, 270]. В указанном растворителе хорошо сольватируются все компоненты нефти, включая смолисто-асфальтеновые вещества, диссоциируют кислоты, в том числе и слабые, типа фенолов. Электропроводность получаемых растворов достаточно высока для потенциометрии. На основании результатов титрования смесей индивидуальных кислородсодержащих соединений мы установили, что изменение потенциала в диапазонах 0–400 мВ соответствует сильным карбоновым кислотам (кислоты бензойная, пальмитиновая, асидол), 400–550 мВ – слабым кислотам и сильным фенолам (гуминовые кислоты и все изомеры нитрофенолов соответственно), > 550 мВ – слабым фенолам (монометилфенолы, 2-изо-пропил-4-метилфенол) [271] (рис. 3.1).

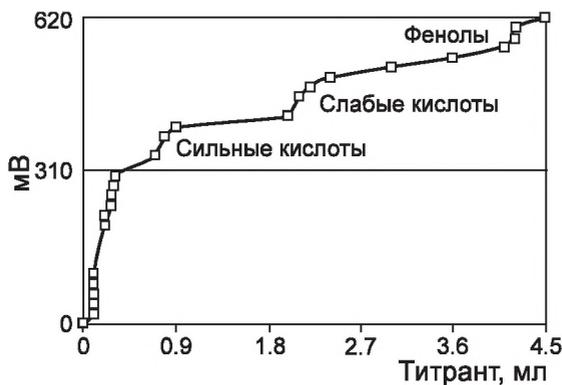


Рис. 3.1. Кривая потенциометрического титрования смеси веществ раствором ТБАГ

Потенциометрическое определение пространственно-экранированных фенолов (на примере ионола – 2, 6- ди-трет-бутил-4-метил-фенола) показало нечувствительность этого метода к данным структурам, хотя их наличие в нефтях не исключено. Известно, что фенолы являются ингибиторами процессов окисления углеводородов, причем, их концентрации в УВ-системах пропорциональны индукционному периоду [274]. На основании этого свойства, присущего фенолам, был разработан способ определения суммарного содержания фенолов в

УВ-смесях, основанный на модельной реакции иницированного окисления кумола (кинетический метод), позволяющий определять их содержание в концентрациях до 10^{-6} моль/дм³ с относительной погрешностью 11–13 % [257, 272, 273]. С использованием комплексной методики определения фенолов потенциометрическим титрованием (фенолы с открытой *ОН*-группой) и кинетическим методом (сумма фенолов с открытой *ОН*-группой и пространственно-экранированных) было определено их содержание в нефтях. Полученные результаты приведены в гл. 4.1.

Эта методика была использована для анализа концентратов кислых компонентов, выделенных из ряда нефтей [257], что позволило определить содержание фенолов и слабых кислот в этих концентратах. Полученные результаты приведены в гл. 4.2.

3.3. Количественное определение связанных кислот и фенолов

Метод количественного определения связанных кислот и фенолов основан на омылении образца спиртовым раствором щелочи при кипячении, последующем подкислении спиртовым раствором соляной кислоты и потенциометрическом титровании избытка последней спиртовой щелочью [132]. Недостаток этой методики заключается в невозможности раздельного определения концентраций кислот и фенолов, выделившихся при омылении, отрицательном влиянии процесса выщелачивания стеклянной посуды на конечный результат. Нами предложено [271] проводить титрование не избытка добавленной соляной кислоты, а непосредственно выделившихся кислот и фенолов с использованием методики определения свободных кислот и фенолов, описанной в разделе 3.2. Избыток соляной кислоты оттитровывается отдельным скачком потенциала, не накладывающимся на скачки для нефтяных кислот и фенолов. Разность между содержаниями кислот или фенолов до и после омыления отражает концентрацию связанных кислот и фенолов. Расхождения между параллельными определениями содержания связанных кислот и фенолов не превышает 5–7 отн. %.

3.4. Количественное определение кетонов

В основу большинства методов количественного определения карбонильных групп положена реакция их с гидрохлоридом гидросиламина с последующим титрованием выделившейся соляной кислоты раствором щелочи [132]. Однако определению кетонов этим методом мешают соли и окислы металлов, ангидриды кислот и эпокси-соединения. Продолжительность анализа колеблется от 4 до 24 часов в зависимости от молекулярной массы анализируемых соеди-

нений. В органической химии известна селективная реакция карбонильной группы с производными гидразина, например, с 2, 4-динитрофенилгидразином (2, 4-ДНФГ). На основе этой реакции разработана методика определения следовых количеств карбонильных соединений [275], основанная на взаимодействии кетонов с 2, 4-ДНФГ и переводе действием щелочи образующихся гидразонов в хиноидные ионы, дающие характеристическую полосу поглощения в видимой области спектра. Коэффициент экстинкции хиноидных ионов гидразонов большинства карбонильных соединений не зависит от их строения и молекулярной массы, поэтому нет необходимости в построении отдельных калибровочных графиков для каждого карбонильного соединения. Исключения составляют α - и β -ненасыщенные карбонильные соединения и производные флуоренона; их коэффициенты экстинкции повышены вследствие более сильного сопряжения в хиноидных ионах. Мы обнаружили, кроме того, что полосы поглощения этих соединений сдвинуты в более длинноволновую область. Хиноидные ионы гидразонов кетонов с алкильными, циклоалкильными, алкилароматическими и ароматическими заместителями имеют полосу поглощения в области 430 нм. Хиноидный ион динитрофенилгидразона флуоренона имеет полосу поглощения близ 550 нм, однако количественно определить флуореноны при их совместном присутствии с кетонами невозможно вследствие того, что кетоны тоже дают дополнительную полосу поглощения в области 550 нм, перекрывающуюся с полосой поглощения флуоренонов.

Апробация методики [275] для количественного определения кетонов в нефтяных образцах подтвердила ее перспективность [276].

Использование ряда таких дополнительных методических приемов, как замена растворителя, введение двух холостых опытов, добавка фиксированного количества стандарта (метилэтилкетона), позволили нам адаптировать эту методику к анализу нефтяных образцов [260, 271, 277, 278].

Результаты определения количественного содержания кето-групп в нефтях и нефтепродуктах приведены в следующих главах.

3.5. Количественное определение спиртов и фенолов при их совместном присутствии

Способ определения спиртов, использующийся в настоящее время в анализе нефтяных дистиллятов, заключается в обработке образца уксусным ангидридом в присутствии пиридина и титровании выделившейся в ходе реакции ацилированной уксусной кислоты [132]. Метод требует больших затрат времени, анализу мешают другие соединения с подвижным атомом водорода – вода, фенолы, амиды, меркаптаны. В аналитической химии органических соединений

известен метод определения спиртов в углеводородах, основанный на селективной реакции *ОН*-группы с азотистой кислотой с образованием нитроэфиров, дающих 5 характеристических полос поглощения в области 340–380 нм [279]. Однако этим методом нельзя определять спирты в присутствии фенолов, так как последние взаимодействуют с азотистой кислотой, образуя нитрозофенолы, растворимые в углеводородной среде и имеющие полосы поглощения в той же области спектра. Однако известно, что при обработке водным раствором гидроксида аммония нитрозофенолы переходят в хиноидные соли, растворимые в воде и поглощающие близ 420 нм [275]. Наши исследования показали, что после обработки азотистой кислотой смеси спирта и фенола в двухфазной системе гептан-раствор уксусной кислоты с последующим добавлением к реакционной массе водного раствора аммиака алкилнитриты концентрируются в гептане, а хиноидные соли нитрозофенолов – в водной фазе. Степень извлечения алкилнитритов в углеводородную фазу – 100 %, а хиноидных солей – 0 %, что подтверждается отсутствием поглощения алкилнитритов в водной фазе, а хиноидных солей – в органической. Пределы обнаружения фенолов и спиртов при этом составляют 0,07–0,8 и 25–760 мкг *ОН*-групп/г соответственно [280, 281].

Однако при апробации этой методики для определения спиртов и фенолов даже в легких нефтяных дистиллятах было выявлено наличие широкой диффузной полосы поглощения в области 300–400 нм и отсутствие характеристических полос поглощения нитроэфиров спиртов и хиноидных солей нитрозофенолов. Изучение этой реакции на индивидуальных соединениях с подвижным атомом водорода показало, что карбазол и *N*-алкилкарбазолы при взаимодействии с азотистой кислотой дают соединения, поглощающие в области 300–400 нм. Таким образом, если в нефтяной фракции присутствуют карбазолы, количественно определить содержание в ней как спиртов, так и фенолов этим методом нельзя.

ГЛАВА 4. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

4.1. Функциональный состав и содержание КСС в нефтях, природных битумах и нефтепродуктах

4.1.1. Функциональный состав и содержание КСС в нефтях

Определение функционального состава КСС приведено в работах [245, 271, 278] более чем на 120 образцах нефтей Западной Сибири. Набор образцов включал нефти из всех важнейших продуктивных стратиграфических комплексов в Западной Сибири, в том числе из терригенных коллекторов верхнего и нижнего мела, верхней, средней и нижней юры и из карбонатных залежей палеозоя. Анализ распределения кислорода по функциональным группам кислородорганических соединений (табл. 4.1) показывает, что на долю кислорода, входящего в функциональные группы кислых компонентов (кислот и фенолов как свободных, так и связанных) в нефтях сеномана приходится примерно 50 %, в нефтях нижележащих горизонтов – от 5 до 20 %.

Таблица 4.1

Распределение кислорода по функциональным группам КОС в нефтях Нижневартовского свода

№ обр.	Месторождение	Горизонт	Кислорода в группах, % отн.					
			COOH своб.	COOH связ.	OH своб.	OH связ.	C = O Кетоны	Других КОС
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Ван-Еганское	ПК ₃	24,2	8,3	1,4	0,5	24,0	42,0
2	Ван-Еганское	AB ₁	2,4	3,6	0,3	0,7	47,8	45,2
4	Ватинское	AB ₁₊₂	1,5	6,8	0	0,9	3,8	87,0
8	Самотлорское	AB ₁	2,1	2,6	0,3	0	31,6	63,4
6	Сев.-Покурское	AB ₁₊₂	1,7	7,0	0	1,3	10,4	79,6
5	Советское	AB ₁	1,6	1,8	0,1	0,1	33,3	63,1
10	Самотлорское	AB ₂₊₃	1,7	3,3	0,3	0,3	55,6	38,8
7	Советское	AB ₂	2,2	2,2	0,2	0	18,8	76,6
18	Ван-Еганское	AB ₃	3,6	5,9	1,1	2,5	50,0	36,9
23	Самотлорское	AB ₄₊₅	1,5	4,1	0,3	0,3	23,1	70,7
25	Советское	AB ₄	1,9	2,2	0,3	0	16,7	78,9

Окончание таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
16	Самотлорское	АВ ₆₊₇	2,1	1,0	0,3	0,3	56,4	39,9
27	Советское	АВ ₆	1,8	4,1	0,3	1,4	45,5	47,0
24	Советское	АВ ₁₀	2,1	2,1	0	0	14,9	80,9
29	Советское	АВ ₁₂	2,6	1,6	0	0	9,8	86,0
46	Тагринское	БВ ₁₄	4,0	9,6	0	2,0	0	84,4
33	Ван-Еганское	БВ ₃	2,4	9,8	0,7	2,2	58,5	26,4
36	Ван-Еганское	БВ ₈	2,7	5,4	1,2	0,5	20,3	69,9
47	Ван-Еганское	БВ ₂₀	2,3	16,8	0,6	2,3	50,0	28,0
38	Вагинское	БВ ₈	0,5	2,9	0	0,4	0,9	95,3
34	Мегионское	БВ ₈	2,8	1,9	0	0,5	0	94,8
35	Самотлорское	БВ ₈	2,3	0,6	0,4	0,4	30,8	65,3
41	Самотлорское	БВ ₁₀	2,8	4,1	0,3	0	48,3	44,5

Анализ усредненных значений содержания КСС различного функционального состава в зависимости от глубины залегания (табл. 4.2), возраста вмещающих пластов (табл. 4.3, 4.4) и углеводородного типа нефти (табл. 4.5) показывает, что максимальное содержание свободных кислот (как сильных, так и слабых) обнаружено в сравнительно молодых, слабо погруженных нефтях сеноманских отложений (горизонт ПК), а также в намного глубже залегающих нефтях юрского горизонта Ю₀ (баженовская свита), т. е. в верхних отложениях мела и юры (табл. 4.5). Нефти верхних отложений палеозоя (кора выветривания, горизонт М) по содержанию свободных кислот практически не отличаются от нефтей низезалегающих. В целом, как с увеличением глубины залегания, так и возраста вмещающих отложений происходит снижение концентраций свободных кислот, что было отмечено ранее другими авторами [69].

Содержание свободных фенолов резко уменьшается при переходе к глубинам > 1500 м, далее практически не изменяется при погружении залежей (табл. 4.2) в выбранном нами интервале глубин или уменьшается при увеличении возраста вмещающих отложений (табл. 4.2 – 4.3).

Для фенолов, как и для кислот, характерно их повышенное содержание в верхнемеловых (альб-сеноманских) и верхнеюрских (Ю₀) нефтях. Нефти верхних отложений палеозоя содержат меньшее количество фенолов, чем нефти низележащих горизонтов.

Пределы изменения и средние значения концентраций КОС в нефтях из отложений разной глубины залегания

Параметры	Глубина залегания, м		
	0–1500	1500–3000	> 3000
Количество образцов	9	97	22
Содержание, % мас. · 10 ² :			
Свободных кислот:			
сильных	<u>0,6–18,6</u> 6,5	<u>0–2,3</u> 0,9	<u>0–2,2</u> 0,6
слабых	<u>4,8–17,8</u> 12,8	<u>0,2–26,1</u> 7,1	<u>0,9–8,5</u> 3,2
Связанных кислот:			
сильных	<u>0,2–30,0</u> 6,4	<u>0–12,0</u> 1,1	<u>0–44,0</u> 1,5
слабых		<u>0–2,5</u> 0,8	<u>0–2,0</u> 1,6
Фенолов:			
свободных	<u>0–14,0</u> 4,2	<u>0–10,0</u> 1,7	<u>0,8–3,5</u> 1,8
связанных		<u>0,7–10,0</u> 1	<u>0–7,2</u> 2,6
Кетонов	<u>0–37,0</u> 18,5	<u>0,32,0</u> 11,2	

Примечание. В числителе даны пределы изменения, в знаменателе – средние значения.

На содержание фенолов при погружении залежи могут сказываться два фактора. Во-первых, при увеличении глубины залегания нефтей и увеличении температуры резервуара происходит уменьшение доли реакционно-способных фенолов (с открытой *ОН*-группой) за счет реакций конденсации, этерификации и др. Содержание инертных (пространственно-экранированных фенолов) в нефти будет возрастать. Действительно, по данным [69] содержание фенолов с открытой *ОН*-группой с глубиной уменьшается, с экранированной – растет. Во-вторых, при погружении залежи и, вследствие этого, увеличении температуры может происходить разрушение крупных органических молекул с образованием фенольных фрагментов. Так, после перегонки или термического крекинга нефти из продуктов извлекается значительно больше фенолов, чем из исходной нефти [277].

Пределы изменения и средние значения концентраций КОС в нефтях из отложений разного возраста

Параметры	Возраст нефтей						
	Меловые	в том числе альб-сеноманские	Юрские	в том числе баженовские	Палеозойские	в том числе коры выветривания	Палеозойские (Волго-Уральская НГО)
Количество образцов	68	8	46	5	15	5	5
Содержание, % мас. · 10 ² :							
Свободных кислот:							
сильных	<u>0-18,6</u> 1,5	<u>0-18,6</u> 7,3	<u>0-16,2</u> 1	<u>0-16,2</u> 4,1	<u>0-1,9</u> 0,7	<u>0-1,9</u> 1,0	<u>0,7-5,1</u> 2,7
слабых	<u>1,4-22,7</u> 11,1	<u>11,7-7,8</u> 14,4	<u>0,3-24</u> 6,6	<u>4,0-21,0</u> 8,5	<u>0,2-5,3</u> 1,8	<u>0,2-4,5</u> 1,8	-
Связанных кислот:							
сильных	<u>0-30,0</u> 1,8	<u>0-30,0</u> 7,2	<u>0-4,4</u> 1,1	<u>0-1,2</u> 0,2	<u>0-2,5</u> 1,5	<u>0-2,4</u> 1,4	<u>0-5,2</u> 1,6
слабых			<u>0-2,5</u> 1,2		<u>0-1,6</u> 1,3	<u>1,2-1,5</u> 1,3	
Фенолов:							
свободных	<u>0-14,0</u> 1,4	<u>0-14,0</u> 4,5	<u>0-10,0</u> 2,8	<u>3,4-10,0</u> 6,2	<u>0,9-3,5</u> 1,9	<u>0,7-2,7</u> 1,6	<u>0,4-8,2</u> 3,2
связанных	<u>0-3,2</u> 0,4	<u>0,7-1,0</u> 0,8	<u>0-7,2</u> 1,8		<u>0-6,0</u> 2,5	<u>2,3-3,7</u> 3,2	
Кетонов	<u>0-37,0</u> 13,2	<u>0-37,0</u> 18,5	<u>3,0-5,0</u> 4,1	-	-	-	-

Примечание. В числителе даны пределы изменения, в знаменателе – средние значения.

Таблица 4.4

**Средние значения функционального состава КОС нефтей по возрастам
вмещающих отложений**

Параметры	Возраст вмещающих отложений										
	<i>sen.</i>	<i>alb</i>	<i>apt</i>	<i>bar.</i>	<i>got.</i>	<i>val.</i>	<i>ber.</i>	J_1	J_3	Pz	J_0
Количество образцов	3	5	14	11	11	17	7	25	15	15	5
Содержание, % мас. · 10 ² :											
Свободных кислот:											
сильных	14,3	3,0	0,8	0,8	0,6	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7	4,1
слабых	–	14,4	6,6	8,8	12,6	11,1	6,7	7,2	5,6	1,8	8,5
Связанных кислот:											
сильных	18,0	0,7	1,1	0,9	0,7	1,2	2,0	1,5	0,9	1,5	0,2
слабых	–	–	–	–	–	–	–	1,4	1,0	1,3	–
Фенолов:											
свободных	5,7	3,8	0,7	0,2	1,8	1,3	0,5	2,4	2,5	1,9	6,2
связанных	0,8	–	–	0,2	0,3	0,6	1,0	1,9	1,7	2,5	–
Кетонов	18,5	–	13,3	14,3	13,2	9,6	16,0	4,1	–	–	–
Кислорода	79,0	–	54,0	43,0	39,0	49,0	44,0	53,0	–	–	–

Таблица 4.5

**Средние значения функционального состава КОС в зависимости
от углеводородного типа нефтей**

Параметры	Углеводородные типы нефтей по [293]				
	I	II–V	VII–VIII	IX	X
Количество образцов	9	3	56	37	23
Содержание, % мас. · 10 ² :					
Кислот свободных:					
сильных	6,5	0,5	1,1	0,6	0,7
слабых	12,8	–	8,6	5,8	4,4
Связанных:					
сильных	6,4	1,0	1,0	1,1	1,5
слабых	–	–	0,2	1,3	1,3
Фенолов:					
свободных	4,2	0,7	1,2	2,2	2,5
связанных	0,9	0,5	0,5	1,9	2,5
Кетонов	18,5	23,0	12,8	4,1	–

По данным [69] при термической обработке нефти более значительно увеличивается содержание фенолов, чем кислот, при этом образуются, в основном, пространственно-неэкранированные фенолы (например, 2,4-диметилфенол) и уменьшается содержание пространственно-экранированных (2, 4, 6-триметилфенол). Эти два процесса могут вносить различный вклад как в общее содержание фенолов в нефти, так и в соотношение фенолов с открытой и экранированной *ОН*-группами. Определение содержания в нефтях всей суммы фенолов кинетическим методом и фенолов с открытой *ОН*-группой потенциометрическим титрованием показало, что их концентрации в нефтях меняются симбатно (рис. 4.1), однако доля фенолов с экранированной *ОН*-группой значительно выше, чем с не экранированной и составляет от 58 % до 99 % (табл. 4.7).

Таблица 4.6

**Средние значения функционального состава
КОС изученных нефтей по горизонтам**

Параметры	Горизонт					
	ПК	АВ	БВ	Ю	Pz	Ю ₀
Количество образцов	10	37	24	37	17	5
Содержание, % мас. · 10 ² :						
Свободных кислот:						
сильных	6	0,7	0,7	0,6	0,5	4,1
слабых	11	6	9,8	6,5	1,4	8,5
Связанных кислот:						
сильных	6	0,9	1,4	1,2	0,9	0,2
слабых		0,2		1,1	1,3	
Фенолов:						
свободных	4	0,8	1,1	2,3	1,2	6,2
связанных	1	0,2	0,7	1,7	2,6	
Кетонов	18,5	13	11,7	5,4		

При увеличении возраста вмещающих отложений снижается суммарное содержание фенолов, с одновременным уменьшением доли пространственно-экранированных фенолов. Это свидетельствует о том, что два вышеописанных процесса идут параллельно, преобладание одного из них определяется температурой, составом нефтематеринских и вмещающих пород, дальнейшей миграцией нефти и ее преобразованием в залежах.

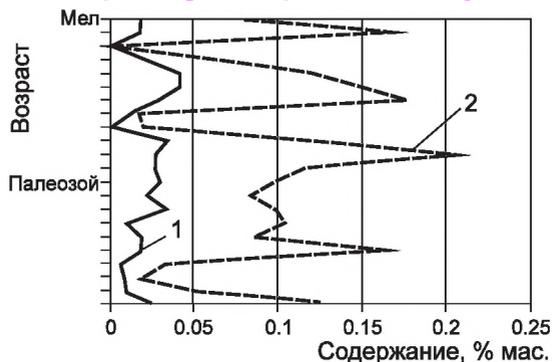


Рис. 4.1. Зависимость изменения содержания фенолов различного строения:

1 – фенолы с открытой *OH*-группой;

2 – фенолы с экранированной *OH*-группой

Концентрация нейтральных КОС (связанных кислот и фенолов) с глубин > 1500 м начинает возрастать. В литературе не обнаружены данные о количественном содержании и динамике изменения концентраций нейтральных КОС в зависимости от глубин залегания нефти. Нейтральные КОС более устойчивы к действию температуры, поэтому их сохранение при погружении залежей вполне закономерно. Увеличение их содержания в нефти может быть связано с исходным органическим веществом. Так, «привнесенное терригенное органическое вещество при последующем катагенезе генерирует нефти парафинового или иногда парафино-нафтенового типа. Основными сохранившимися компонентами являются длинноцепочные алканы и сложные эфиры восков высших растений, а также гумусовые кислоты почв» [260, с. 381]. Гумусовые кислоты – сложные соединения, содержащие в качестве остова конденсированные или разделенные алифатическими, эфирными, сульфидными мостиками нафтеноароматические соединения с заместителями $-OH$ (спиртовые, фенольные), $-COOH$, $-COOR$ и др. [282].

Именно деструкция гумусовых компонентов приводит к образованию фенолов и слабых кислот в свободной или связанной формах. Действительно, наблюдается взаимосвязь содержания наиболее устойчивых связанных фенолов и слабых кислот в исследованных нефтях (рис. 4.2), что может свидетельствовать о едином источнике их образования.

Статистическая обработка массива данных по содержанию углеводородов и гетероатомных соединений 60 нефтей Западной Сибири методом главных компонент [283] позволила выявить взаимосвязи с высокими коэффициентами корреляции концентрационного распределения: слабых кислот – азотистых ос-

нований (0,88), сложных эфиров – сульфидов (0,92), сложных эфиров – азотистых оснований (0,88), фенолов – *VO*-порфиринов (0,86), фенолов – биаренов (–0,87). Наличие сильной взаимосвязи между гетероатомными соединениями и ее отсутствие с широко используемыми геохимическими показателями (соотношение пристан/фитан, четные УВ/нечетные УВ и др.) свидетельствует о независимости происхождения и преобразования гетероатомных соединений, хотя их структурное и генетическое единство с углеводородами является доказанным фактом [284].

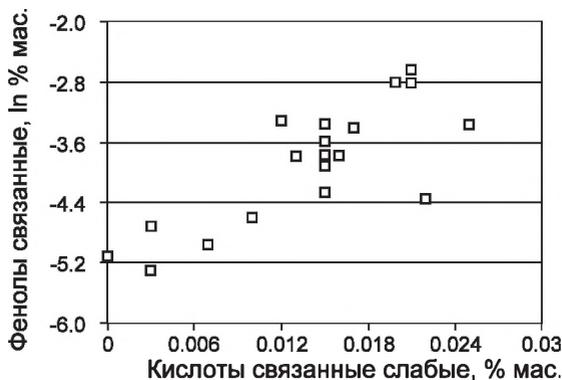


Рис. 4.2. Взаимосвязь связанных кислот и фенолов

Таблица 4.7

Содержание суммы фенолов и фенолов с открытой *ОН*-группой в нефтях

Номер абзаца	Месторождение	Глубина, м	Содержание		
			% мас. · 10 ²		% отн.
			Открытая <i>ОН</i> -группа	Сумма <i>ОН</i> -групп	Экранированная <i>ОН</i> -группа
Нефти меловых отложений					
1	2	3	4	5	6
1	Ван-Еганское	959–964	2,2	14,1	84
2	Ван-Еганское	964–969	1	13,7	93
8	Самотлорское	1696–1710	0,2	14,1	99
10	Самотлорское	1716–1744	0,3	17,5	98
18	Ван-Еганское	1775–1780	0,5	9,4	95
35	Самотлорское	2098–2130	0,3	17,3	98
41	Самотлорское	2301–2321	0,2	12,8	98
42	Ван-Еганское	2348–2357	0,3	9,7	97

1	2	3	4	5	6
47	Ван-Еганское	2524–2527	0,4	16,2	97
			Среднее	13,9	95
Нефти юрских отложений					
78	Селимхановское	2271–2282	1,3	3,6	57
50	Самотлорское	2360–2395	0,2	10,2	98
69	Останинское	2484–2488	2,8	23,5	88
85	Мирное	2507–2521	3,5	15,9	78
128	Н. Табаганское	2573–2579	0,2	2,2	95
52	Ван-Еганское	2610–2612	0,3	8,6	97
62	Крапивненское	2654–2664	4,2	19,2	78
58	Н. Табаганское	2672–2679	0	0	–
68	Крапивненское	2676–2680	3	20,7	85
64	Федюшкинское	2832–2836	2,8	14,5	81
82	Сев. Калиновое	2871–2875	1,9	18,7	90
106	Широтное	2878–2883	2	9,7	79
108	Н. Табаганское	2938–2952	4,3	16,7	74
117	Урманское	3236–3240	2,2	8	72
			Среднее	13,2	82
Нефти палеозойских отложений					
102	Останинское	2770–2785	1,1	6,5	83
103	Сев. Останинское	2821–2824	1	2,9	65
107	Ю. Тамбаевское	2997–3002	0,7	4,1	83
109	Сев. Калиновое	3030–3041	1,9	18,4	90
110	Арчинское	3033–3042	3,1	12,9	76
111	Арчинское	3053–3067	2,3	10,7	78
112	Урманское	3075–3081	2,7	15,6	83
113	Н. Табаганское	3080–3090	2	10,5	81
114	Арчинское	3108–3122	3,5	13,4	74
115	Калиновое	3120–3140	1,1	11,6	90
			Среднее	10,7	80

Сопоставление содержания КСС в нефтях палеозойских отложений Западной Сибири и Волго-Урала (табл. 4.3) показывает повышенное содержание в последних свободных кислот и фенолов (в 1,5 и 3 раза соответственно). Содержание связанных кислот одинаково для нефтей из палеозойских отложений этих регионов, однако пределы изменения их содержания для нефтей Волго-Урала значительно выше. Повышенные концентрации КОС в этих нефтях, наряду с различными условиями накопления осадков и их диагенеза могут быть

связаны с глубиной залегания палеозойских отложений. Так, палеозойские отложения Западной Сибири залегают на глубинах 3000–4000 м, а Волго-Урала – 1100–1500 м, что не исключает прохождения процессов микробияльного окисления нефтей, приводящего к увеличению содержания КОС.

Таким образом, приведенные данные показывают, что содержание всех классов КОС в нефтях колеблется в сравнительно широких пределах, отражая природное разнообразие нефтей. Выявленные существенные различия в содержании КОС нефтей указывают на то, что КОС являются гораздо более чувствительными индикаторами природных превращений нефти, чем углеводороды и данные по их концентрационному распределению могут и должны широко использоваться при геохимических обобщениях.

4.1.2. Функциональный состав кислородорганических соединений природных битумов

Авторами работ [285, 286] были проведены исследования хлороформенных экстрактов нефтебитуминозных пород месторождений Мунайлы и Иманкара (Западный Казахстан), которые приурочены к продуктивным отложениям мезозойского возраста (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Физико-химические характеристики природных битумов

Место-рождение	Глубина залегания, м	Содержание битума в породе, % мас.	Содержание, % мас.				
			<i>S</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>УВ</i>	<i>СAB</i>
Мунайлы	поверхн.	17	1,32	0,62	3,2	–	–
Иманкара	6–15	40	0,95	1,25	4,2	48,3	51,7

Анализ образцов показал, что количество кислот в связанном состоянии в несколько раз меньше, чем в свободном, в то время, как содержание связанных фенолов превалирует над свободными (табл. 4.9). Аналогичное распределение КСС наблюдается для молодых нефтей сеноманских отложений Западной Сибири (табл. 4.3 – 4.6), однако, содержание КОС в природных битумах на порядок превышает их содержание в нефтях.

**Функциональный состав кислородсодержащих соединений
природных битумов**

Месторождение	Содержание, % мас.			
	COOH-групп		ОН-групп	
	свободн.	связан.	свободн.	связан.
Мунайлы	1,05	0,44	0,23	0,35
Иманкара	0,96	0,46	0,08	0,15

**4.1.3. Распределение кислородсодержащих соединений
между прямогонными фракциями нефтей**

Кислородорганические соединения, в первую очередь кислые, могут оказывать отрицательное влияние на качество нефтепродуктов из-за повышенной способности к смолообразованию и коррозионной активности. Изучая содержание и состав КОС, попадающих в нефтяные фракции в процессе перегонки, можно делать обоснованные заключения о целесообразности очистки нефтепродуктов и предварительные заключения о молекулярных массах КОС.

Характер распределения КОС между прямогонными фракциями изучен на примере нефтей из трех горизонтов Самотлорского месторождения (табл. 4.10). Помимо условий залегания, эти нефти заметно различались по концентрациям в них гетероэлементов и САВ, а так же по групповому углеводородному составу: готеривская нефть являлась нафтеново-метановой, валанжинская – метаново-нафтеновой и юрская – метановой (по классификации А. Ф. Добрянского [5]). Проведенный анализ 50-градусных фракций и остатков, полученных при стандартной перегонке в аппарате АРН-2 [245, 278, 287–289], указал на существенные различия в распределениях КОС между этими продуктами (рис. 4.3). Так, во фракциях менее погруженной готеривской нефти горизонта АВ₆₊₇ концентрации КСС всех типов постепенно повышаются с возрастанием температуры их выкипания и, в основном, концентрируются в остатке. Содержания свободных кислот и фенолов во фракциях метаново-нафтеновой валанжинской нефти горизонта БВ₈ с ростом температуры кипения проходят через максимумы, приходящиеся на дистилляты 450–490 и 400–450 °С соответственно. В метановой юрской нефти горизонта Ю₁ максимум наблюдается только для сложных эфиров (связанных кислот), причем он приходится на ниже кипящую фракцию (350–400 °С). Это свидетельствует о неодинаковости молекулярно-массовых распределений различных типов КОС в разнотипных нефтях и уменьшении их молекулярных масс по мере погружения залежей.

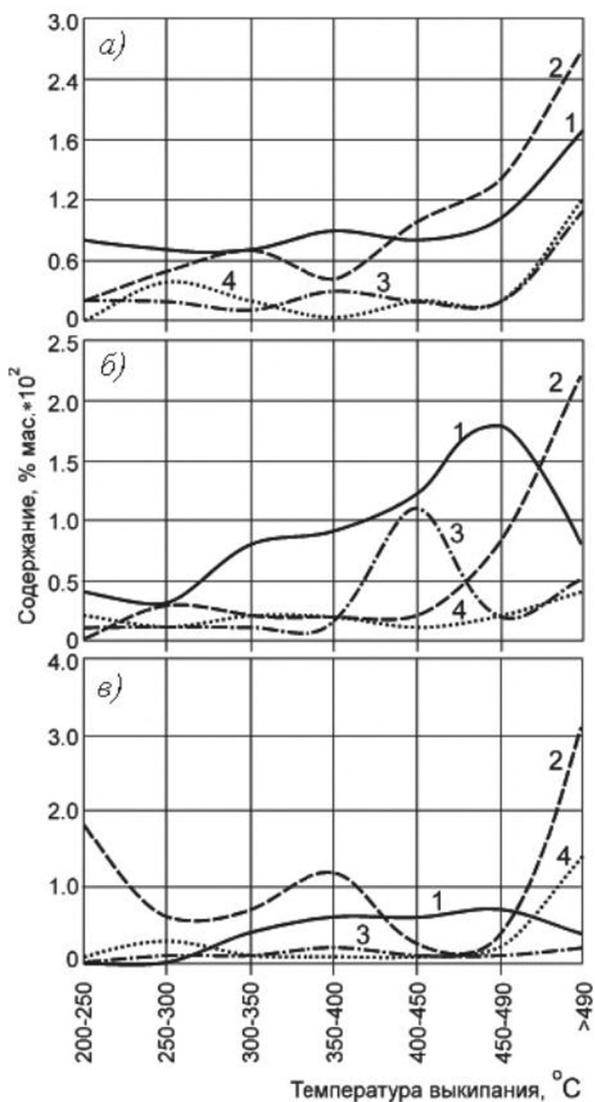


Рис. 4.3. Концентрации КОС во фракциях нефтей Самотлора.

Нефти горизонтов: а – АВ₆₊₇; б – БВ₈; в – Ю₁;

1 – свободные и 2 – связанные кислоты; 3 – свободные и 4 – связанные фенолы

При подведении материальных балансов показано, что после перегонки в сумме фракций содержится больше кислот, сложных эфиров и фенолов, чем в исходных нефтях (табл. 4.11), хотя общие концентрации кислорода в сырых нефтях и суммах полученных из них фракций, определенные прямым методом, различаются не более чем на 3–5 отн. %. Известно, что высокотемпературная вакуумная перегонка всегда сопровождается деструкцией молекул нефтяных смол [277]. Выходы и состав продуктов этого распада, естественно, зависят от содержания и химической природы нативных нефтяных смол. Летучие кислородсодержащие продукты распада смол, переходя в дистиллятные фракции, и обуславливают наблюдаемые приросты суммарных концентраций КСС. Для наиболее погруженной и, значит, метаморфически более превращенной юрской нефти характерны наименьшие приросты концентраций КСС при перегонке, что может быть обусловлено как ее пониженной смолистостью (см. табл. 4.10), так и структурными особенностями и повышенной прочностью молекул содержащихся в ней САВ (в природных процессах катагенной термодеструкции в нефтях должны сохраняться наиболее термостойкие высокомолекулярные соединения).

Таблица 4.10

Характеристики нефтей Самотлорского месторождения

Горизонт	Интервал перфорации, м	Возраст отложений	Массовая доля, %			
			<i>S</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>САВ</i>
АВ ₆₊₇	1750–1756	готерив	1,16	0,03	0,39	7,2
БВ ₈	2098–2130	валанжин	0,92	0,1	0,26	11,8
Ю ₁	2360–2395	юра	0,82	0,03	0,37	5,9

Таблица 4.11

Изменение содержания КСС при фракционной разгонке нефтей, % отн.

Нефть горизонта	Кислоты свободные	Кислоты связанные	Фенолы
АВ ₆₊₇	230	720	480
БВ ₈	300	580	100
Ю ₁	100	130	100

Наибольшие приросты содержания КСС наблюдаются при перегонке (термообработке) нафтеново-метановой готеривской нефти, залегающей на меньшей глубине и, по-видимому, метаморфически менее превращенной по сравнению с двумя другими рассматриваемыми нефтями.

Не исключено, что величина прироста суммарных концентраций сравнительно низкомолекулярных (попадающих в дистиллятные фракции) КОС в результате высокотемпературной вакуумной перегонки нефти может служить еще

одним критерием оценки глубины метаморфической превращенности последней в недрах.

4.1.4. Функциональный состав кислородсодержащих компонентов продуктов переработки товарной западно-сибирской нефти

Интересными объектами исследования явились продукты фракционирования сборной нефти месторождений Западной Сибири, поступавшей на переработку на НПЗ г. Уфы. Нефть разделялась на установках опытного цеха института БашНИИ НП в условиях, приближенных к условиям заводской нефтепереработки, по следующей схеме.

На первой стадии из нефти при атмосферном давлении отгонялись дистилляты, выкипающие до 350 °С с получением мазута > 350 °С с выходом 50,1 мас. % на сырье (табл. 4.12) [245, 290]. При дальнейшей вакуумной перегонке мазута отбирались дистилляты, выкипающие до температуры 540 °С (в пересчете на атмосферное давление). Выход вакуумного остатка (гудрона) > 540 °С составил 19,7 мас. % на исходную нефть. После разбавления гудрона избытком легкого бензина НК-40 («Добен-процесс») из гудрона осаждался асфальтит, представлявший собой смесь, содержащую 65 мас. % асфальтенов и 35 % смол. Оставшийся деасфальтизат экстрагировался техническим жидким бутаном под давлением, в результате чего получались, так называемые, «бутановые» смолы (с примесью 3,8 мас. % асфальтенов) и конечный рафинат.

Как показал анализ отмеченных продуктов, после атмосферной перегонки 83 % начального количества кислорода в сырой нефти аккумулируются в составе мазута > 350 °С (табл. 4.12); количество свободных и связанных кислых КОС в нем оказалось в 2,6–3,4 раза большим, чем их обнаруживалось в исходной сырой нефти, а количество кетонов составило лишь 70 % от первоначального в нефти (табл. 4.13).

На стадии вакуумной перегонки мазута продолжалась термодеструкция содержащихся в нефти смолистых веществ; общая убыль последних достигла 45,7 отн. %, но более чем вдвое повысилось содержание асфальтенов. Вследствие продолжавшегося распада смол содержание кислорода в полученных дистиллятах и гудроне > 540 °С дополнительно сократилось, упав до 64,8 % от исходного, причем атомы кислорода распределились между отгоном и остатком в сопоставимых количествах. Как показали результаты подведения материальных балансов, на этой стадии вновь резко возросло содержание в продуктах перегонки кислых КСС (и свободных, и связанных), причем резко преобладающая доля их осталась в составе гудрона. Еще несколько снизилось суммарное количество кетонов по сравнению с их исходным содержанием в нефти.

**Некоторые характеристики товарной западно-сибирской нефти
и продуктов ее разделения**

Продукты	Выход, мас. % на		Содержание, мас. %			Доля, % от количества в нефти		
	нефть	оста-ток	О	асфаль-тенов	смола	О	асфаль-тенов	смола
Нефть	100	–	0,6	1,2	11,5	100	100	100
Мазут	50,1	–	1	–	–	83	–	–
Дистиллят 350–540 °С	30,4	–	0,7	–	–	35,5	–	–
Гудрон > 540 °С	19,7	100	0,9	10,6	31,7	29,3	208	54,3
Асфальтит	3,1	15,7	1,5	65	35	7,2	201	9,5
Деасфальтизат	16,6	84,3	0,8	0,4	31,1	22,1	7	44,8
Бугановые смолы	5,4	27,2	1,5	3,8	96,2	9,8	7	42,8
Рафинат	11,2	57,1	0,9	Следы	2	12,3	–	2

Таким образом, термообработка нефти при 350–400 °С сопровождается значительным обогащением продуктов кислыми КСС, в 7–9 раз свободными кислотами и фенолами и еще сильнее – более чем в 22 раза – сложными эфирами (связанными кислотами) и обеднением соединениями кетонного характера. На последующих, низкотемпературных стадиях разделения – деасфальтизации гудрона и обессмоливания полученного деасфальтизата идет распределение кислородсодержащих соединений между выделяемыми продуктами без изменения общего количества атомов кислорода и КОС в системе. При деасфальтизации гудрона бензином в тяжелый продукт переходят около 60 % свободных кислот, 70 % сложных эфиров и свободных фенолов и лишь 35 % связанных фенолов. При обессмоливании деасфальтизата бутаном в осаждающихся веществах оказалась резко преобладающая часть сложных эфиров и кетонов и лишь 40 % свободных кислот.

Общая степень очистки гудрона от свободных кислот достигла 75 %, от связанных фенолов – 88 %, от эфиров и свободных фенолов – 98 %. Доля кетонов в высокомолекулярных продуктах очистки гудрона и бугановых смолах – оказалась очень низкой и 89 % их после проведенных операций остались в составе конечного рафината. Очевидно, это указывает на невысокую склонность кетонов к межмолекулярной ассоциации и участию в образовании макрочастиц нефтяных дисперсных систем.

Распределение КСС между продуктами товарной западно-сибирской нефти*

Продукты	Функциональные группы				
	-COOH		-OH		C = O
	свободные	связанные	свободные	связанные	
Нефть	10,7/100	0,9/100	2,3/100	1,3/100	0,32/100
Мазут	56,0/260	5,0/280	15,7/340	7,2/280	0,45/70
Дистиллят 350–540 °С	7,1/20	2,9/97	2,9/38	1,1/26	0,25/24
Гудрон > 540 °С	388/710	102/2230	102/870	11,2/170	0,46/28
Асфальтит	1480/430	462/1590	461/620	24,4/58	0,11/1
Деасфальтизат	185/280	35,0/640	35,0/250	8,8/110	0,52/27
Бутановые смолы	209/105	100,0/600	100,0/230	22,0/90	0,11/2
Рафинат	15,0/175	3,5/40	3,5/20	2,3/20	0,72/25

* – числитель – концентрация, $10^3 \cdot \text{мас. \%}$, знаменатель – доля от исходного количества в сырой нефти.

4.1.5. Нейтральные КСС тяжелых нефтяных остатков

Вакуумные остатки (> 450 °С) товарной западно-сибирской и нефтей из трех горизонтов Самотлорского месторождения получены после разгонки в стандартных условиях в аппарате АРН-2 (ГОСТ 11011-85). Остатки деасфальтенизировали «горячим» методом Гольде, деасфальфальтенизаты (мальтены) делили на ряд фракций с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК при соотношениях сырье : сорбент 1:20. При фракционировании использован последовательный ряд стандартных элюентов: петролейный эфир 70–100 °С, смеси петролейный эфир + бензол (95:5 и 85:15 по объему), бензол, смесь спирт + бензол (1:1). Контроль за разделением проводили по показателю преломления выделенных фракций после отгона растворителей: насыщенные углеводороды – до 1,49, I группа ароматических углеводородов (АУВ) – 1,49–1,53, II группа АУВ – 1,53–1,55, III группа АУВ – 1,55–1,59 и IV группа АУВ – > 1,59. Смолы десорбировали смесью спирт + бензол. Результаты анализа исходных остатков и полученных хроматографических фракций приведены в табл. 4.14 и 4.15.

Общие характеристики нефтяных остатков

Показатели	Остатки из нефтей			
	АВ ₆₊₇	БВ ₈	Ю ₁	товарной
Выход мас. % на нефть	29,5	18	15,6	29,4
Содержание, мас. %:				
углерода	86,43	86,53	85,8	85,33
водорода	10,63	10,48	11,13	10,93
азота	0,48	0,47	0,43	0,45
серы общей	2,07	1,63	2,08	2,13
серы сульфидной	0,93	1,6	0,82	1,16
кислорода	0,39	0,89	0,56	1,16
кетонных C = O-групп	0,71	2	0,61	0,7
COOH-групп	0,019	0,008	0,004	0,031
ОН-групп	0,011	0,005	0,002	0,002
COOR-групп	0,012	0,022	0,031	0,005
Групповой состав мас. % на нефть:				
насыщенные УВ	2,23	2,1	2,55	4,67
ароматические УВ	17,47	8,73	8,2	17,12
из них:				
I группа	2,21	1,78	1,09	4,01
II группа	1,13	1,25	1,42	2,57
III группа	6,92	2,46	2,72	4,47
IV группа	7,21	3,37	2,97	5,82
смолы	6,05	4,4	3,05	5,46
асфальтены	2,74	2,35	1,44	1,25

Вакуумные остатки исследованных нефтей близки по содержанию углерода и азота и различаются по концентрациям серы, кислорода, смол и асфальтенов (табл. 4.14). Кислоты, фенолы и сложные эфиры содержатся в остатках в незначительных количествах, основную массу кислородсодержащих соединений составляют кетоны. Самыми представительными гетероатомными компонентами остатков являются сернистые соединения, 40–98 % которых составляют сульфиды.

При анализе продуктов разделения остатков установлено, что во фракциях насыщенных УВ нет никаких кислородсодержащих групп. Это подтверждается

результатами спектрального анализа. В ИК-спектрах образцов нет полос поглощения $C = O$ и OH -групп. Карбонильная полоса при 1710^{-1} см появляется во фракциях АУВ, причем отнесение этой полосы к кетонам, а не к кислотам или сложным эфирам, подтверждается тем, что не наблюдается ее сдвига при обработке продуктов водно-спиртовым раствором щелочи при комнатной температуре или кипячении. Суммарное содержание кетонов во всех хроматографических фракциях соответствует их содержанию в остатке, расхождения в балансах не превышают 10 отн. %.

Основная часть кетонов сосредоточена в ароматических фракциях остатков и их доля увеличивается при переходе от группы I к группе IV АУВ (табл. 4.15).

Судя по ИК-спектрам, при переходе от фракции I к фракции IV АУВ уменьшается доля длинноцепочных заместителей (отношение D_{1610}/D_{720}) увеличивается от 0,7 до 1,3), возрастает содержание полициклоароматических УВ (повышение интенсивности полос при 815 и 875 cm^{-1}). Увеличивается интенсивность полосы поглощения $1710\ cm^{-1}$, при чем величина отношения D_{1710}/D_{1610} меняется симбатно содержанию кетонных групп $C = O$, определенных при функциональном анализе. Расчеты на основе результатов измерения молекулярных масс и функционального анализа (табл. 4.15) показали, что карбонильные группы содержатся в 20–40 % молекул АУВ, если эти КОС монофункциональны.

В спирт-бензольных смолах остатков, по данным ИК-спектроскопии и функционального анализа, КОС представлены в основном кислотами.

Таблица 4.15

Средние молекулярные массы хроматографических фракций нефтяных остатков и содержание в них кетонных групп $C = O$

Фракции	Молекулярная масса фракций нефтей. у. е.				Содержание групп $C = O$, мас. %, во фракциях нефтей			
	АВ ₆₊₇	БВ ₈	Ю ₁	товарной	АВ ₆₊₇	БВ ₈	Ю ₁	товарной
I-группа	550	580	530	420	1,3	0,9	0,53	0,22
II-группа	580	680	600	500	2,05	–	1,67	0,42
III-группа	600	760	650	570	0,36	0,6	0,71	0,75
IV-группа	630	1010	850	570	2,61	0,69	1,54	1,68

4.2. Состав нефтяных карбоновых кислот

Особенности группового состава, молекулярно-массовых распределений (ММР) и строения молекул кислот из нефтей, различающихся по содержанию

гетероэлементов и условиям залегания, установлены с помощью масс- и хромато-масс-спектрометрического анализа выделенных концентратов КОС после их дополнительной очистки от сопутствующих веществ методом градиентно-вытеснительной хроматографии (гл. 2.2) [293–295]. Исследовались наиболее полярные фракции, выделенные посредством адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном силикатом калия (элюент спирт – толуолмуравьиная кислота). Выходы этих концентратов и концентрации в них кислых компонентов приведены в разделе 2.1.

4.2.1. Групповой состав нефтяных кислот

Известно, что углеродные каркасы молекул нефтяных кислот могут иметь алифатическое, алициклическое, ароматическое или гибридное строение. В табл. 4.16 приведены некоторые типы таких кислот различающихся по степеням водородной ненасыщенности (z), их эмпирические формулы и молекулярные массы триметилсилиловых эфиров первых членов соответствующих их гомологических рядов.

По данным [119] товарная западно-сибирская нефть (смесь нефтей самотлорской – 66 %, усть-балыкской – 18,9 %, правдинской – 15,1 %) по всем характеристикам близкая к метаново-нафтовым нижнемеловым нефтям провинции значительно богаче извлекаемыми щелочной экстракцией алифатическими ($z = 0$) и моноциклическими нафтеновыми ($z = 2$) кислотами, чем резко нафтеновая сеноманская нефть Ван-Еганского месторождения (табл. 4.17).

Масс-спектрометрически анализируя концентраты, выделенные из разнотипных нефтей (табл. 4.18), было обнаружено, что нафтеновые нефти из слабо погруженных залежей (месторождения Тобеджик, Кичик-Бель, Русское) также содержат повышенные количества кислот, формально характеризующихся величинами $z = 0, 2, 4$. Однако ММР этих соединений бимодальны, что иллюстрируется на рис. 4.4 – 4.6 распределениями кислот с водородными ненасыщенностями $z = 2, 4, 6$. Первые максимумы на приведенных кривых ММР отвечают моно-, би- и трициклическим нафтеновым кислотам, а вторые (для кислот нефтей Кичик-Бель и Тобеджик) явно вызваны наложением пиков ионов изобарных нафтеноареновых кислот. Вторые максимумы имеются только в ММР кислот, выделенных из тяжелых смолистых нефтей, обогащенных ароматическими соединениями, хотя в целом характер распределения кислот по числу атомов углерода в молекуле (N_c) не носит явной связи с характеристиками исходных нефтей (см. гл. 2.1, табл. 2.5).

Эмпирические формулы и возможные типы кислот различной водородной ненасыщенности (Z) с изобарными молекулярными массами (ММ)

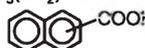
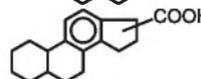
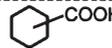
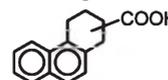
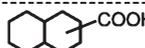
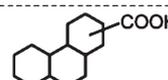
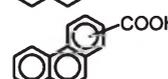
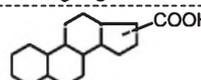
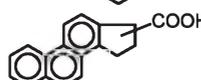
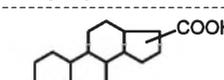
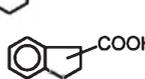
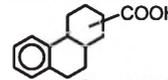
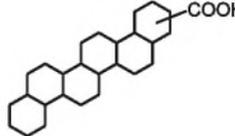
Группа	z	Структурная формула	Силильные производные первых членов гомологических рядов	
			Формула	ММ
I	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	132
	14		$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	244
	14		$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)$	342
II	2		$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	186
	16		$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	312
III	4		$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	254
	18		$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	254
IV	6		$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	308
	20		$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	294
V	8		$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	348
	8		$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	194
	22		$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	334
VI	10		$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	402
	10		$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	244
VII	12		$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	288
	12		$\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	470

Таблица 4.17

Групповой состав нефтяных кислот $C_nH_{2n-z}O_2$ по данным [119]

Нефть	$z =$						
	0	2	4	6	8	10	12
Товарная западно-сибирская	49,6	24,6	10	1,2	3,6	5,3	5,7
Самотлорская БВ ₈	23,7	10,5	17,6	17,9	13,8	10,5	5,8
Ван-Еганская ПК ₁	6,4	11,8	27,3	27,1	13,3	7,4	6,7

Таблица 4.18

Групповой состав кислот $C_nH_{2n-z}O_2$ из нефтей разных месторождений

Нефть месторождения	$z =$						
	0	2	4	6	8	10	12
Тобеджик	22,4	20,4	17,9	10,7	7,5	7,8	13,3
Русское	14,9	29,4	25,2	10,5	7,4	7,1	5,5
Кичик-Бель	30,8	20,9	10,8	6,9	10,8	9,2	10,6
Самотлор	23,9	11,6	12,5	9,8	10,5	16	15,7

Отметим, что максимумы в ММР кислот тяжелой высокосернистой кичик-бельской нефти сдвинуты в область меньших молекулярных масс по сравнению с ММР кислот из иных изученных нефтей (рис. 4.4 – 4.6). Пониженные молекулярные массы кислот, содержащихся в этой нефти, подтверждаются и результатами измерений молекулярных масс выделенных концентратов криоскопией в нафталине (гл. 2.1).

В группе кислот с $z = 12$ (рис. 4.7) обнаружено значительное содержание кислот, молекулярные массы которых соответствуют динафеноароматическим кислотам. Наличие в этой группе изобарных гексациклических нафтеновых кислот исключено, так как они имеют значительно большие молекулярные массы.

Кислоты с $z = 8, 10$ не имеют ярко выраженных максимумов в их ММР. Это связано с тем, что стерановые и гопановые кислоты обладают узким диапазоном молекулярных масс [6, 9, 11, 27] и в суммарном спектре ММР являются минорными компонентами, не выделяющимися в общей массе изобарных кислот.

В целом, результаты масс-спектрометрического группового анализа выделенных концентратов кислот показали наличие изобарно-гомологических рядов $z = 2 + 14n$, $z = 4 + 14n$ и т. д. Присутствие таких изобарно-гомологических рядов и соотношения изобарных структур кислот могут отражать изменение состава исходного органического вещества и условий его преобразования.

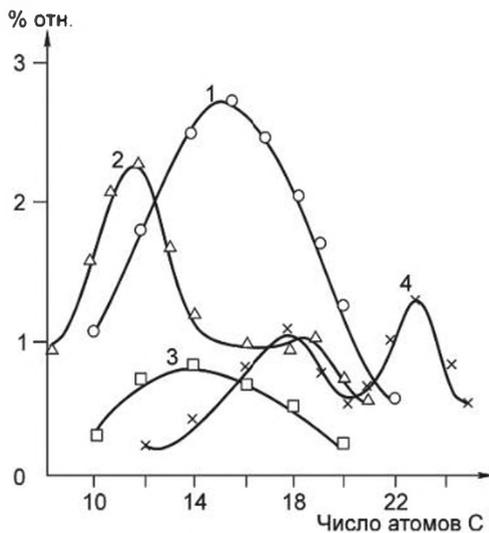


Рис. 4.4. Кривые ММР кислот с $z = 2 + 14n$.
Месторождения: 1 – Русское; 2 – Кичик-Бель; 3 – Саотлор; 4 – Тобеджик

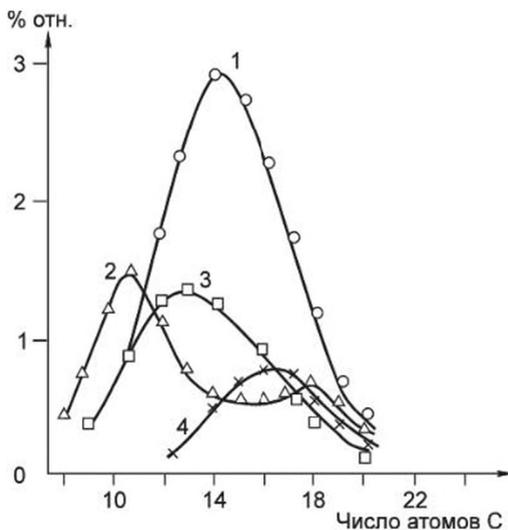


Рис. 4.5. Кривые ММР кислот с $z = 4 + 14n$.
Месторождения: 1 – Русское; 2 – Кичик-Бель; 3 – Саотлор; 4 – Тобеджик

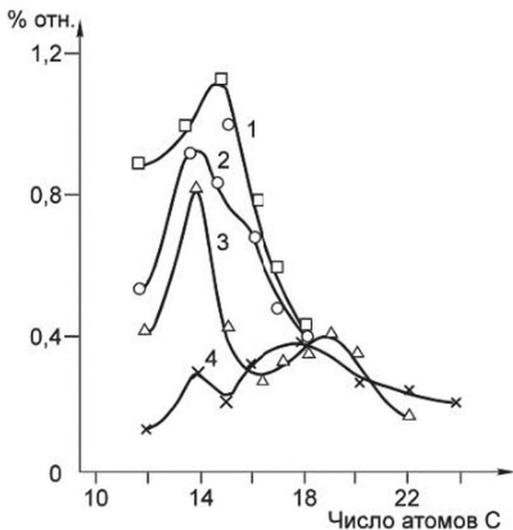


Рис. 4.6. Кривые ММР кислот с $z = 6 + 14n$.
Месторождения: 1 – Русское; 2 – Кичик-Бель; 3 – Самотлор; 4 – Тобеджик

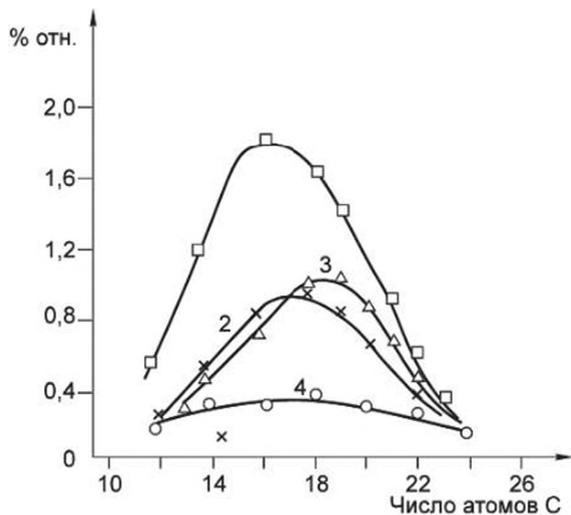


Рис. 4.7. Кривые ММР кислот с $z = 12 + 14n$.
Месторождения: 1 – Русское; 2 – Кичик-Бель; 3 – Самотлор; 4 – Тобеджик

Несколько более детальному анализу был подвергнут концентрат кислот, выделенный по аналогичной методике из самотлорской нефти. Этот концентрат был дополнительно разделен на две части – растворимую в гексане, сравнительно низкомолекулярную ($MM = 800$ у. е.) и не растворимую в гексане высокомолекулярную ($MM = 1200$). В последней оказались сконцентрированы соединения, содержащие основную массу сернистых и азотистых компонентов исходного концентрата. Гексан-растворимая фракция концентрата содержала лишь 0,55 мас. % серы и 0,14 мас. % азота.

Кислоты, растворимые в гексане, были очищены с помощью ионообменной хроматографии с последовательным использованием в качестве элюентов толуола и смеси спирт – толуол – муравьиная кислота по методике [246]. В последнем, наиболее полярном элюате удалось выделить кислоты, содержание серы в котором не превышало 0,2 мас. %, азот отсутствовал вовсе.

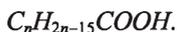
Этот полярный элюат подвергли дополнительному адсорбционно-хроматографическому разделению на активированном угле марки БАУ, последовательно элюируя фракции гексаном, толуолом и хлороформом, содержащим добавку 5 % муравьиной кислоты. Масс-спектральный анализ полученных фракций (табл. 4.19) показал, что по описанной схеме принципиально возможно не только очищать кислоты от примесей гетероатомных соединений иных классов, но фракционировать их согласно особенностям строения углеродных скелетов молекул [297–299].

Таблица 4.19

Результаты масс-спектрального анализа фракций кислот самотлорской нефти, выделенных с использованием хроматографии на угле

Продукты	$z =$						
	0	2	4	6	8	10	12
Исходный концентрат	23,9	11,6	12,5	9,8	10,5	16	15,7
Гексановый элюат	7,1	12,3	23,5	20,7	20,5	9,7	6
Хлороформный элюат	16,9	12	26,3	13,6	12,3	8,3	10,5

Особый интерес представила фракция, десорбированная с угля толуолом. В масс-спектре (рис. 4.8 *a*) этой фракции присутствовали пики соответствующие кислотам только одного гомологического ряда $m/e = 326 + 14k$ ($k = 0-6$) с брутто-формулой



Самыми характерными в ИК-спектре этой фракции были полосы поглощения ароматического кольца и карбоксильной группы. На основании масс-спектра осколочных ионов обнаруженный гомологический ряд был идентифицирован как ряд моноароматических стероидных кислот со структурой I (рис. 4.9). В пользу такой структуры свидетельствует наличие в масс-спектре интенсивных характеристических фрагментных ионов с m/e 279, 167 и 253 (в порядке снижения интенсивности). Первый осколочный ион может образовываться при отрыве от молекулярного иона алкильного радикала и молекулы воды [300]. Для проверки нами синтезирована кислота II (рис. 4.9) [295] и показано, что в ее масс-спектре (рис. 4.8 б) наиболее интенсивными также являются ионы с m/e 279 (100 %), 253 (25 %) и 167 (65 %), соотношения которых близки к наблюдаемым в спектре I.

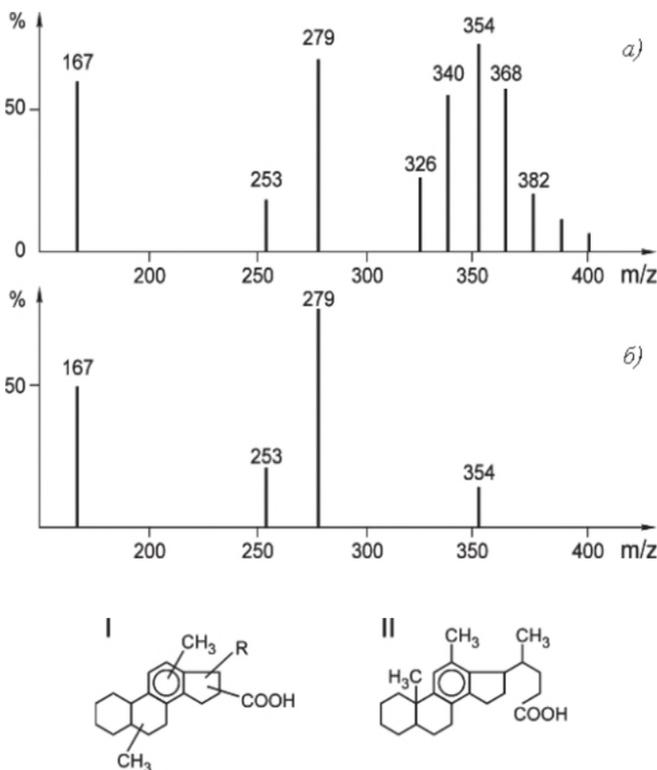


Рис. 4.9. Масс-спектры фракции, десорбированной с угля толуолом (а), и синтетической ароматической кислоты (б); структуры стероидных кислот нефти (I) и синтетической (II)

Ранее в самотлорской нефти были обнаружены моноароматические стерановые углеводороды аналогичного строения [300], высказаны предположения о вероятных путях их образования из стеролов вследствие дегидратации последних при контакте с глинами при повышенных температурах. Протекание таких реакций подтверждено и модельными экспериментами, в ходе которых изучались превращения холестерина на алюмосиликатах [300]. Можно ожидать, что аналогичные реакции будут протекать при контакте с глинами и биосинтетических стероидных, например, желчных кислот.

4.2.2. Состав нефтяных алифатических кислот

Хроматомасс-спектрометрический анализ концентратов кислот [296], выделенных из ряда нефтей с помощью хроматографии на силикагеле, модифицированным силикатом калия (элюент спирт – толуол – муравьиная кислота) показал, что во всех нефтях, независимо от их химического типа и условий залегания, присутствуют жирные кислоты с молекулярными массами от 180 до 380 у. е. (табл. 4.20). Общим для всех нефтей является существенное преобладание кислот с четным числом атомов углерода в молекуле, особенно стеариновой.

Повышенное содержание сумм пальмитиновой и стеариновой кислот в нефтях Западной Сибири соответствует высокой распространенности этих кислот в липидах живых организмов и в органическом материале осадочных пород. Так, отношение $(C_{16} + C_{18})/2C_{17}$, используемое в качестве меры относительной концентрации четных и нечетных жирных кислот достигает в исследованных нами нефтях значений 8 и более, что значительно превышает величину этого отношения для древних осадков [2]. Полученные результаты дают основания предполагать, что исследованные нефти претерпели микробиологическую деградацию.

Наряду с насыщенными кислотами, во всех концентратах присутствует непредельная монокарбоновая кислота $C_{18:1}$ в количествах, сопоставимых с содержанием гидрированного аналога, что тоже может быть связано с микробиальным окислением нефтей [52].

В нефтях Русского и Самотлорского месторождений, как индивидуальное соединение, присутствующее в сравнительно большой концентрации, идентифицирована также дегидроабиетиновая кислота. Ранее было показано [52], что содержание дегидроабиетиновой кислоты при биodeградации нефти не меняется, так что ее повышенная концентрация в нефти, по-видимому, обусловлена вкладом органических соединений континентального происхождения (смоляных кислот) в исходное нефтематеринское вещество.

Индивидуальный состав алифатических кислот некоторых нефтей

Кислоты	Содержание, отн. % в нефтях месторождений			
	Тобеджик	Русское	Кичик-Бель	Самотлор
$C_7H_{14}O_2$	–	3,6	–	–
$C_8H_{16}O_2$	–	5,7	–	–
$C_9H_{18}O_2$	3,9	8,7	0,9	1,6
$C_{10}H_{20}O_2$	9,4	12,3	3,2	3,6
$C_{11}H_{22}O_2$	5,1	9,9	2,3	2
$C_{12}H_{24}O_2$	6,8	9	5,1	6
$C_{13}H_{26}O_2$	5,5	4,2	2,3	2,1
$C_{14}H_{28}O_2$	5,8	9,9	7,3	9,9
$C_{15}H_{30}O_2$	5,3	1,1	4,6	3,9
$C_{16}H_{30}O_2^*$	–	–	1,6	–
$C_{16}H_{32}O_2$	32,3	17	39,2	51,6
$C_{17}H_{34}O_2$	3,5	1,2	–	1,3
$C_{18}H_{34}O_2^*$	10,4	5,8	16	9,2
$C_{18}H_{36}O_2$	12	11,1	14,7	8,8
$C_{19}H_{38}O_2$	–	0,5	1,5	–
$C_{20}H_{40}O_2$	–	–	1,3	–

* – непредельные кислоты.

4.2.3. Кислоты природных битумов Казахстана

Природные битумы из нефтебитуминозных пород (НБП) – ценный альтернативный источник природного углеводородного сырья, до настоящего времени слабо освоенный промышленностью. Состав природных битумов, особенно их гетероорганических компонентов изучен пока недостаточно полно.

Анализ битумов из нефтебитуминозных пород (НБП) месторождений Мунайлы и Иман-Кара (Западный Казахстан) показал, что битумы, извлекаемые из этих НБП экстракцией хлороформом, характеризуются резко нефтенным составом углеводородной части и отличаются от нефтенных нефтей Западной Сибири утяжеленным фракционным составом (отсутствием или очень низкими концентрациями бензиновых фракций) и значительно более высоким содержанием смол и асфальтенов (табл. 4.21). В связи с последним битумы заметно беднее типичных нефтей нефтено-парафиновыми, легкими и средними ароматическими углеводородами (АУВ).

Функциональный состав КСС полученных битумов был приведен выше в табл. 4.9, их характеристики – в табл. 4.8.

Концентраты кислых компонентов природных битумов выделялись по описанной выше методике, основанной на адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном силикатом калия; состав наиболее полярных КСС, элюированных из слоя адсорбента смесью этанол – толуол – муравьиная кислота, изучался масс-спектрометрическим методом.

Таблица 4.21

Групповой состав (мас. %) битумов в сравнении с составом типовой западно-сибирской нефти

Компоненты	Битум площади		Типовая нефть
	Мунайлы	Иманкара	
Нафтенно-парафиновые УВ	23	18	35–45
Легкие АУВ	11	6	5–7
Средние АУВ	4	5	3–6
Тяжелые АУВ	13	12	8–12
Нейтральные смолы	9	14	2–4
Кислые смолы	27	33	3–13
Асфальтены	13	12	> 1.0

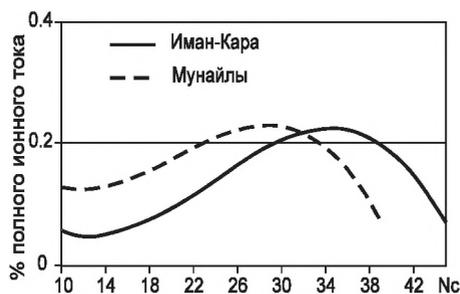


Рис. 4.10. ММР кислот с $z = 2 + 14n$

Согласно полученным данным, самыми представительными в исследованных битумах были кислоты, характеризующиеся степенями водородной ненасыщенности

$$z = 2 + 14n, z = 4 + 14n \text{ и } z = 12 + 14n \quad (n = 0, 1).$$

Молекулярно-массовые распределения кислот первого ряда охватывали интервалы $C_{16} - C_{44}$ в битуме Иманкара и $C_{14} - C_{39}$ в битуме Мунайлы (рис. 4.10), кислот второго ряда – $C_{18} - C_{45}$ и $C_{10} - C_{39}$ (рис. 4.11), а кислот третьего ряда – $C_{16} - C_{44}$ и $C_{10} - C_{39}$ (рис. 4.12) соответственно.

Максимумы в ММР этих кислот смещены в область больших молекулярных масс по сравнению с относящимися к тем же рядам нефтяным кислотам (рис. 4.4 – 4.7). Для кислот, выделенных из битумов, характерно отсутствие ярко выраженного распределения с $z = 8, 10$, так же, как и для нефтяных кислот, связанное с дискретностью молекулярных масс стерановых и гопановых кислот.

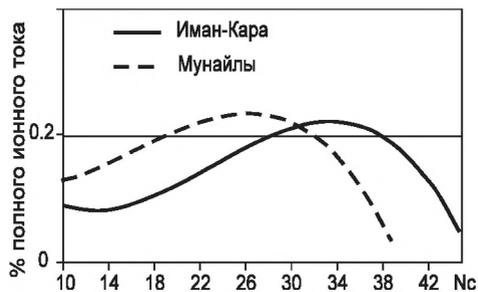


Рис. 4.11. ММР кислот с $z = 4 + 14n$

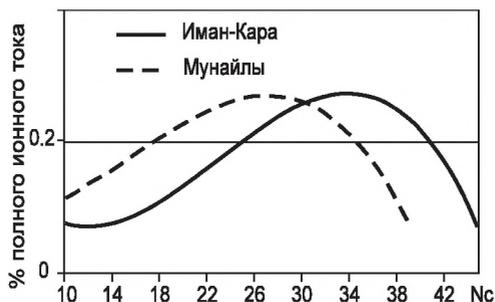


Рис. 4.12. ММР кислот с $z = 12 + 14n$

4.3. Состав нефтяных кетонов

Углеродные скелеты молекул нефтяных кетонов могут включать алифатические, алициклические, ароматические и нафтено-ароматические фрагменты. Есть все основания полагать, что строение углеродных скелетов этих соеди-

нений должно подчиняться принципам структурного и генетического единства, объединяющим структурные особенности молекул всех нефтяных компонентов [284]. Применительно к кетонам основные из этих особенностей состоят в следующем:

- значительно преобладающее большинство молекул не должны содержать более пяти колец;
- все кольца в полициклических молекулах должны быть сконденсированы между собой;
- полиареновые ядра молекул должны быть сформированы главным образом за счет ангулярной катаконденсации колец;
- в полицикловых структурах одно из колец является пяти-, а остальные – шестичленными.

Типы кетонов, отвечающие перечисленным признакам, приведены в табл. 4.22.

Таблица 4.22

Наиболее вероятные структурные типы нефтяных кетонов

z	Типы кетонов	Низший член ряда и его масса, у. е.	
		3	4
0	Диалкилкетоны	C_3	58
2	Циклоалканоны	C_5	84
2	Алкилциклоалкилкетоны	C_7	112
4	Бициклоалканоны	C_8	124
4	Алкилбициклоалкилкетоны	C_{10}	152
6	Трициклоалканоны	C_{13}	192
6	Алкилтрициклоалкилкетоны	C_{15}	220
8	Алкилфенилкетоны	C_8	120
8	Тетрациклоалканоны	C_{17}	246
8	Алкилтетрациклоалкилкетоны	C_{19}	274
10	Бензоциклоалканоны	C_9	132
10	Фенилциклоалкилкетоны	C_{12}	174
10	Пентациклоалканоны	C_{21}	300
10	Алкилпентациклоалкилкетоны	C_{23}	328
12	Бензобициклоалканоны	C_{13}	186
12	Фенилбициклоалкилкетоны	C_{15}	214
14	Алкилнафтилкетоны	C_{12}	170
14	Фенилтрициклоалкилкетоны	C_{20}	282
16	Нафтоциклоалканоны	C_{13}	182

1	2	3	4
16	Дифенилкетоны	C_{13}	182
16	Нафтилциклоалкилкетоны	C_{16}	224
16	Бензотетрациклоалканоны	C_{21}	294
16	Фенилтетрациклоалкилкетоны	C_{24}	336
18	Флуорены	C_{13}	180
18	Фенилбензоциклоалкилкетоны	C_{16}	222
18	Нафтобициклоалканоны	C_{17}	236
18	Нафтилбициклоалкилкетоны	C_{20}	264
18	Фенилпентациклоалкилкетоны	C_{28}	390
20	Алкилтриарилкетоны	C_{16}	220
20	Цикланолфлуорены	C_{16}	220
20	Фенилбициклоалкилкетоны	C_{20}	276
20	Нафтотрициклоалканоны	C_{21}	290
20	Нафтилтрициклоалкилкетоны	C_{24}	332
22	Триареноциклоалканоны	C_{17}	232
22	Триарилциклоалкилкетоны	C_{20}	274
22	Бицикланолфлуорены	C_{20}	274
22	Фенилбензотрициклоалкилкетоны	C_{24}	330
24	Нафтилбензоциклоалкилкетоны	C_{20}	272
24	Триаренобициклоалканоны	C_{21}	286
24	Триарилбициклоалкилкетоны	C_{24}	328
26	Алкилхризилкетоны	C_{20}	270
28	Тетраарилциклоалканоны, фенилтриарилкетоны, динафтилкетоны	C_{21}	282
30	Нафтилнафтоциклоалкилкетоны, фенилтриареноциклоалкилкетоны	C_{24}	322

Кетоны выделялись экстракцией реактивом Жирара (см. гл. 2.3) из ряда западно-сибирских нефтей, существенно различающихся по условиям залегания и составу (табл. 4.23). Содержание карбонильных соединений (в % мас.) составило: в нефти месторождения Русское – 0,025, в нефтях месторождения Советское (горизонты АВ₁ и БВ₈) – 0,017 и 0,015 соответственно, в нефти месторождения Ван-Еганское – 0,026 и в нефти Селимхановского месторождения – 0,004. В ИК-спектрах выделенных концентратов присутствовала интенсивная полоса поглощения при 1720 см⁻¹ не смещавшаяся после обработки продукта раствором щелочи. Это подтверждает кетонную природу выделенных концентратов. Присутствие в ИК-спектрах полос поглощения в области 1630 см⁻¹ и в УФ-

спектрах в области 230 и 260 нм доказывает наличие ароматических структур в молекулах кетонов.

В табл. 4.24 представлены результаты масс-спектрометрического анализа группового состава кетонов исследованных нефтей. Полученные данные свидетельствуют о том, что характер распределения кетонов индивидуален для каждой отдельной нефти.

В нефтяной нефти Русского месторождения очень мала доля диалкилкетонов ($z = 0$) и доминируют соединения с $z = 4$ и 8 , т. е. би- и тетрациклические и, возможно, моноароматические кетоны.

В метаново-нафтеновых нефтях Советского месторождения преобладают кетоны нафтенового и нафтенно-ароматического строения, характеризующиеся величинами $z = 4, 8$ и 10 .

Таблица 4.23

Характеристики изученных нефтей

Месторождение	Скв. №	Интервал перфорации, м	Горизонт	Содержание, мас. %			Углеводородный тип нефти
				S	N	СAB	
Русское	44	870–892	ПК ₁	0,35	0,10	17,2	нафтеновая
Советское	1740	1949–1971	AB ₁	0,82	0,16	11,6	мет.-нафт
Советское	619	2143–2149	BB ₈	0,73	0,15	7,2	мет.-нафт
Ван-Уганское	Д-118	2329–2336	BB ₁₀	0,88	0,18	2,0	мет.-нафт
Селимхановское	2	2271–2282	Ю ₁	0,68	0,14	6,3	мет.-нафт

Таблица 4.24

Групповой состав кетонов изученных нефтей (% отн.)

Месторождение, горизонт	Степень водородной ненасыщенности (z)						
	0	2	4	6	8	10	12
Русское, ПК ₁	9,2	16,4	20,8	16,2	18,1	12,8	6,5
Советское, AB ₁	11,5	10,0	23,8	6,5	13,1	25,4	9,6
Советское, BB ₈	13,2	11,6	11,1	12,8	18,6	17,4	15,3
Ван-Еганское, BB ₁₀	28,0	11,2	11,5	11,5	11,2	12,7	14,0
Селимхановское, Ю ₁	10,6	15,8	14,2	13,2	22,5	15,5	8,1

Однако, в метаново-нафтеновой, но залегающей несколько глубже, ванганской нефти преобладают кетоны с высокими значениями $z = 0$ и $z = 12$, указывающими на повышенное содержание диалкилкетонов и соединений, включающих в молекуле один бензольный цикл.

Очевидно, что в пределах мелового комплекса отложений состав кетонов подчиняется тем же закономерностям, характерным для нефтяных углеводородов и гетероорганических соединений и определяющим рост доли алифатических, ароматических структур и соответствующем снижении содержания нафтеновых циклов с увеличением глубины залегания и возраста вмещающих нефть отложений [284].

В глубже залегающей юрской нефти Селимхановского месторождения около 90 % составляют кетоны, содержащиеся в молекулах от одного до пяти нафтеновых и/или ароматических колец; более высокая цикличность этих веществ вполне согласуется с установленной ранее [284] повышенной долей алициклических фрагментов в смолистых компонентах нефтей Западной Сибири, объясненной вкладом органических веществ, генерировавшихся в подстилающих юру глубоко метаморфизованных палеозойских карбонатах.

Полученные результаты показывают, что содержание КСС всех классов в нефтях заметно и внешне бессистемно колеблется в сравнительно широких пределах, что свидетельствует о большей их чувствительности к природным превращениям нефти, чем содержание определенных классов углеводородов. Тем не менее, обнаружена общая тенденция уменьшения усредненных значений содержания кислых компонентов нефти в свободной форме и увеличения – в связанной.

Сравнение концентраций и ММР кислот в нефтях и битумах позволило определить их сходство и различие. Так, концентрационное распределение КСС различных классов в битумах соответствует таковым для нефтей сеноманских отложений. Однако, содержание КСС в природных битумах на порядок превышает их содержание в нефтях. ММР кислот битумов отличается от ММР нефтяных кислот более широким диапазоном молекулярных масс и значительным их сдвигом в область больших величин. Для кислот битумов, так же, как и для нефтяных кислот характерно отсутствие ярко выраженного ММР с $z = 8, 10$ что также может быть связано с дискретностью распределения стерановых и гопановых кислот и в битумах.

Обнаруженные в самотлорской нефти ароматические стероидные кислоты, дающие в масс-спектрах характеристические ионы (m/z 279, 167 и 253) могут служить геохимическими маркерами преобразованности исходного органического вещества, а в сопоставлении с содержанием дегидроабетиновой кислоты в нефтях – свидетельствовать о составе исходного органического вещества.

Сравнение содержания различных типов кислот и кетонов показывает, что в пределах мелового комплекса отложений состав кетонов и кислот подчиняется закономерностям, характерным для нефтяных углеводородов и других гетероорганических соединений и состоящий в росте доли алифатических, арома-

тических структур и соответствующем снижении содержания нафтеновых циклов с увеличением глубины залегания и возраста вмещающих нефть отложений.

Анализ распределения КСС при фракционной разгонке нефтей показал, что с увеличением глубины залегания нефтей увеличивается доля низкомолекулярных КСС в отгоняемых фракциях и уменьшается дополнительное количество КСС, образующихся за счет деструкции смолисто-асфальтовых веществ. Углубленный анализ тяжелых нефтяных фракций и остатков показал, что полярные КСС концентрируются, в основном, в более тяжелых фракциях, нейтральные КСС – в более легких.

ГЛАВА 5. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

Для разработки методов увеличения нефтеотдачи заводненных пластов с использованием ПАВ [189–192] необходимы сведения о влиянии полярных компонентов нефти (в особенности кислот и фенолов), на ее поверхностно-активные свойства и адсорбируемость, которые, несмотря на их малое содержание, весьма существенно влияют на эти характеристики. Разрыв пленки нефти и прочность прилипания ее капель к твердой поверхности в значительной мере зависят от адсорбционных процессов на границах раздела фаз нефть – вода, нефть – порода. Знание поведения веществ на этих межфазных границах позволит более целенаправленно выбирать условия нефтевытеснения. Поэтому нами была выполнена работа по определению поверхностно-активных свойств концентратов нефтяных кислот и фенолов на указанных границах раздела фаз в сравнении со свойствами модельных соединений [301–305].

5.1. Поверхностно-активные свойства компонентов нефти на границе нефть – вода

Величина поверхностного натяжения (σ) на границе нефть – вода определяет дисперсность обеих фаз, количество воды в нефти, стойкость эмульсии, условия прилипания к твердым частицам капель воды и нефти в пористой среде в процессе вытеснения нефти водой и воды нефтью и многие другие явления [189–192].

5.1.1. Поверхностная активность индивидуальных соединений

На начальном этапе исследований поверхностной активности компонентов нефтей в качестве модельных выбирают соединения, как правило, обнаруживающиеся в нефтях: фенантрен, антрацен, хризен, пирен, дибензтиофен, карбазол, пальмитиновая кислота, 1-нафтол, ионол. Для каждого из модельных соединений по методике [268] были определены зависимости σ для систем органическая – водная фазы от концентрации вещества и построены соответствующие изотермы межфазного натяжения (рис. 5.1).

В качестве органической фазы использовали толуол, второй служила дистиллированная вода. Измерения межфазного натяжения вели стагмометрическим методом, выдавливая толуольный раствор заданного количества испытуемого вещества в воду и определяя размеры образующихся капель. Ясно, что

найденные значения σ отвечают неравновесным состояниям двухфазных систем, при которых водная фаза практически не содержит испытуемого соединения. Полученные результаты показали, что при некоторых концентрациях вещества в толуольной фазе криволинейные участки изотерм переходят в горизонтальные; величины этих концентраций приведены в табл. 5.1. Со всей очевидностью, точки перехода должны соответствовать критическим концентрациям ассоциатобразования (ККА).

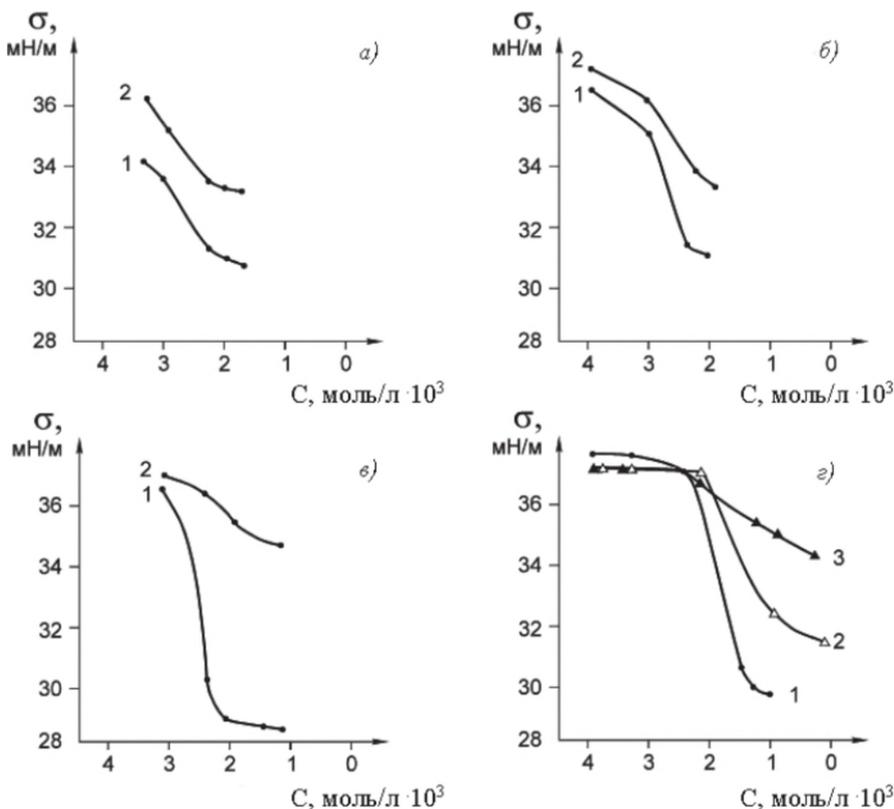


Рис. 5.1. Изотермы межфазного натяжения толуольных растворов соединений на границе с водой:

a – 1-антрацен, 2-фенантрен; *б* – 1-пирен, 2-хризен;

в – 1-дибензтиофен, 2-карбазол; *г* – 1-пальмитиновая кислота, 2-1-нафтол, 3-ионол

ККА индивидуальных соединений в толуольной фазе

Соединение	ККА, $\cdot 10^5$ моль/л, при 25 °С
Фенантрен	2,2
Антрацен	2,2
Пирен	2,3
Хризен	2,2
Дибензтиофен	1,0
Пальмитиновая кислота	2,5
1-Нафтол	2,1
Карбазол	0,8
Ионол	2,5

Изменение рН водного раствора показывает, что все исследованные соединения снижают межфазное натяжение уже при рН 7, причем минимальные значения достигаются при рН 12 и выше. Изменение характера сопряжения ароматических колец (фенантрен, антрацен) или введение в ароматическую молекулу атома *N* (карбазол) не оказывают заметного влияния на поверхностно-активные свойства соединений. При наличии в ароматической молекуле атома *S* или *ОН*-групп межфазная активность веществ на границе толуол-вода усиливается; тот же эффект наблюдается при увеличении числа конденсированных колец в молекуле. Наименьшее значение σ обеспечивает пальмитиновая кислота уже при рН 10. При больших величинах рН в присутствии этой кислоты значения σ становятся неизмеримо малыми.

Показано [306], что азотистые основания при их введении в систему на границе раздела фаз органический растворитель-вода при рН < 2 величины σ также снижаются до неизмеримо малых величин.

Таким образом, при рН > 7 поверхностную активность нефти будут определять присутствующие в ней кислоты, при рН < 2 – азотистые основания.

5.1.2. Поверхностная активность нефтяных углеводородов

Углеводороды (УВ) составляют основную часть нефти и их вклад в ее общую поверхностную активность может оказаться достаточно существенным, особенно в присутствии добавок синтетических ПАВ. Была изучена межфазная активность концентратов УВ, выделенных из нефти Русского месторождения, на границе раздела фаз в системах толуол – дистиллированная вода и толуол –

водные растворы синтетических ПАВ. УВ выделяли из фракции 300–350 °С с помощью адсорбционной хроматографии на двойном сорбенте по методике [267]. Сорбент содержал окись алюминия III степени активности по Брокману и силикагель АСКГ с размером частиц 0,2–0,3 мм. Десорбцию проводили последовательно гексаном, смесями гексан – толуол (95:5 по объему), гексан – толуол (85:15 по объему) и толуолом. Характеристики полученных УВ приведены в табл. 5.2.

На основании коэффициентов рефракции, соотношений Н/С и данных УФ-спектроскопии установлено, что при элюировании гексаном выделяются в основном парафино-нафтеновые (ПНУ), смесью гексан – толуол (95:5) – моноароматические (МАУ), смесью гексан – толуол (85:15) – бициклические ароматические (БАУ) и толуолом – полициклические ароматические (ПЦА) УВ.

Таблица 5.2

**Характеристика углеводородов, выделенных из фракции 300–350 °С
Русской нефти**

Элюент	Выход, % мас	n_D^{20}	Элементный состав, % мас.					Остаток
			<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>O</i>	
Гексан	82,2	1,49	87,53	12,28	Следы	0,19	–	1,70
Гексан – толуол (95:5)	13,0	1,53	89,41	10,30	Следы	0,30	–	1,45
Гексан – толуол (85:15)	4,0	1,54	87,96	10,50	0,09	0,64	–	1,42
Толуол	0,9	1,59	88,66	9,80	–	1,3	0,24	1,32

На величины σ на границе раздела между толуольными растворами различных групп УВ и водными растворами ПАВ влияют природа ПАВ и УВ, а также рН водной фазы (рис. 5.2).

Наименьшие значения σ наблюдаются при кислой или щелочной реакции водной фазы. Изменения величин σ в зависимости от рН водной среды неодинаковы и специфичны для разных сочетаний ПАВ и углеводородных групп. Наибольший эффект снижения σ наблюдается при действии ОП-10 (рис. 5.2 а). При добавлении катионного ПАВ в водную фазу происходит снижение σ для всех углеводородов, особенно резкое для ПЦА (рис. 5.2 б). Анионное (додецилсульфат натрия, рис. 5.2 в) и неионогенное (ОП-10, рис. 5.2 з) ПАВ еще сильнее

снижают σ углеводородов при добавлении их в водную фазу, практически нивелируя различия их строение.

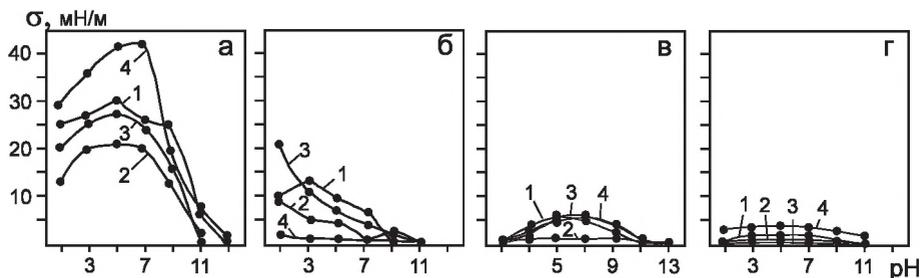


Рис. 5.2. Межфазная активность русской нефти и выделенных из нее фракций на границе с водными растворами синтетических ПАВ: а – вода без ПАВ; б – децилпиридиний хлорид (катионное ПАВ); в – додецилсульфат (анионное ПАВ); г – ОП-10 (неионогенное ПАВ); 1 – нефть; 2 – нафтеновые УВ; 3 – моноароматические УВ; 4 – полициклоароматические УВ

5.1.3. Поверхностная активность кислых компонентов нефтей

В этом разделе приведены результаты изучения поверхностно-активных свойств нефтей месторождений Тобеджик (Казахстан), Кичик-Бель (Таджикистан) и Русское (Западная Сибирь), а также концентратов кислых соединений, выделенных из этих нефтей адсорбционной хроматографией на силикагеле, модифицированном кремнекислым калием, с использованием в качестве элюентов диэтилового эфира, смеси спирт – толуол и смеси спирт – толуол – муравьиная кислота (концентраты ЭК, СТК и СТКК соответственно). Все выбранные нефти содержали сравнительно много кислых компонентов и значительно различались по содержанию смол, асфальтенов, азотистых и сернистых соединений (гл. 2.1, табл. 2.5). Состав выделенных из этих нефтей концентратов охарактеризован в гл. 2.1, табл. 2.7 – 2.9.

Согласно результатам экспериментальных измерений величин σ сырые нефти и выделенные из них концентраты проявляют сильные поверхностно-активные свойства на границе с щелочной водной средой ($\text{pH} > 7$) (рис. 5.3). Межфазное натяжение на границе между водной фазой и 50%-ными толуольными растворами концентратов кислых компонентов с ростом щелочности начинают снижаться уже при pH 5–6 (на границе с сырыми нефтями – при pH 6–7), во

всех случаях достигая минимальных значений ($< 0,02$ мН/м) при $\text{pH} > 12$. Ход кривых указывает на то, что поверхностная активность во многом определяется и количественным содержанием и качественным составом кислот. В частности, сравнение динамики изменения величин σ (рис. 5.3) и содержания кислот (гл. 2.1, табл. 2.7 – 2.9), показывает, что добавки кислых концентратов приводят к тем большим эффектам снижения σ , чем выше в них концентрации кислот.

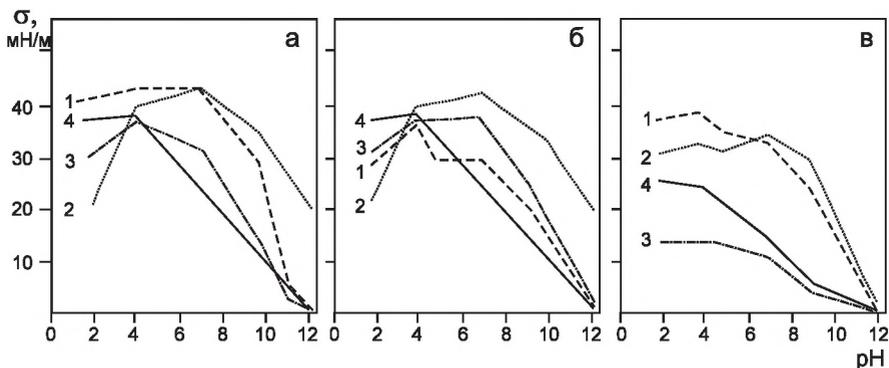


Рис. 5.3. Поверхностная активность нефтей и выделенных из них концентратов.
Нефти: а – Русское; б – Тобеджик; в – Кичик-Бель.
Продукты: 1 – сырые нефти; 2 – ЭК; 3 – СТК; 4 – СТКК

При контакте нефти с пластовыми водами, содержащими катионы щелочноземельных металлов (Ca^{+2} , Mg^{+2}), часть кислых компонентов нефти могут образовывать соли этих металлов, практически нерастворимые в воде (почти не гидролизующиеся); вследствие этих реакций общее содержание свободных кислот или их анионов в системе уменьшается и поверхностно-активные свойства нефти должны ослабевать. Это подтверждено результатами измерений величин σ на границе между толуольными растворами концентратов, выделенных из кичик-бельской нефти, и водой или водными растворами KOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (табл. 5.3).

Следовательно, при обогащенности пластовых вод ионами щелочноземельных металлов, что особенно характерно для систем, залегающих в карбонатных коллекторах, нефтяные кислоты могут быть связаны в соли, слабо-растворимые в воде и утратить способность проявлять межфазную активность.

Влияние природы катионов на межфазное натяжение на границе между содержащей их водной фазой (рН 12,4) и толуольными растворами концентратов

Концентрат	Межфазное натяжение, мН/м		
	вода (рН 7)	раствор КОН	раствор $Ca(OH)_2$
Толуольный (ТК)	33,6	12,7	27,0
Эфирный (ЭК)	13,1	0,4	13,1
Спирт толуольный (СТК)	32,0	6,5	21,6
Спирт – толуол кислотный (СТКК)	18,8	0,4	16,6

В этом случае поверхностно-активные свойства нефтей будут определяться, главным образом, содержащимися в них слабополярными соединениями, и величины σ не будут связаны с кислотностью нефти.

Известно, что межмолекулярные взаимодействия ПАВ различных типов могут приводить к неаддитивным изменениям их результирующей поверхностной активности, т. е. к синергетическим или антагонистическим эффектам. Измерения величин σ на границе раздела между толуольными растворами концентратов кислых компонентов русской нефти и водными растворами разнотипных синтетических ПАВ (рис. 5.4) показали, что в этом случае, в отличие от УВ (рис. 5.2), наибольшее снижение σ наблюдается в присутствии в водной фазе анионного ПАВ (рис. 5.4 б).

Необычность поведения фенолов на границе раздела фаз, отмеченная в разделе 1.5, проявилась и при изучении значений σ в системах (толуольные растворы ЭК) – (водные растворы ПАВ). Так, поверхностно-активные свойства фенолов практически меняются, если в водной фазе содержится катионное ПАВ (рис. 5.4 а), но специфически ослабевают в узкой области рН 3 при наличии в водной фазе ПАВ анионного типа (рис. 5.4 б).

Для оценки взаимного влияния нефтяных фенолов и кислот в проявлении ими межфазной активности определены значения σ на границе раздела между толуольными растворами смеси нафтеновых кислот, извлеченных из дизельной фракции бакинских нефтей и 1-нафтола при разных пропорциях этих веществ. Общая концентрация кислых соединений в толуольной фазе составляла 0,1 мас. %, измерения проводились при нейтральной и щелочной реакции водной фазы (рН 7–12,4). Найденные зависимости показаны на рис. 5.5.

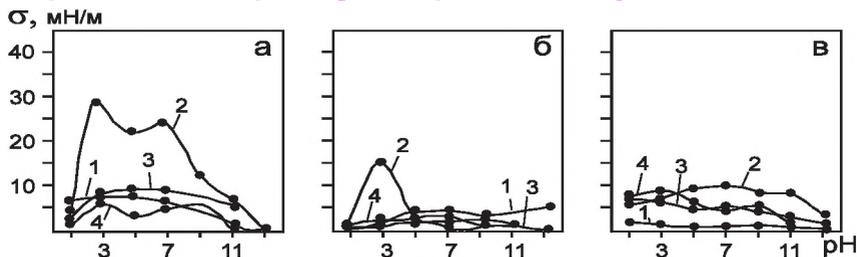


Рис. 5.4. Поверхностная активность кислых компонентов нефти Русского месторождения на границе между их толуольными растворами и водными растворами синтетических ПАВ:
 а – децилпиридиний хлорид (катионное ПАВ);
 б – додецилсульфат (анионное ПАВ); в – ОП-10 (неионогенное ПАВ).
 Толуольные растворы: 1 – нефти, лишенной кислых компонентов;
 2 – ЭК; 3 – СТК; 4 – СТКК

При pH 7 зависимость близка к линейной, что свидетельствует об аддитивности вкладов компонентов в поверхностную активность смеси. При щелочной реакции водной фазы зависимость приобретает экстремальный характер, что указывает на синергизм в поверхностно-активном действии компонентов смеси. Минимальное значение соответствует содержанию 1-нафтола в смеси 70 % мас., что близко к мольному соотношению компонентов 1:5. Можно полагать, что при таком соотношении веществ образуется наибольшее количество ассоциатов, являющихся более сильными донорами протонов, чем кислоты и фенолы порознь. Такой механизм был предложен Айке [268] для объяснения межмолекулярных взаимодействий ПАВ различных классов в углеводородных средах.

При измерениях высокочастотной электропроводности (E) границы раздела между толуольными растворами смеси нафтеновых кислот и 1-нафтола с водой при pH 11 обнаружена неаддитивность изменений этой характеристики, обусловленная особенностями распределения заряда в граничном слое (рис. 5.5, кривая 3). При высоких концентрациях фенола зависимости величин σ и E от соотношения кислоты/нафтол симбатны. С увеличением содержания кислот в смеси до 80 мас. % и более, значения σ существенно снижаются, но величины E остаются почти постоянными, что свидетельствует об аддитивности зарядовых вкладов компонентов в поверхностную активность смеси.

Полученные результаты позволяют объяснить отмеченные противоречия во вкладах фенолов в межфазную активность нефти и их влиянии на поверхностно-активные свойства полярных КОС нефтей. Известно, что соотношения кислот и фенолов в нефтях различных месторождений варьируют в широких пре-

делах (см. гл. 4.1). Вследствие этого при контакте со щелочными водами поверхностная активность смесей кислот и фенолов на границе между нефтью и подщелоченной водной фазой будет изменяться неаддитивно и являться функцией соотношения кислоты/фенолы: в зависимости от того, в какой точке кривой «состав – межфазное натяжение» находится это соотношение в нефти, его изменения могут приводить как к увеличению, так и к уменьшению общей поверхностной активности нефти.

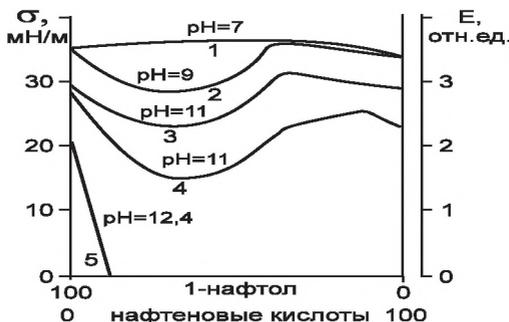


Рис. 5.5. Зависимость межфазной активности (σ) и высокочастотной электропроводности (E) от соотношения нафтеновых кислот и 1-нафтола в смеси: 1, 2, 4, 5 – межфазное натяжение; 3 – высокочастотная электропроводность

5.2. Адсорбция кислых компонентов нефти на границе раздела фаз нефть – порода

5.2.1. Объекты и методики исследования

Для изучения адсорбции кислых компонентов нефти на минеральной матрице авторами работ [243, 246, 247, 250, 255] были выделены кислые соединения из нефти Северо-Вахского месторождения, относящейся к типу A_1 по Ал. А. Петрову [300]. Нефти этого типа наиболее широко распространены в Западной Сибири и являются метаново-нафтеновыми или метановыми.

Некоторые характеристики этой нефти приведены в табл. 5.4. Концентраты кислых компонентов нефти выделяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном кремнекислым калием (гл. 2.1). Посредством последовательного исчерпывающего элюирования растворителями, характеризующимися постепенно нарастающей полярностью молекул, получены четыре концентрата, называемые в дальнейшем соответственно ис-

пользованным при их выделении элюентам: толуольный (ТК), эфирный (ЭК), спирто-толуольный (СТК) и спирто-толуоло-муравьинокислотный (СТКК). Каждый из выделенных элюатов дополнительно разделяли на растворимые (РГ) и нерастворимые (НГ) в *n*-гексане. В качестве адсорбентов выбраны керны нефтемещающих пород типично песчаного (песчаник, месторождение Герасимовское, скв. 6, интервал перфорации 2871–2876 м) и глинистого (аргиллит, месторождение Урманское, скв. 5, интервал 3088–3102 м). Нефтедержащий керновый материал, раздробленный до размера частиц не более 2–3 мм, выдерживали в насыщенном водном растворе *KCl*, подсушивали и экстрагировали в аппарате Сокслета азеотропной смесью спирт – хлороформ (1:1). Сушили сорбент при 100 °С, затем кипятили в дистиллированной воде в течение двух часов. Очищенный керновый материал размальовали в шаровой мельнице до тонкодисперсного состояния в течение 2–2,5 час. Целевые фракции отбирали после сушки продукта при комнатной температуре с помощью классификатора «КЦ-1». Состав фракций контролировали на приборе «26-00» фирмы «Malvern». Удельную поверхность, пористость и другие характеристики исследуемых сорбентов измеряли на приборе «Sorptomatic» (Carlo Erba), принцип работы которого основан на термодесорбции азота (метод БЭТ).

Таблица 5.4

Общие характеристики нефти

Показатели	Значения
Плотность, г/см ³	0,8403
Содержание, мас. %:	
углерода	87,4
водорода	11,5
азота	0,3
серы	0,2
кислорода	0,3
САВ	9,25
групп <i>COOH</i>	0,025

Рентгено-флуоресцентный анализ сорбентов проводили на приборе «VRA-30» [264].

Для измерения концентраций элементов в пробах использовали калибровку по аттестованным стандартным образцам СДО-1 (глина) и СДО-2 (песчаник).

Количество кислотных центров на поверхности адсорбентов определяли методом программированной термодесорбции (ПТД) аммиака [307].

Количество основных центров устанавливали по адсорбции бензойной кислоты. Для этого навеску образца исследуемого сорбента помещали в 0,01 *N* раствор бензойной кислоты в толуоле при массовом отношении кислота: сорбент = 1:10. Смесь перемешивали в течение 24 часов, затем декантировали, пятькратно промывали толуолом и подсушивали при комнатной температуре. Количество адсорбированной бензойной кислоты определяли методом термогравиметрии на приборе «Q-1000» системы Паулик, Паулик и Эрдей. Измерения проводили в атмосфере воздуха в интервале температур 293–1273 °К со скоростью нагрева 10 град/мин. В работе использовали алундовые тигли. Навеска образца составляла 200 мг. Снимались и сравнивались термограммы чистого сорбента, сорбента, выдержанного в толуоле и сорбента с адсорбированной на нем бензойной кислотой.

Исследования адсорбции [319] проводили на жидкостном хроматографе «Милюхром-2» с УФ детектором при длине волны 210 нм, с использованием стандартных хроматографических колонок длиной 64 и внутренним диаметром 2 мм. Скорость подачи элюента – 100 мкл/мин. Хроматографические пики регистрировали на самописце Line Recorder TZ 4620. Колонки заполняли керновым материалом из суспензии под давлением 300 атм.

Расчеты проводили по следующим методикам:

1. Для компонентов, обратимо адсорбирующихся в области Генри, время удерживания которых при малых концентрациях не зависит от объема исследуемой пробы (таких, как бензол, нафталин и др.), экспериментально измеряли время удерживания и рассчитывали константу Генри (K_2) по формуле:

$$K_2 = R_0 / (S_{yd} \cdot m_g), \quad (1)$$

где R_0 – исправленный удерживаемый объем, см³;

S_{yd} – удельная поверхность адсорбента, м²/г;

m_g – масса адсорбента в колонне, г.

2. Для компонентов, обратимо адсорбирующихся не в области Генри, константы Генри были рассчитаны из хроматограмм по методу, ранее предложенному И. Хубером и Р. Джерритсом [308]. Величины адсорбции A рассчитывались по формуле:

$$A = m_a \cdot S_{нк} / (m_g \cdot S_{yd} \cdot S_{mn}), \quad (2)$$

где m_a – масса пробы ароматического соединения, г;

m_g – масса адсорбента в колонне, г;

$S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента, м²/г;

$S_{пк}$ – площадь хроматографического пика, рассчитанную по формуле:

$$S_{пк} = \int_{L_1}^{L_2} (H \cdot dL), \quad (3)$$

где L_1 и L_2 – расстояния на диаграммной ленте от момента ввода пробы до начала и, соответственно, конца выхода хроматографического пика (здесь и далее см. рис. 5.6).

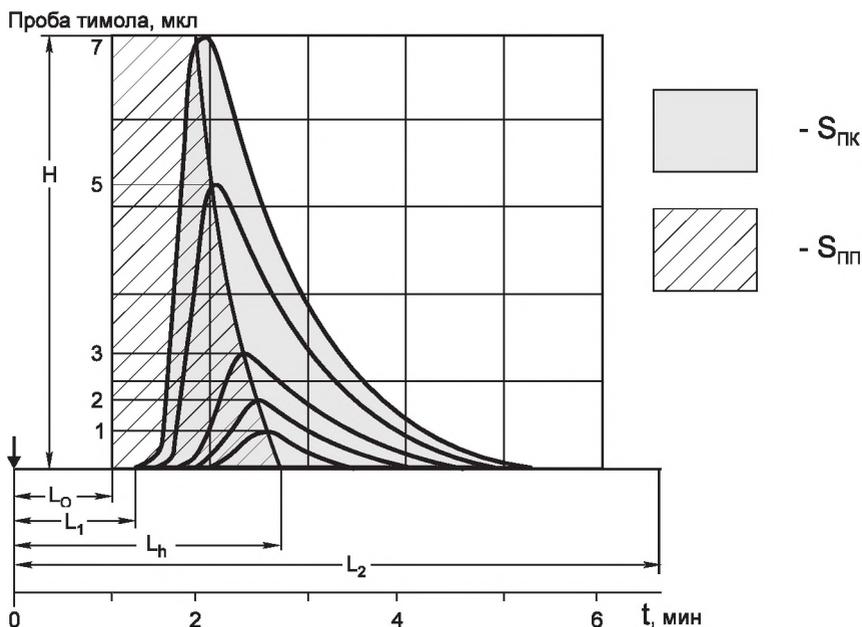


Рис. 5.6. Хроматограммы, полученные при разных объемах проб

$S_{пп}$ – площадь на диаграммной ленте, ограниченная нулевой линией; линией, проходящей через максимум хроматографического пика параллельно нулевой; вертикалью, проведенной через точку, отвечающую началу выхода несорбирующегося соединения, и линией, проходящей через максимумы хроматографических пиков, регистрируемых при разных объемах пробы (принципы измерения величин $S_{пк}$ и $S_{пп}$ понятны из рис. 5.6). Величина $S_{пп}$ рассчитывается по формуле:

$$S_{nn} = \int_0^H (L_h - L_0) \cdot dH, \quad (4)$$

где L_h и L_0 – расстояния на диаграммной ленте от момента ввода пробы до выхода максимумов пиков анализируемого и, соответственно, несорбирующегося веществ;

H – максимальное отклонение пера самописца.

Концентрацию адсорбата C , соответствующую данной адсорбции, рассчитывали по формуле:

$$C = m_a \cdot H \cdot V / (W \cdot S_{nk}), \quad (5)$$

где V – скорость перемещения диаграммной ленты, см/мин;

W – объемная скорость элюента, см³/мин;

H – высота хроматографического пика, см.

3. Для веществ, адсорбирующихся на первом этапе необратимо, а затем обратимо, в колонку последовательно вводилось по 10 мкл образца с известной концентрацией сорбата, не превышающей 1 %, до полного насыщения сорбента, на что указывало выравнивание концентраций на входе и выходе колонки. Адсорбцию Γ , соответствующую равновесной концентрации C , определяли по формуле:

$$\Gamma = \frac{\sum (C_0 - C_i) \cdot V_0}{MM \cdot m_g \cdot S_{\text{уд}}}, \quad (6)$$

где C_0 – исходная концентрация;

C_i – концентрация на выходе из колонки;

V_0 – объем раствора вводимого образца.

Математическую обработку результатов экспериментов проводили по 6–7 значениям предельных адсорбций, найденных по изотермам адсорбции и соответствующих максимальному насыщению адсорбента веществом.

Значения необратимой и предельной адсорбций, а также ошибки их измерения приведены в табл. 5.5.

Ошибки измерения значений предельной и необратимой адсорбций

	№-эк.	$A \cdot 10^4$, г/г	x_{cp} , г/г	σ	$A-x_{cp}$ пределы	W отн. %
Адсорбция необратимая A_n	1	5,60				
	2	7,08				
	3	5,23				
	4	6,43	6,13	0,80	5,1; 7,2 7	13,0
	5	5,40				
	6	6,22				
Адсорбция предельная A_n	1	13,84				
	2	14,98				
	3	15,96				
	4	16,89	15,24	0,97	14,0; 16,5	6,4
	5	14,05				
	6	15,28				
	7	15,66				

5.2.2. Характеристики кислых компонентов нефти

Метод жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном кремнекислым калием, позволил извлечь из нефти около 96 % кислот и 99 % фенолов [294].

Выходы и общие физико-химические характеристики выделенных концентратов приведены в табл. 5.6. Согласно полученным данным, выходы соединений, растворимых в гексане (РГ), уменьшаются с увеличением полярности использованных элюентов. Наиболее полярный продукт СТКК состоит только из компонентов, нерастворимых в гексане (НГ).

По результатам элементного анализа, полученные концентраты обогащены кислородсодержащими соединениями (4,0–8,5 мас. % кислорода). Концентрации серы несколько повышены в РГ-фракциях. Содержание азота невелико во всех концентратах.

Молекулярные массы (ММ) концентратов лежат в диапазоне 600–1900 у. е. ММ большинства НГ-фракций выше, чем ММ элюированных тем же растворителем РГ-компонентов; обратная картина отмечается лишь для соединений, вымытых эфиром. В каждой серии концентратов РГ и НГ молекулярные массы компонентов нарастают симбатно содержанию в них кислот, что явно свидетельствует об ассоциации молекул вследствие образования водородных связей (табл. 5.7).

Таблица 5.6

Общие характеристики концентратов кислых компонентов нефти

Фракция	Выход, % мас. на нефть	Содержание, % мас.					z	100z/C
		C	H	N	S	O		
ТК/НГ	0,19	84,24	7,09	0,80	1,14	6,73	69,9	99,9
ЭК/НГ	0,70	84,41	7,89	1,10	1,53	5,07	46,3	88,6
СТК/НГ	0,85	81,61	7,79	0,91	1,57	8,12	110,4	86,4
СТКК	0,23	81,47	7,44	1,61	0,82	8,66	90,0	91,2

Таблица 5.7

Содержание кислот и фенолов в концентратах

Фракция	Молекулярная масса, у. е.	Содержание, % мас.	
		фенолов	кислот
ТК/РГ	617	14,2	0,0
ЭК/РГ	1157	19,7	8,5
СТК/РГ	1104	17,6	57,9
ТК/НГ	997	20,7	0,0
ЭК/НГ	743	14,0	0,0
СТК/НГ	1879	36,0	26,3
СТКК	1453	20,0	46,5

Учитывая принцип дополнительного разделения концентратов по растворимости в гексане, РГ-фракции можно называть кислыми смолистыми компонентами нефти, а НГ-продукты – кислыми асфальтенами. Углеводороды в количестве не более 10 % обнаружены с помощью жидкостной градиентной хроматографии только в составе наименее полярного концентрата ТК/РГ.

Общим в ИК-спектрах всех полученных концентратов является наличие полос валентных ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$), деформационных ($1380, 1470\text{ см}^{-1}$) и маятниковых ($900\text{--}700\text{ см}^{-1}$) колебаний связей C–H в насыщенных структурах ([103] и др). Эти полосы более интенсивны в спектрах гексанрастворимых концентратов, что отражает большую распространенность насыщенных фрагментов в их молекулах. Это подтверждается и меньшими степенями протонодефицитности последних (меньшими значениями z, табл. 5.6) по сравнению с фракциями, нерастворимыми в гексане.

Слабо выраженные полосы поглощения с максимумами при 1050, 1140, 1300 см^{-1} в ИК-спектрах РГ-концентратов связаны, по-видимому, с наличием сульфидных и сульфонных групп, что согласуется с данными элементного анализа.

В ИК-спектрах НГ-фракций более интенсивны, чем в спектрах РГ-концентратов, полосы поглощения ароматических систем (3060, 1620, 1460, 750 см^{-1}).

В спектрах практически всех концентратов наблюдается широкая диффузная полоса в области 3400–3200 см^{-1} , относящаяся к колебаниям *ОН*- и *NH*-групп, участвующих в образовании водородных связей.

В ИК-спектрах наиболее полярных концентратов СТКК, СТК/НГ, СТК/РГ и ЭК/НГ повышенной интенсивностью обладают полосы поглощения с максимумами близ 1720 см^{-1} (валентные колебания карбонильных групп *C=O* в димерах), 1410 см^{-1} (плоскостные деформационные колебания *C–ОН* групп), 1280 см^{-1} (валентные колебания *СО*-групп), широкая полоса в области 930 см^{-1} (внеплоскостное деформационное колебание *ОН*-группы, характерное для карбоновых кислот).

Интегральный структурно-групповой анализ (ИСА) на основе данных спектроскопии ПМР, элементного, функционального анализа и сведений о молекулярных массах, позволил установить усредненные структурные характеристики компонентов концентратов [285].

Метод ИСА разрабатывался авторами [161] с целью расчета средних структурных параметров молекул, главным образом, нефтяных тяжелых углеводородных фракций (высококипящих дистиллятных и остаточных масел), смол и асфальтенов. Расчеты выполняют исходя из сведений о числе атомов *C*, *H*, *N*, *S*, *O* в средней молекуле, о количестве протонов в ароматических структурах (H_a), в группах *CH*₃, *CH*₂ и *CH*, находящихся в α -положениях к ароматическим ядрам и гетерофункциям (H_{α}), в группах *CH*₂ и *CH*, более удаленных от ароматических ядер и гетерофункций (H_{β}) и в группах *CH*₃, непосредственно не присоединенных к ароматическим ядрам и гетерофункциям (H_{γ}).

В отсутствие данных по функциональному составу изучаемого продукта при ИСА используется допущение о том, что атомы каждого из гетероэлементов статистически равномерно распределены между характерными для них и распространенными в молекулах компонентов нефтей функциональными группами. Показано [161], что это допущение не вызывает существенных искажений результатов ИСА, если на каждые 100 углеродных атомов в составе вещества содержится суммарно не более трех-четырех гетероатомов. В выделенных нами концентратах содержание гетероатомов, в основном кислорода, превышает эти значения. Поэтому в нашем случае от использования отмеченного допущения о среднестатистическом характере распределения атомов *O* между различными кислородсодержащими функциональными группами надо отказаться и в расчетных уравнениях использовать полученные данные о фактическом содержании карбоксильных и фенольных групп в составе концентратов.

Доли протонов в карбоксильных $H_{карб}$ и фенильных $H_{фен}$ группах (табл. 5.8) вычислены нами по данным функционального анализа по уравнениям:

$$H_{карб} = C_x / 100,$$

$$H_{фен} = [InH] \cdot MM / 1000,$$

где C_x – концентрация карбоксильных групп;
 $[InH]$ – содержание фенольных групп;
 MM – молекулярная масса.

Таблица 5.8

**Распределения атомов H и C в молекулах концентратов
 кислых компонентов нефти**

Фракции	Доля атомов, %										Число атомов		
	H_a	$H_{нас}$	H_α	H_β	H_γ	$H_{карб}$	$H_{фен}$	C_a	C_n	C_p	$O_{карб}$	$O_{фен}$	$O_{нейтр}$
ТК/РГ	4,3	52,0	8,1	33,7	10,5	0	0,3	27,6	57,7	14,7	0	0,3	1,34
ЭК/РГ	6,9	105,1	22,7	65,6	17,3	0,1	0,4	33,9	9,5	56,6	0,2	0,4	2,73
СТК/РГ	5,7	98,0	9,3	63,5	26,1	0,6	0,3	22,6	34,3	43,1	1,2	0,3	4,39
ТК/НГ	5,2	65,0	11,6	40,5	13,3	0	0,4	27,7	65,0	6,3	0	0,4	3,79
ЭК/НГ	8,7	49,5	14,0	26,5	9,4	0	0,3	45,2	45,0	9,8	0	0,3	2,05
СТК/НГ	12,0	132,9	29,8	83,4	20,7	0,3	0,7	37,0	51,4	11,6	0,6	0,7	8,24
СТКК	14,0	92,8	28,7	50,4	14,5	0,5	0,4	47,3	29,5	23,2	1,0	0,4	6,36

По результатам ИСА [285] с учетом введенных поправок (табл. 5.9 и 5.10) молекулы РГ-концентратов состоят в среднем из $m_a = 1,4-2,2$ структурных единиц (блоков), в каждой из которых сконденсированы в среднем по $K_{нас}^* = 1,8-2,7$ ароматических и $K_{карб}^* = 3,6-4,3$ нафтеновых циклов в таких сочетаниях, что общее количество колец в блоке не превышает $K_0^* = 6$.

Преобладающим типом ароматических структур в молекулах концентратов ТК/РГ и СТК/РГ, видимо, являются нафталиновые ядра, обрамленные алкильными группами и сконденсированные с нафтеновыми кольцами. Концентрат ЭК/РГ отличается от этих концентратов большим содержанием триареновых структур (до 70 % от общего числа ароматических ядер) и значительно меньшим содержанием нафтеновых колец.

Таблица 5.9

Структурные параметры средних молекул компонентов концентратов

Фракции	Число блоков	Количество атомов					Число колец		
	m_a	C_a	C_n	C_n	C_α	C_γ	K_0	K_a	$K_{нас}$
ТК/РГ	1,4	11,7	24,5	6,2	4,7	3,5	8,4	2,5	5,9
ЭК/РГ	2,2	26,6	7,5	44,4	11,2	5,8	8,1	6,1	2,0
СТК/РГ	1,7	16,5	25,0	31,3	5,4	8,7	9,7	3,7	6,0
ТК/НГ	1,8	20,1	45,5	4,4	8,9	4,4	23,2	4,4	18,8
ЭК/НГ	1,9	23,6	23,5	5,1	8,1	3,1	10,9	5,2	5,7
СТК/НГ	3,3	47,2	65,7	14,8	18,1	6,9	26,5	10,9	15,7
СТКК	3,2	46,6	29,1	22,9	16,1	4,8	17,9	10,8	7,1

Таблица 5.10

Расчетные параметры структурных единиц в молекулах компонентов концентратов

Фракции	Параметры							
	K_0^*	K_a^*	$K_{нас}^*$	C^*	C_n^*	C_α^*	C_γ^*	σ_a
ТК/РГ	6,1	1,8	4,3	30,7	4,5	3,4	2,5	0,5
ЭК/РГ	3,6	2,7	0,9	35,2	19,9	5,0	2,6	0,6
СТК/РГ	5,9	2,2	3,6	43,9	18,9	3,2	5,2	0,5
ТК/НГ	12,6	2,4	10,2	38,0	2,4	4,8	2,4	0,6
ЭК/НГ	5,5	2,6	2,9	26,4	2,6	4,1	1,6	0,5
СТК/НГ	8,1	3,3	4,8	38,8	4,5	5,5	2,1	0,6
СТМК	5,6	3,4	2,2	31,1	7,2	5,1	1,5	0,5

Молекулы компонентов ТК/РГ – наименее полярного из выделенных продуктов – очень бедны алкильными фрагментами. В них содержится в среднем лишь $C_n = 6,2$ парафиновых атома C , из которых $C_\gamma = 3,5$ входят в состав метильных групп, не связанных с ароматическими структурами и являющихся либо концевыми в коротких (этильных, пропильных) алкильных цепочках, либо заместителями у нафтеновых структурных фрагментов. Значительно богаче парафиновыми атомами C компоненты фракций ЭК/РГ и СТК/РГ, в среднем блоке которых содержится по 19–20 таких атомов.

Общее число заместителей у каждого ароматического ядра в молекулах ТК/РГ и СТК/РГ-концентратов (C_α^*) не превышает 3; такие ядра могут размещаться только на краях конденсированных нафтоароматических систем. Для концентрата ЭК/РГ получено значение $C_\alpha^* = 5,0$; следовательно, в молекулах

его компонентов могут присутствовать структурные единицы с ароматическими ядрами, находящимися внутри нафтено-ароматических систем, т. е. сконденсированные с двумя отдельными нафтеновыми фрагментами.

Молекулы компонентов гексанерастворимых (НГ) концентратов (кроме элюированного эфиром) состоят в среднем из большего числа $m_a = 1,8-3,3$ структурных блоков, чем молекулы компонентов соответствующих гексанрастворимых (РГ) фракций (табл. 5.9 и 5.10). Структурные блоки молекул компонентов фракций ТК/НГ и ЭК/НГ содержат в среднем ди- и триареновые ядра ($K_a^* = 2,4-2,6$); в молекулах компонентов СТК/НГ и СТМК преобладают три- и тетраареновые структуры ($K_a^* = 3,3-3,4$). Компоненты ТК/НГ аномально богаты нафтеновыми циклами ($K_{нас}^* = 10,2$, табл. 5.10). Это означает, что в их молекулах широко представлены полициклановые структурные единицы, не включающие ароматических колец; таких структурных единиц в молекулах этого продукта должно быть в среднем около двух на каждый ароматический блок. Количество заместителей в расчете на одно ароматическое ядро в молекулах компонентов НГ-концентратов превышает критическую величину $C_a^* = 4$. Это означает, что в структурных блоках молекул ароматические фрагменты могут размещаться как на краях, так и внутри единых нафтеноароматических систем.

Алкильные фрагменты в молекулах НГ-концентратов развиты слабо, а в концентратах ТК/НГ представлены только метильными группами; на это указывает равенство $C_n = C_\gamma$. Во всех последующих НГ-концентратах величина C_n несколько превышает значение C_γ , причем тем больше, чем выше полярность растворителя, служившего элюентом при выделении фракции. Тем не менее, эти величины C_n невелики, что указывает на отсутствие или очень небольшое содержание длинных алкильных заместителей в составе молекул.

К сожалению, с помощью ИСА невозможно определить местоположение фенольных и карбоксильных групп в полициклических структурных единицах молекул исследованных фракций.

5.2.3. Характеристики сорбентов из пород-коллекторов

Исходный керновый материал после удаления из него остаточного органического вещества экстракцией и размола, расклассифицируется с целью получения фракции сорбента с размером частиц 10 мкм [324]. Необходимость использования такой фракции обоснована далее в разделе, посвященном адсорбции кислых компонентов. При фракционировании размолотого песчаника была получена фракция с максимумом на кривой распределения в области 9,7 мкм

(рис. 5.7). В случае глины узкая фракция с размером частиц 9,2 мкм была получена после дополнительного седиментационного разделения (рис. 5.8).

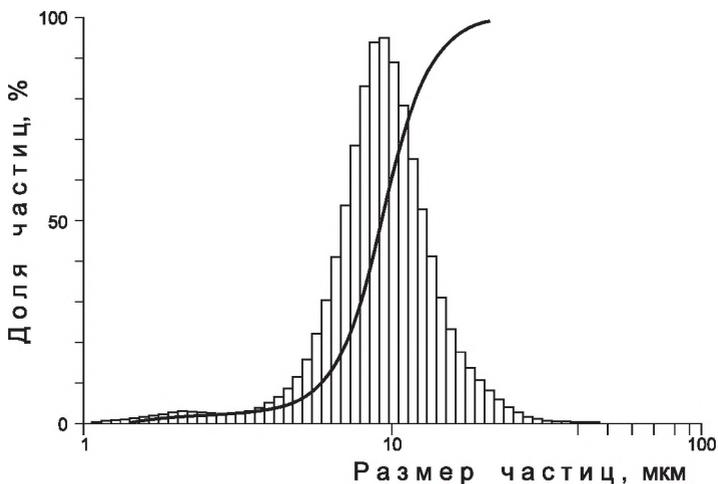


Рис. 5.7. Распределение частиц по размерам во фракции 10 мкм размолотого песчаника

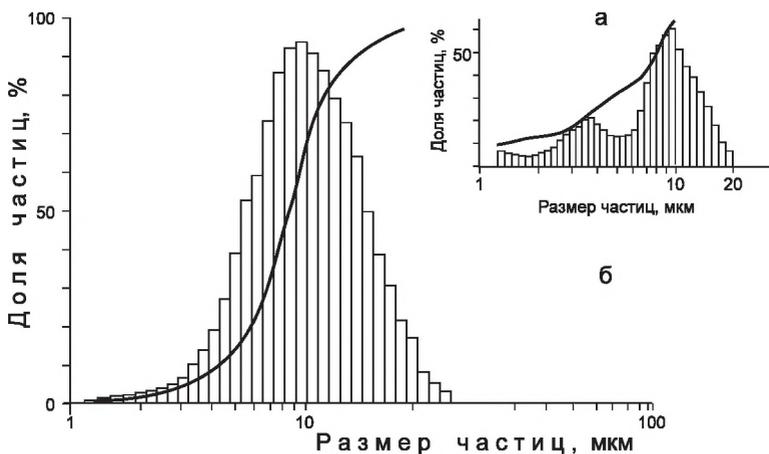


Рис. 5.8. Распределение частиц по размерам во фракции 10 мкм размолотой глинистой породы:
а – до седиментации; б – после седиментации

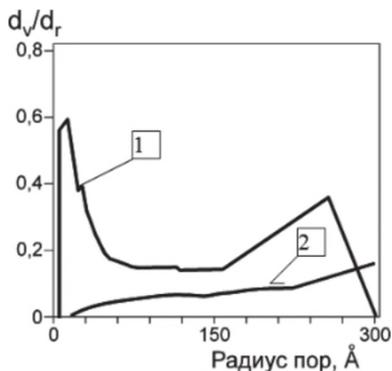


Рис. 5.9. Распределения пор по размерам (1) и кумулятивным объемам (2) во фракциях песчаника

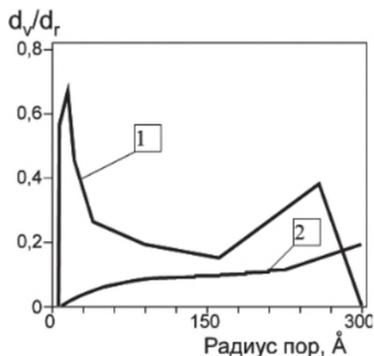


Рис. 5.10. Распределения пор по размерам (1) и кумулятивным объемам (2) во фракциях глины

Распределение пор по диаметрам для песчаника и глинистого сорбента сходны. Найденное этим же методом распределение пор по размерам для фракции глины со средним размером частиц 20 мкм было совершенно иным: в нем оказалось значительно больше пор с радиусом более 30 Å. Кроме того, исследования по методу БЭТ показали, что при увеличении среднего размера частиц всего на 10 мкм удельная поверхность возросла от 5,8 до 6,8 м²/г.

Все характеристики, измеренные на приборе «Sorptomatic» по методу БЭТ – емкость монослоя, удельный и общий объем доступных пор, удельная поверхность – для глинистого сорбента выше, чем для песчаника (табл. 5.11). Инте-

ресно, что удельная поверхность глин в 2,5, а емкость монослоя в них в 2 раза выше, чем для песчаников, тогда как общий объем доступных пор в глине выше лишь на 11 отн. %.

Таблица 5.11

Характеристики фракций 10 мкм сорбентов, найденные методом БЭТ

Показатели	Песчаник	Глина
Удельная поверхность, (м ² /г)	2,83	6,76
Удельный объем пор, (см ³ /м ²)	0,12	0,16
Общий объем доступных пор, (см ³)	128,7	144,7
Емкость монослоя, (см ³ /г)	0,65	1,23

Известно, что удельная поверхность сорбента прямо пропорциональна предельной адсорбции A_{np} :

$$S_{уд} = A_{np} \cdot N_a \cdot w_0,$$

где N_a – число Авогадро;

w_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата на поверхности адсорбента, для молекулы N_2 , равная 0,162 нм².

При столь близких значениях общего объема доступных пор высокая величина предельной адсорбции для глинистого сорбента может быть обусловлена либо наличием большего, чем в песчанике, количества мелких пор, определяющих повышенную адсорбционную энергию и, как следствие, капиллярную конденсацию, либо большим числом адсорбционных центров, количество которых определяется особенностями минералогического состава породы. Сходные распределения пор по размерам для исследуемых фракций песчаника и глинистого сорбента свидетельствуют в пользу последнего предположения.

По данным рентгено-флуоресцентного анализа (табл. 5.12), в глине содержится в 2,2 раза больше оксида алюминия и в 2,8 раза больше оксида Fe^{+3} , чем в песчанике. Кроме того, в ней содержится значительно больше оксида Ca . Песчаная порода состоит преимущественно из оксида кремния. Остальные элементы (Sr , Zn , Ni) содержатся в глине и песчанике в приблизительно одинаковых малых количествах порядка 0,01 мас. %. Элементы, присутствующие в породах в количествах < 0,01 % мас., методом РФА не определяются и не могут существенно влиять на адсорбцию.

Термогравиметрический анализ образцов позволил оценить степень очистки пород при экстракции. Термограммы (рис. 5.11 и 5.12) показали, что разложение пород проходит неодинаково. Для глины характерна активная потеря

массы (10,5 %) в области температур 390–600 °С, сопровождающаяся экзотермическим эффектом. Согласно литературным данным [310], в этих условиях идет разложение карбонатов, в частности, сидерита. По результатам минералогического анализа, содержание этого минерала в исследованном образце глины составляло 5–10 %.

Потерю массы образцов в интервале температур 50–200 °С можно отнести к десорбции воды. Для глины она составила 2 %, а для песчаника – 0,2 %. Образец глины содержал вдвое больше остаточного органического вещества, за счет разложения которого произошло уменьшение массы в интервале температур 200–390 °С. Суммарная потеря массы образцов в температурном интервале 50–1000 °С составила 2,3 % и 15,8 % для песчаника и глины соответственно.

Таблица 5.12

Результаты анализа песчаного и глинистого сорбентов

Порода	Содержание, мас. %								
	<i>SrO</i>	<i>ZnO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>K₂O</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>NiO</i>
Песчаник	0,01	0,01	6,20	0,37	0,50	2,25	80,00	12,00	0,01
Глина	0,01	0,01	17,00	0,44	2,50	1,63	52,00	27,00	0,03

Количество основных центров на поверхности изученных минералов устанавливали также с помощью термогравиметрии, по методу, подобному использованному авторами работы [311] для определения содержания кислотных центров. После избыточной адсорбции бензойной кислоты из ее толуольного раствора на поверхности песчаника или глины термограммы образцов изменились. При температуре 375 °С произошло дополнительное разложение образца с экзотермическим эффектом (рис. 5.11 и 5.12). Авторы работы [310] обнаружили, что разложение кислородсодержащих соединений с образованием CO_2 и H_2O при нагревании пород наблюдается при температурах 300–390 °С. На термограммах образцов, чистых или контактировавших только с толуолом, этого не наблюдалось. Поэтому данный экзотермический эффект рассматривается как следствие разложения бензойной кислоты. Расчет разности в потерях массы исходным образцом и образцом, обработанным раствором бензойной кислоты, позволил определить количество основных центров на поверхности исследуемых пород.

С помощью метода термодесорбции аммиака установлено, что на поверхности глины имеется один тип кислотных центров с максимумом, соответствующим температуре выхода 100 °С. На аналогичной кривой для образца песчаника имеется два максимума, что свидетельствует о наличии двух типов адсорбционных центров.

Результаты определения концентрации кислотных и основных адсорбционных центров на поверхности изученных природных сорбентов представлены в табл. 5.13.

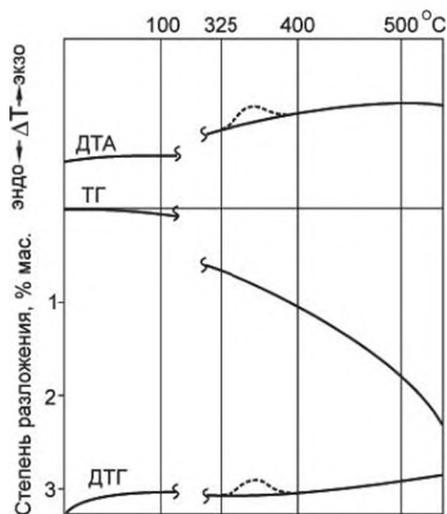


Рис. 5.11. Термограммы песчаника

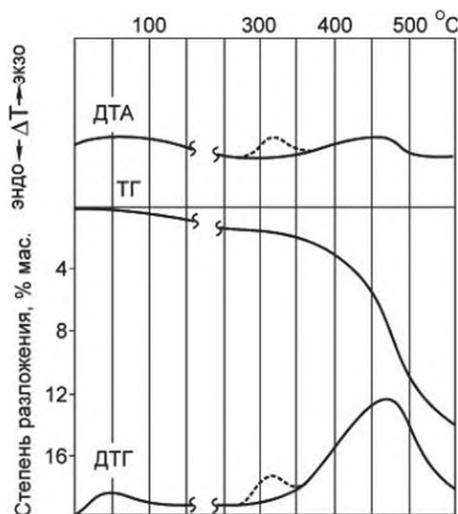


Рис. 5.12. Термограммы песчаника и глины

Содержание кислых и основных центров на поверхности размолотых песчаника и глины (фракции 10 мкм)

Порода	Количество центров					
	основных		кислых		всего	
	ммоль/г	ммоль/м ²	ммоль/г	ммоль/м ²	ммоль/г	ммоль/м ²
Песчаник	0,025	0,009	0,039	0,014	0,064	0,023
Глина	0,041	0,006	0,028	0,004	0,069	0,010

Песчаник в расчете на 1 м² поверхности несколько богаче основными, а глинистая порода – кислыми адсорбционными центрами. При выражении концентрации центров в ммоль/грамм сорбента отмечаются противоположные соотношения. Суммарные количества кислых и основных центров в расчете на грамм сорбента для песчаника и глины приблизительно одинаковы (0,64–0,69 моль/г), однако из-за большей удельной поверхности глин общее количество активных центров на песчанике в расчете на 1 м² поверхности более чем вдвое выше, чем на глине.

5.2.4. Закономерности адсорбции индивидуальных соединений на породах-коллекторах

Для сравнительной оценки адсорбционной активности исследуемых нефтевещающих пород и синтетических сорбентов проведена серия экспериментов по изучению адсорбции ряда индивидуальных УВ и гетеросоединений из гептана в качестве подвижной фазы [303, 304, 318, 320, 324].

Состав и строение горных пород гораздо более сложны по сравнению с синтетическими сорбентами. Согласно рентгено-флуоресцентным данным, основными породообразующими минералами в песчанике и глине являются оксиды кремния, алюминия и железа (табл. 5.12). Поэтому адсорбционные характеристики природных сорбентов сравнивались нами с приведенными в литературе данными по адсорбции органических соединений на Al₂O₃ (концентрация воды 2 %, по аналогии с глинистым сорбентом, тоже содержащим 2 % воды) и широкопористом силикатном адсорбенте – Силохроме С-120.

В табл. 5.14 представлены константы Генри, рассчитанные исходя из хроматограмм по первому методу (формула 1) для соединений, адсорбирующихся в области Генри, и по второму методу (формула 2) для помеченных в таблице звездочкой веществ, времена удерживания которых зависели от объема вводимой дозы; там же приведены константы Генри для индивидуальных соединений на синтетических сорбентах.

Константы Генри индивидуальных соединений при их адсорбции на природных и синтетических сорбентах

Соединения	$Al_2O_3 +$ $+ 2 \% H_2O$ [106]	Силохром С-120 [106]	Песчаник	Глина
	$K_2, \text{мм}^3/\text{м}^2$			
Бензол	6,9	1,2	1,3	1,4
Нафталин	74,2	2,6	5,2	3,5
Фенантрен	1338	6,1	18,2	10,3
Антрацен	1727	–	18,2	14,8
Пирен	4955	9,0	70,0	20,2
Хризен	35024	13,0	135,6	33,6
Дибензотиофен	–	–	13,0	9,0
Карбазол	–	63,0	300,0*	23,1
3,5-Лутидин	–	–	220,0*	5,8
Дибензофуран	–	–	12,7	8,1
Фенол	н. а.	272,0	н. а.	н. а.
Тимол	–	–	290,0*	5,0
Бензойная кислота	н. а.	374,0	н. а.	н. а.

* – Соединения, времена удерживания которых зависят от объема вводимой дозы.

Примечания: 1) в качестве неудерживающегося компонента при расчете K_2 использован CCl_4 ; эффективные удельные поверхности вычислены по уравнению (8);

2) н. а. – необратимая адсорбция.

Константы Генри K_2 для членов рассматриваемого ряда УВ, различающихся по степени цикличности молекул, гораздо выше на окиси алюминия, чем на других рассмотренных сорбентах, что указывает на более высокую адсорбционную способность этого сорбента при низкой степени активации.

На песчанике и глине величины K_2 для каждого из этих соединений – одного порядка. При этом величины адсорбции бензола, нафталина, фенантрена и антрацена, пирена и хризена меняются симбатно их эмпирическим энергиям резонанса, равным, соответственно, 36,0, 61,0, 83,5, 91,3, 108,9 и 116,5 ккал/моль [319].

Сравнение параметров адсорбции индивидуальных соединений на песчанике и глинистом сорбенте показывает, что процесс адсорбции на песчанике чувствительнее к изменению числа циклов в ароматических молекулах (величины K_2 нарастают с увеличением числа колец на много резче), чем при адсорбции на глине. В то же время на глинистом сорбенте наблюдается различие в величинах K_2 изомерных фенантрена и антрацена, т. е. проявляется влияние не

только числа колец, но и строения молекул, чего нет при адсорбции на песчанике.

Значения констант Генри при адсорбции на песчанике значительно увеличиваются при переходе от ароматических УВ к соединениям с гетерофункциональностью, включающей достаточно подвижный протон (например, к карбазолу, фенолам, карбоновым кислотам), или гетероатомом, при котором имеется свободная пара электронов (например, к азотистым основаниям). Такого роста величин K_2 нет для нейтральных гетероароматических соединений с атомом S или O в составе пятичленного ароматического цикла (дибензотиофена, дибензофурана); константы Генри этих соединений близки к константам для ароматических УВ с тем же числом циклов в молекуле (фенантрена, антрацена).

При адсорбции на глинистой породе такого резкого различия между величинами K_2 для УВ и отмеченных гетеросоединений не наблюдается.

Следует, однако, отметить, что отсутствие алкильного обрамления в молекулах бензойной кислоты и фенола, т. е. стерических затруднений их взаимодействий с адсорбционными центрами, приводит к настолько резкому увеличению энергий адсорбции этих веществ на обоих природных сорбентах, что адсорбция становится необратимой. Столь сильная адсорбция фенола и бензойной кислоты, по-видимому, обусловлена особенностями состава и строения природных минералов. Так, песчаники и в особенности глины имеют слоистое или слоисто-ленточное строение, причем каждый слой состоит из связанных между собой тетраэдров и октаэдров. В вершинах тетраэдров располагаются ионы кислорода, в их центрах – атомы кремния или, реже, алюминия. В вершинах октаэдров располагаются кислородные или гидроксильные ионы, в центрах – атомы алюминия, железа или магния [313]. На сколах кристаллических решеток минералов имеются отрицательные заряды, частично компенсируемые ионами металлов, которые, скорее всего, и определяют донорно-акцепторные и координационные типы взаимодействий с функциональными кислородсодержащими группами молекул органических соединений.

Кроме того, как уже отмечалось выше, природные песчаники и глины обладают смешанными кислотно-основными свойствами и содержат адсорбционные центры, как основного, так и кислого характера. Поэтому на их поверхности может происходить как физическая, так и химическая адсорбция.

Согласно теории, разработанной Л. Снайдером [242, 314], полученные адсорбционные данные можно проанализировать, представив их в координатах уравнения, связывающего удерживаемый объем соединения с активностью сорбента, адсорбируемостью образца и природой растворителя:

$$\lg R_0 = \lg V_a + \alpha(S_0 - A_s \cdot \varepsilon_0), \quad (7)$$

где R_0 – исправленный удерживаемый объем;

V_a – объем адсорбированной фазы;

α – активность адсорбента;

S_0 – энергия адсорбированной молекулы;

A_s – площадь молекулы;

ε_0 – элюирующая сила элюента.

Уравнение (7) предсказывает, что графики зависимости $\lg R_0 - \varepsilon_0$ должны быть прямыми линиями, имеющими наклоны, равные α , и пересекающими ось ординат в точке $\lg R_0 = \lg V_a$. Зависимость $\lg R_0$ от числа атомов C в молекулах ароматических соединений показана на рис. 5.13. Учитывая, что элюирующая сила гексана $\varepsilon_0 = 0$, а энергия адсорбированной молекулы S_0 прямо пропорциональна числу содержащихся в ней атомов углерода n , т. е. $S_0 = n \cdot k$, где k – коэффициент, характеризующий сорбент и равный, согласно вычислениям Л. Снайдера, 0,31 для оксида алюминия [315], и 0,26 для силикагеля [316], были рассчитаны активности $\alpha \cdot (S_0)$ исследуемых образцов природных сорбентов и их эффективные удельные поверхности:

$$S_{\text{эф}}^* = V_a / 0,00035. \quad (8)$$

Здесь величина 0,00035 – толщина адсорбируемого монослоя по Снайдеру [242].

Коэффициенты k для природных сорбентов вычислялись по аддитивности пропорционально найденным с помощью рентгено-флуоресцентного анализа концентрациям оксидов алюминия и кремния, составили 0,26 для песчаника и 0,27 для глинистого сорбента.

Результаты, представленные в табл. 5.15, свидетельствуют о том, что среди рассматриваемых сорбентов наибольшей активностью обладает синтетическая окись алюминия. Следовательно, адсорбционная активность природных сорбентов должна увеличиваться с ростом концентрации в них ионов алюминия. Найденная величина (S_0) для глины меньше, чем для песчаника. Это может быть связано как с наличием воды, так и с повышенным содержанием остаточного органического вещества в составе глинистого материала. Согласно данным термогравиметрии, содержание и того, и другого дезактивирующих адсорбент веществ в глине почти в 10 раз выше, чем в песчанике. Рассчитанная эффективная удельная поверхность $S_{\text{эф}}^*$ песчаника и глины по отношению к ароматическим молекулам ниже, чем определенные по методу БЭТ, особенно для песчаника. Это свидетельствует о том, что значительная часть пор песчаника

имеет малый диаметр – молекулы N_2 в них проникают, но для молекул ароматических соединений они недоступны.

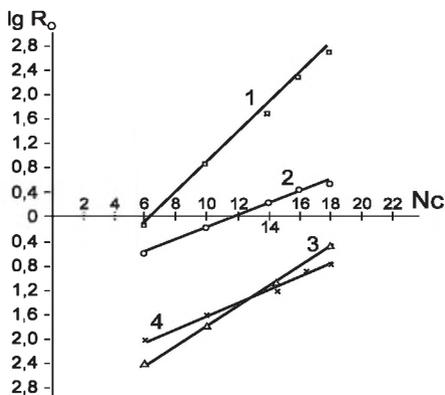


Рис. 5.13. Зависимость логарифма удерживаемого объема соединений от числа атомов углерода ароматических УВ.
Адсорбенты: 1 – $Al_2O_3 + 2\% H_2O$; 2 – силохром;
3 – песчаник; 4 – глинистая порода

Полученные результаты еще раз подтверждают тот факт, что адсорбционная способность пород определяется совокупными свойствами органо-минеральной матрицы. На адсорбции гетероорганических соединений особенно сказывается гидрофобизация породы остаточным органическим веществом, что видно при сравнении величин K_c тимола, карбазола и лутидина на песчанике и глине.

Установленная ранее зависимость между содержанием воды в Al_2O_3 и ее активностью [317] позволяет сравнить адсорбционные свойства этого адсорбента со свойствами природной песчаной и глинистой пород.

Таблица 5.15

Некоторые адсорбционные характеристики синтетических и природных адсорбентов

Показатель	Наименование сорбента			
	$Al_2O_3 + 2\% H_2O$	Сиλοхром С-120	Песчаник	Глина
$S_{уд}$ (m^2/g)	145	120	2,83	6,76
$S_{уд}$ (m^2/g)	83,3	206,0	1,60	6,12
(S_0)	0,753	0,335	0,557	0,408
$lg V_a$	-1,535	-1,142	-3,252	-2,669

Так, активность песчаника (S_0) = 0,557 соответствует активности окиси алюминия, содержащей 5,88 % воды и характеризующейся эффективной удельной поверхностью в 23,7 м²/г. Для глинистого сорбента и окиси алюминия активности становятся одинаковыми и равными 0,408 при содержании в последней 12 % H₂O; при этом эффективные удельные поверхности природного и синтетического сорбентов составляют соответственно 6,76 и 3,3 м²/г.

5.2.5. Закономерности адсорбции кислых компонентов нефти на породах-коллекторах

Описанные в предыдущих разделах образцы природных сорбентов и концентраты нефтяных кислот и фенолов использованы при изучении адсорбции в динамическом режиме в условиях жидкостно-адсорбционной хроматографии на приборе «Милюхром-2» [317, 319].

Сравнение результатов измерения адсорбции в статическом режиме и по динамическому методу показало, что получаемые результаты вполне сопоставимы, если использованные сорбенты имеют размеры зерен около 10 мкм [318–323]. Удельная поверхность адсорбента при таком зернении становится достаточно большой за счет развития внешней поверхности частиц; в нужной степени облегчается поступление молекул адсорбата в каналы пор. При более тонком размоле быстро увеличивается время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия, и, следовательно, продолжительность эксперимента. Как показано в работах [229–231], адсорбция многих поверхностно-активных соединений, в том числе полярных компонентов нефти, предваряется диффузией молекул адсорбата в тонкие, труднодоступные каналы пор, поэтому длительность установления общего адсорбционного равновесия сильно зависит от скорости протекания диффузионно-контролируемой адсорбции.

По результатам экспериментов построены изотермы адсорбции концентратов кислых компонентов нефти в координатах «равновесная концентрация» (моль/мм³) – величина адсорбции (моль/м²).

В расчетах предельных значений адсорбций (табл. 5.16) использованы значения эффективных удельных поверхностей, найденные при хроматографическом анализе индивидуальных ароматических соединений ($S_{\text{эф}}$, табл. 5.15). Предельная адсорбция РГ-концентратов на песчанике выше, чем на глине (табл. 5.16). Адсорбционное равновесие на глине и песчанике достигается при приблизительно одинаковых равновесных концентрациях порядка 0,0015 моль/мм³ (рис. 5.14 – 5.16). Полученные изотермы адсорбции концентратов на глинистом и песчаном сорбентах относятся к L-типу по классификации Гильса [222], за исключением концентрата ЭК/РГ, часть которого адсорби-

руется необратимо (рис. 5.15, табл. 5.16). Изотерма адсорбции этого концентра-та соответствует *H*-типу. Подобные изотермы наблюдаются в тех случаях, ко-гда взаимодействия между адсорбирующимися молекулами намного слабее взаимодействий адсорбат – сорбент. В этом случае энергия активации не зави-сит от степени заполнения поверхности сорбента.

Таблица 5.16

Значения необратимой и предельной адсорбций кислых компонентов нефти на глине и песчанике

Фракция	Раствори-тель	Адсорбция, г/м ²		K_{23} мм ³ /м ²	Коэффициент корреляции	
		Предель-ная A_n *104	Необра-тимая A_n **104		по Ленг-мюру	по Фрейнд-лиху
Адсорбент – глина						
ТК/РГ	гексан	12,80	0	16400	0,98	0,86
ЭК/РГ	гексан	8,20	6,17	–	0,96	0,63
СТК/РГ	гексан	7,86	0	2034	0,99	0,99
ТК/РГ	толуол	5,93	0	175	0,99	0,99
ЭК/НГ	толуол	13,50	5,44	–	0,38	0,80
СТК/НГ	толуол	11,21	5,52	–	0,43	0,98
СТКК	толуол	18,73	3,52	–	0,42	0,99
СТКК (метилирован)	толуол	7,70	0	22416	0,99	0,92
СТКК (силилирован)	толуол	6,48	0	11429	0,99	0,88
Адсорбент – песчаник						
ТК/РГ	гексан	15,60	0	1050	0,99	0,99
ЭК/РГ	гексан	11,90	8,84	–	0,96	0,87
СТК/РГ	гексан	13,90	0	13480	0,98	0,77
ТК/РГ	толуол	11,20	0	68	0,99	0,96
ЭК/НГ	толуол	18,20	7,02	–	0,67	0,96
СТК/НГ	толуол	15,76	7,89	–	0,78	0,99
СТКК	толуол	29,89	5,30	–	0,55	0,95
СТКК (метилпр.)	толуол	10,80	0	4120	0,99	0,99
СТКК (силилир.)	толуол	10,80	0	3280	0,99	0,98

Примечание. Значения A_n и A_n рассчитаны с использованием эффективных удельных поверх-ностей, найденных по уравнению (16).

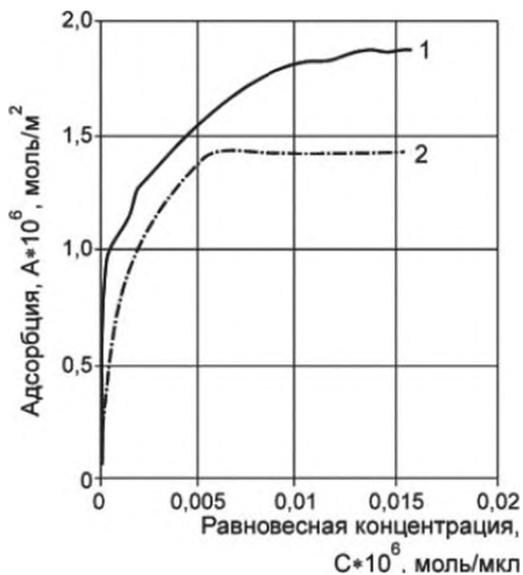


Рис. 5.14. Изотермы адсорбции концентрата ТК/РГ на глине (1) и песчанике (2)

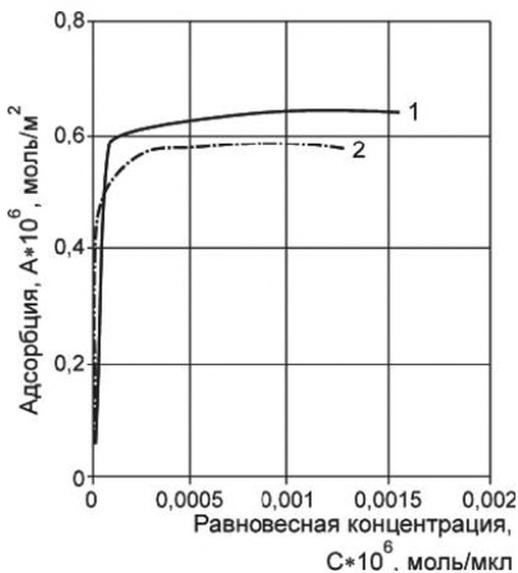


Рис. 5.15. Изотермы адсорбции концентрата ЭК/РГ на глине (1) и песчанике (2)

В то же время изотермы *H*-типа обычно наблюдаются при очень сильной адсорбции и низких концентрациях адсорбата. Среди РГ-концентратов наибольшее значение предельной адсорбции имеет толуольный концентрат, хотя из кислородсодержащих групп в нем содержатся только феноксильные.

Однако, отличительной особенностью этого концентрата является наличие слабо развитого алкильного обрамления $C_n^{\circ} = 5$ по сравнению с $C_n^{\circ} = 19-20$ для остальных РГ-концентратов. По-видимому, стерический фактор в данном случае играет решающую роль, как и в случае адсорбции индивидуальных алкилзамещенных соединений.

Иной характер имеют изотермы адсорбции концентратов, нерастворимых в гексане (рис. 5.17 – 5.19). Адсорбционное равновесие для НГ-концентратов на песчанике достигается гораздо быстрее, чем на глине. Предельная адсорбция всех НГ-концентратов на песчанике соответствует равновесной концентрации 0,002 моль/мм³, а на глине – от 0,006 моль/мм³ для концентратов СТК/НГ и СТКК до 0,015 моль/мм³ для фракция ЭК/НГ. Предельная адсорбция НГ-концентратов на песчанике превышает таковую на глине, как и в случае РГ-концентратов (табл. 5.16). При использовании толуола в качестве растворителя для всех НГ-концентратов наблюдается необратимая адсорбция и на глине, и на песчанике.

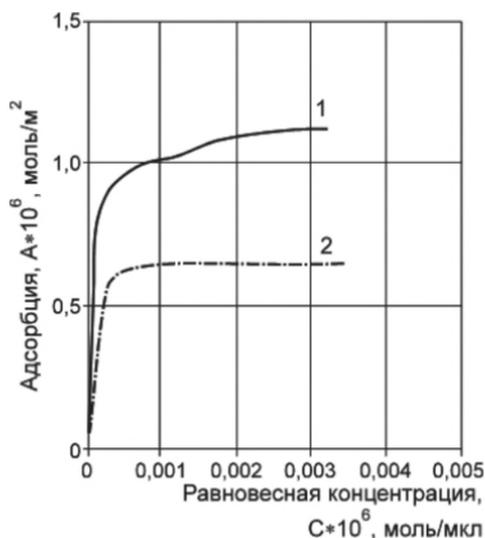


Рис. 5.16. Изотермы адсорбции концентрата СТК/РГ на песчанике (1) и глине (2)

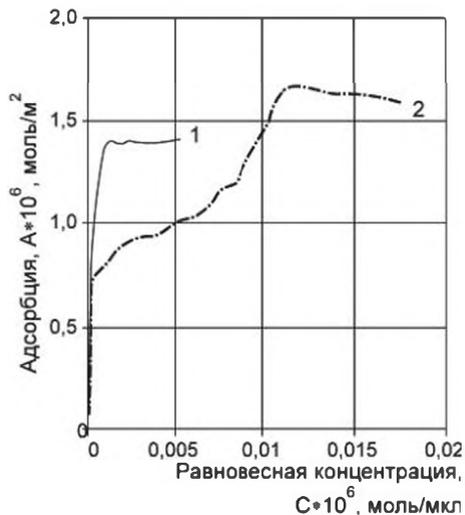


Рис. 5.17. Изотермы адсорбции концентрата ЭК/НГ на песчанике (1) и глине (2)

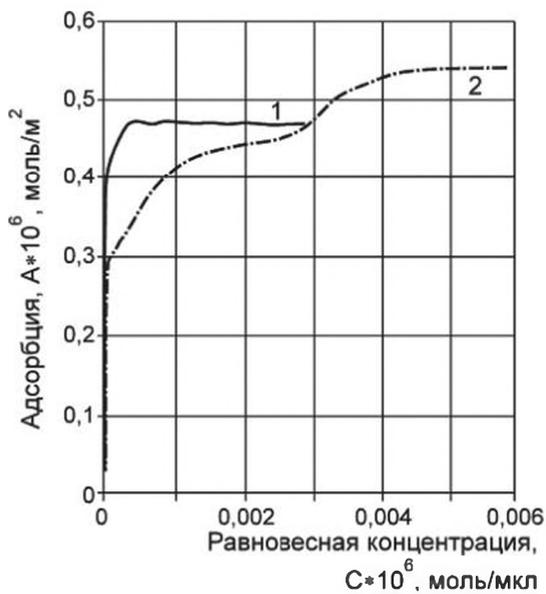


Рис. 5.18. Изотермы адсорбции концентрата СТК/НГ на песчанике (1) и глине (2)

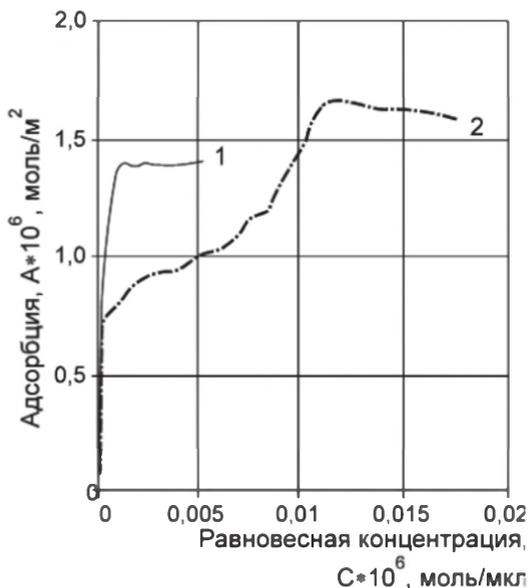


Рис. 5.19. Изотермы адсорбции концентрата СТКК на песчанике и глине

Таким образом, среди рассматриваемых концентратов наибольшее значение предельной адсорбции как на песчанике, так и на глине имеет СТК/НГ-концентрат, содержащий, по данным функционального анализа, повышенное количество карбоксильного и гидроксильного кислорода. В то же время по данным ИСА (табл. 5.10), СТК/НГ-концентрат, как и все НГ-фракции, характеризуется невысоким значением C_n^* , указывающим на наличие преимущественно метильных заместителей в составе молекул; то же наблюдалось и в случае концентрата ТК/РГ.

Из сказанного следует, что адсорбционную активность молекул кислых компонентов нефти скорее всего будут определять три фактора. Первый – это наличие поликонденсированных систем, способных к донорно-акцепторным взаимодействиям за счет электронов ароматических ядер. При таких взаимодействиях молекулы будут располагаться планарно по отношению к поверхности адсорбента. Второй фактор – специфические взаимодействия кислородсодержащих групп кислого характера с образованием водородных связей и, возможно, более сильных типов взаимодействий; при этом молекулы, скорее всего, будут ориентированы по нормали к поверхности адсорбента. Подобная ориентация доказана в случае замещенных алкилфенолов, адсорбированных из по-

лярного элюента [242]. Третий фактор – стерический, снижающий значение двух первых при неблагоприятных для адсорбции расположении алкильных заместителей или нафтеновых фрагментов.

Чтобы установить, какому типу адсорбции – по Ленгмюру или Фрейндлиху соответствуют полученные изотермы, были рассчитаны соответствующие коэффициенты корреляции и значения констант Генри по Ленгмюру, также приведенные в табл. 5.16.

Анализ показал, что изотермы адсорбции всех РГ-концентратов, а также концентрата СТКК, подвергнутого метилированию (обработке диазометаном) или силилированию (обработке N,N -бис (триметилсилил) – ацетамидом), с наименьшей дисперсией описываются уравнением Ленгмюра, т. е. взаимодействия между молекулами адсорбата малы по сравнению с взаимодействиями адсорбат – адсорбент. НГ-концентраты лучше описываются уравнением Фрейндлиха (коэффициенты корреляции 0,95–0,99).

С помощью линейной элюционной адсорбционной хроматографии (ЛЭАХ) можно определить некоторые адсорбционные параметры молекул нефтяных компонентов [317].

Уравнение (7) можно преобразовать к виду:

$$\lg R_0 = a + b \cdot \varepsilon_0,$$

где $a = \lg V_a + \alpha \cdot S_0$ и $b = \alpha \cdot A_s$.

Отсюда видно, что, выявив зависимость $\lg R_0 - \varepsilon_0$ для адсорбента с известной активностью, можно рассчитать значения a и b и, исходя из них, вычислить параметры адсорбируемости, характеризующие адсорбируемое вещество, а именно:

1) энергию адсорбции (S_0) вещества (в ккал/моль)

$$S_0 = (a - \lg V_a) / \alpha, \quad (9)$$

где $a = \lg R_0 + \alpha \cdot \varepsilon_0 \cdot A_s = \lg R_p$;

R_p – удерживаемый объем вещества при использовании n -пентана ($\varepsilon_0 = 0$) в качестве элюента;

2) площадь, необходимую молекуле для адсорбции на поверхности сорбента (здесь определяется в A)

$$A = -b / \alpha, \quad (10)$$

где $b = (\lg R_1 - \lg R_2) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$;

R_1, R_2 – удерживаемые объемы вещества при использовании растворителей с элюирующими силами ε_1 и ε_2 соответственно;

3) параметр адсорбируемости, численно равный элюирующей силе растворителя при $R_0 = 1$ мл/г:

$$\varepsilon = -a / b = (\alpha \cdot S_0 + \lg V) / \alpha \cdot A_s. \quad (11)$$

Последний параметр является основным и в значительной степени зависит от алифатического замещения ядер в адсорбируемых молекулах.

Зависимости удерживаемых объемов от элюирующей силы растворителей для ТК/РГ и СТКК-концентратов были определены в лаборатории азоторганических соединений ИХН СО РАН. В качестве адсорбента использовали стандартизованную γ -окись алюминия с 3,7 % H_2O , ($\alpha = 0,642$, величина R_0 для нафталина – 1,4 мл/г, $\lg V_a = -1,795$). Полученные зависимости приведены на рис. 5.20 и 5.21, а выходы фракций, использованные в экспериментах бинарные смеси растворителей и рассчитанные по графическим данным величины параметров растворимости – в табл. 5.17 и 5.18.

Таблица 5.17

Параметры адсорбируемости фракций ТК/РГ-концентрата

Фракция ТК/РГ	Состав элюента % объемные	ε_0	R_0	Параметры		
				A_s	S_0	ε
(1)	33,7 % $CHCl_3$ -гексан	0,30	6,55			
	56,4 % $CHCl_3$ -гексан	0,35	1,25			
	70,3 % $CHCl_3$ -гексан	0,37	0,66	23,59	11,13	0,355
	100,0 % $CHCl_3$	0,40	0,19			
(2)	33,7 % $CHCl_3$ -гексан	0,30	6,55			
	56,4 % $CHCl_3$ -гексан	0,35	3,15			
	70,3 % $CHCl_3$ -гексан	0,37	2,00	11,89	7,63	0,409
	100,0 % $CHCl_3$	0,40	1,12			

Анализ полученных линейных зависимостей $\lg R_0 - \varepsilon_0$ показал, что при элюировании ТК/РГ-концентрата бинарной смесью хлороформ – гексан с элюирующей силой 0,3 разделения не происходит.

При увеличении доли $CHCl_3$ в составе растворителя и повышении его элюирующей силы до $\varepsilon_0 = 0,4$ концентрат делится на две фракции (1) и (2), удерживаемые объемы которых разнятся в 10 раз.

Параметры адсорбируемости фракций СТКК-концентрата

Фракция СТКК	Состав элюента % объемные	ϵ_0	R_0	Параметры		
				A_S	S_0	ϵ
(1)	20,5 % $CHCl_3$ -гексан	0,25	12,02			
	33,7 % $CHCl_3$ -гексан	0,30	6,15			
	40,0 % $CHCl_3$ -гексан	0,33	4,05	9,01	6,69	0,436
	56,4 % $CHCl_3$ -гексан	0,35	3,18			
(2)	6,3 % $i-C_3H_7OH-CHCl_3$	0,60	0,40			
	11,9 % $i-C_3H_7OH-CHCl_3$	0,65	0,25			
	22,3 % $i-C_3H_7OH-CHCl_3$	0,70	0,19	7,30	6,54	0,518
	41,5 % $i-C_3H_7OH-CHCl_3$	0,75	0,08			
(3)	1,1 % $CH_3COOH-CHCl_3$	0,65	3,24			
	2,0 % $CH_3COOH-CHCl_3$	0,70	1,87			
	3,7 % $CH_3COOH-CHCl_3$	0,75	1,11	7,40	8,37	0,757
	6,8 % $CH_3COOH-CHCl_3$	0,80	0,63			

Значительное различие параметров адсорбируемости компонентов этих двух фракций свидетельствует о том, что в исходном концентрате присутствовали два типа соединений с резко различающимися свойствами. Высокие значения A_S и S_0 при сравнительно низкой величине элюирующей силы растворителя указывает на значительную экранированность адсорбционно-способных фрагментов молекул во фракции (1) насыщенными структурами.

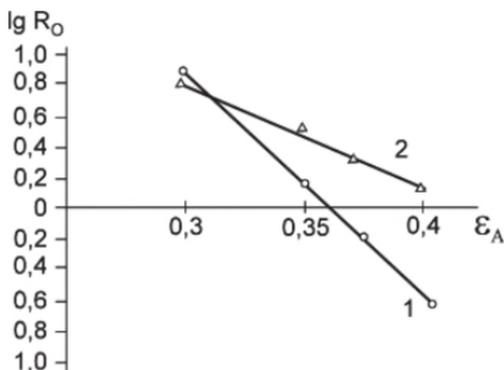


Рис. 5.20. Зависимость $\lg R_0$ от ϵ_0 для фракций ТК/РГ (1) и ТК/РГ (2)

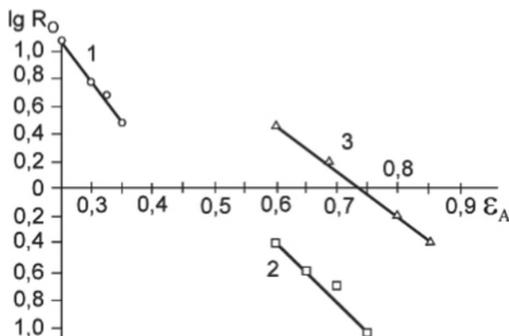


Рис. 5.21. Зависимость $\lg R_0$ от ϵ_0 для фракций СТМК (1), СТМК (2) и СТМК (3)

Сравнение этих величин с параметрами адсорбируемости индивидуальных соединений, найденными при разделении модельной смеси основных и нейтральных азотистых соединений на окиси алюминия [317] позволяет предположить, что во фракции (1) могут присутствовать как *N*-замещенные карбазолы, так и соединения кислого характера с экранированными функциональными группами. Для ароматических соединений типа фенантрена и его гомологов наблюдаются гораздо меньшие значения A_S , S_0 и ϵ [109]. Во фракцию (2) элюируются соединения, характеризующиеся меньшими величинами A_S и S_0 , но большей адсорбируемостью, что предполагает наличие в этой фракции молекул с аналогичными фракции (1) структурами, но с менее развитым алкильным обрамлением.

В случае СТКК-концентрата возникла необходимость применять смеси растворителей с еще большей элюирующей силой, а именно смеси изопропиловый спирт – хлороформ, уксусная кислота – хлороформ. В результате было получено три фракции, незначительно различающиеся по величинам A_S и S_0 , но обладающие высокими значениями адсорбируемости. В то время как адсорбируемость веществ нарастала от фракции к фракции, значения энергий и площадей, занимаемых молекулами на поверхности адсорбентов, оставались достаточно низкими. Такая же закономерность отмечалась для незамещенных азотистых оснований и карбазолов со свободной *NH*-связью [317], но при гораздо меньшей адсорбируемости, не превышавшей = 0,43.

Повышенные значения адсорбируемости могут быть характерны для молекул, содержащих несколько атомов *N*, однако им присущи гораздо большие значения A_S . Величина параметра адсорбируемости от 0,43 до 0,8 для концентрата СТКК могут характеризовать нефтяные кислоты.

На изотермах адсорбции НГ-концентратов на глине, как правило, имеется несколько плато: три – для СТМК и два – для менее полярных концентратов. Известно, что появление плато на изотерме связано с изменением ориентации молекул адсорбируемого вещества или образованием новых адсорбционных слоев поверх первоначально сформировавшегося монослоя [222]. В нашем случае, по-видимому, имеет место переориентация полярных молекул, содержащих функциональные группы $-OH$ и $-COOH$.

Для оценки влияния фенольных и карбоксильных групп на адсорбцию компонентов концентратов были изучены изменения адсорбируемости наиболее полярного концентрата СТМК, содержащего 46,5 % кислот и 20,0 % фенолов, после его метилирования диазометаном или силилирования *N,O*-бис (триметилсилил) ацетамидом.

В результате метилирования карбоксильные группы концентрата превращаются в менее полярные сложноэфирные. Гидроксильные группы фенолов в эту реакцию не вступают. В реакции силилирования участвуют как карбоксильные, так и гидроксильные группы, в результате чего образуются триметилсилиловые эфиры кислот и фенолов. В итоге при метилировании концентрата исключается влияние на адсорбцию карбоксильных групп, а при силилировании – и карбоксильных, и гидроксильных функций.

На рис. 5.22 и 5.23 показаны изотермы адсорбции исходного, метилированного и силилированного СТМК-концентратов.

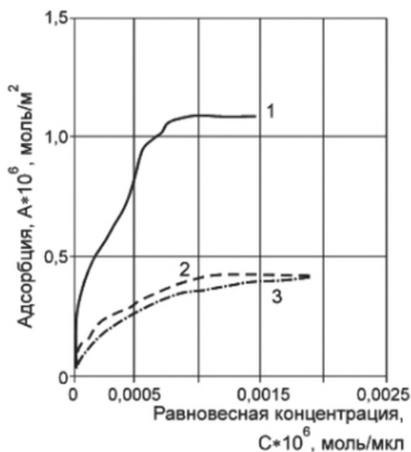


Рис. 5.22. Изотермы адсорбции исходного (1), метилированного (2) и силилированного (3) концентрата СТМК:

песчаник

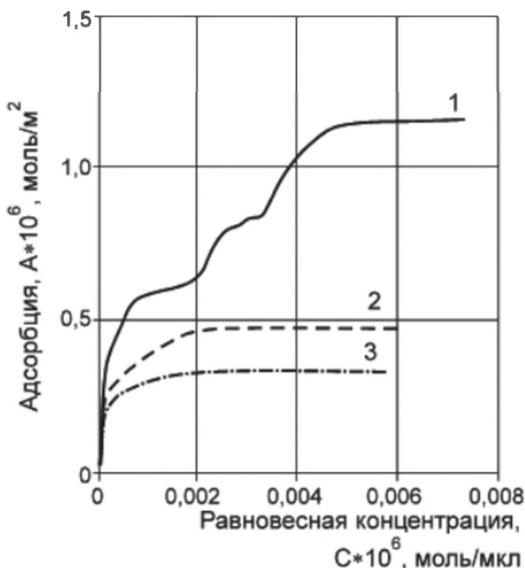


Рис. 5.23. Изотермы адсорбции исходного (1), метилированного (2) и силилированного (3) концентрата СТКК: глина

На песчанике метилированный и силилированный СТКК-концентраты адсорбируются почти одинаково с предельной адсорбцией $0,0006 \text{ г/м}^2$, в 2,6 раз меньшей адсорбции исходного продукта. Адсорбцию на глине обуславливают и карбоксильные, и гидроксильные группы; вклад последних в адсорбцию на песчанике невелик.

Плато на изотермах адсорбции исчезают уже после метилирования концентрата, изотермы становятся типа *L*. Изменение характера адсорбции после обработки концентратов связано с наличием в них различных по адсорбируемости гетерофункций кислого характера, что косвенно подтверждается данными ЛЭАХ.

Для выяснения роли растворителя были изучены особенности адсорбции наименее полярного ТК/РГ концентрата из его растворов в гептане или толуоле. Полученные изотермы адсорбции показаны на рис. 5.24 и 5.25.

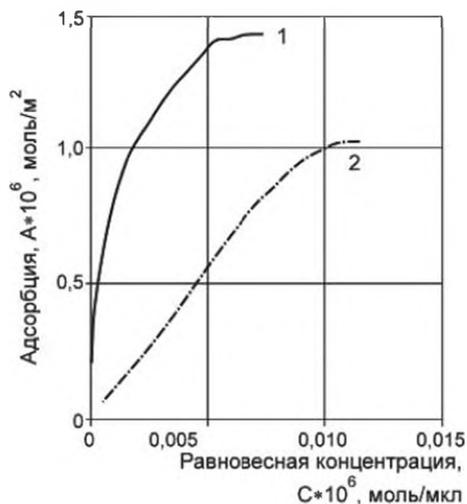


Рис. 5.24. Изотермы адсорбции концентрата ТК/РГ из гептанового (1) и толуольного (2) растворов: песчаник

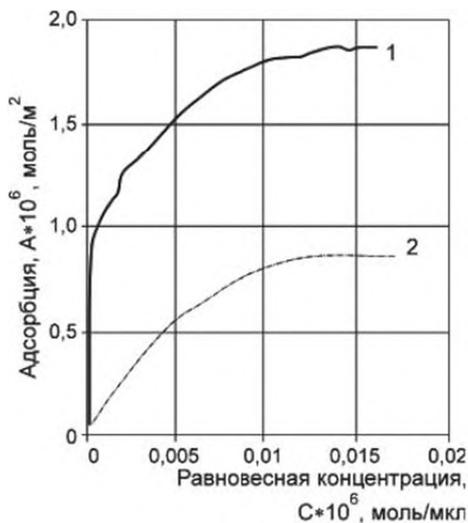


Рис. 5.25. Изотермы адсорбции концентрата ТК/РГ из гептанового (1) и толуольного (2) растворов: глина

Предельная адсорбция концентрата из толуола ниже, чем из гептана как на глинистом, так и на песчаном сорбентах. При адсорбции на глине эти предельные величины достигаются при практически одинаковых равновесных концентрациях ($0,015$ мкмоль/мм³) концентрата в обоих использованных растворителях. Предельная адсорбция ТК/РГ на песчанике из гептанового раствора наблюдается при значительно меньшей равновесной концентрации ($0,007$ мкмоль/мм³), чем из раствора в толуоле ($0,011$ мкмоль/мм³).

Расчеты показали, что в зависимости от природы растворителя меняется средняя величина площади, занимаемой одной молекулой компонентов ТК/РГ на поверхности песчаника и глины, что свидетельствует о влиянии растворителя на ориентацию молекул относительно плоскости поверхности сорбента. Так, средний радиус «посадочной площадки» молекул ТК/РГ на глине составляет 87 мкм при адсорбции из гептана и лишь 79 мкм при адсорбции из толуола. При адсорбции полярных органических молекул порода гидрофобизуется [60], и образовавшаяся новая поверхность становится сходной по свойствам с поверхностью сорбентов, применяемых при обращенно-фазовой хроматографии. В серии экспериментов проведено сравнение адсорбции ряда индивидуальных УВ и гетероорганических соединений на нефтевмещающих породах после исчерпывающего покрытия их поверхности молекулами кислых компонентов нефти, а также на синтетических сорбентах Силасорб C_{18} и Силасорб C -фенил с привитыми по активным центрам на их поверхности октадецильными или, соответственно, фенильными группами.

В табл. 5.19 и 5.20 представлены данные по удерживанию и константы Генри некоторых индивидуальных соединений на синтетических сорбентах. В табл. 5.21 проведено сравнение констант Генри для ряда соединений при их адсорбции на природных и синтетических сорбентах, модифицированных органическими веществами. Константы Генри рассчитаны с использованием бензола в качестве не удерживаемого компонента. Полученные результаты показывают, что после нанесения концентратов поверхностный слой как песчаника, так и глины становится не селективным к изменению свойств сорбата, в результате чего значения констант K_2 для ароматических УВ и нейтральных гетероароматических соединений выравниваются, как это наблюдается и при адсорбции тех же веществ на поверхности Силасорба C -фенил. Это указывает на важную роль ароматических структурных фрагментов в формировании свойств образующегося на поверхности природных адсорбентов органо-минерального комплекса. Значительная распространенность таких ароматических фрагментов в составе молекул изученных концентратов кислых компонентов нефти была проиллюстрирована выше результатами интегрального структурно-группового анализа.

Результаты расчета констант Генри индивидуальных соединений на поверхности Силасорба C_{18} ($A = 42 \text{ м}^2$)

Соединения	t , мин	V_e , мкл	K_2 , $\text{мм}^3/\text{м}^2$
Нонан	1,33	0	
Бензол	1,45	12	0,29
Нафталин	1,50	17	0,40
Флуорен	1,58	25	0,60
Фенантрен	1,63	30	0,71
Антрацен	1,73	40	0,95
Дибензотиофен	1,60	27	0,64
Дибензофуран	1,53	20	0,48
Анизол	1,55	22	0,52
Тимол	1,77	44	1,04

Здесь и далее: A – полная поверхность сорбента, t – время удерживания.

Результаты расчета констант Генри индивидуальных соединений на поверхности Силасорба C -фенил по методике 1 ($A^2 = 64 \text{ м}^2$)

Соединения	t , мин	V_e , мкл	K_2 , $\text{мм}^3/\text{м}^2$
CCl_4	1,50	0	
Бензол	1,58	8	0,13
Нафталин	1,60	10	0,16
Флуорен	1,60	10	0,16
Фенантрен	1,62	12	0,19
Антрацен	1,62	12	0,19
Дибензотиофен	1,62	12	0,19
Дибензофуран	1,58	8	0,13
Анизол	1,63	13	0,20
Тимол	1,85	35	0,55

Константы Генри при адсорбции кислородсодержащих ароматических соединений на породах, модифицированных концентратами нефтяных компонентов, и на Силасорбах, возрастают в порядке анизол < тимол < фенол < бензойная кислота, совпадающем с последовательностью увеличения полярности их молекул. Такая очередность характерна для взаимодействий полярных соединений с полярными сорбентами [238]. Увеличение адсорбции на неполярном сорбенте с ростом полярности адсорбата можно было бы проще всего объяс-

нить сохранением на поверхности модифицированного сорбента остаточных силанольных групп.

Таблица 5.21

Константы Генри индивидуальных соединений на модифицированных природных и синтетических сорбентах

Соединения	Силасорб		Песчаник				Глина	
	C-18	C-фенил	чистый	+ТК/РГ	+ЭК/РГ	+СТК/РГ	чистая	+ТК/РГ
Бензол	0	0	0	0	0	0	0	0
Нафталин	0,1	0,2	4,3	17,0	11,4	5,7	2,5	1,5
Фенантрен	0,4	0,2	18,6	18,5	12,9	5,7	9,9	4,9
Антрацен	0,7	0,2	18,6	15,7	15,7	5,7	14,8	4,9
Дибензотиофен	0,4	0,2	12,9	18,3	12,8	5,7	8,4	4,9
Дибензофуран	0,2	0,1	11,4	17,2	12,3	5,4	7,4	3,9
Анизол	0,2	0,2	–	–	–	–	–	–
Тимол	0,8	0,6	270,0	68,6	54,3	37,1	3,4	41,9
Фенол	1,9	1,0	н. а.	286,0	280,0	300,0	н. а.	дес.
Бензойная кислота	7,0	3,6	н. а.	дес.	дес.	дес.	н. а.	дес.

Обозначения: н. а. – необратимая адсорбция; дес. – десорбция слоя.

Однако аналогичное явление наблюдалось и при адсорбции полярных соединений на графитированной саже, восстановленной в токе водорода [240] и не содержащей полярных групп; это позволяет предположить существенное влияние на адсорбцию неспецифических взаимодействий между молекулами сорбатов и органическими веществами, покрывающими поверхность модифицированного сорбента. Это предположение косвенно подтверждается наличием линейной взаимосвязи между константами Генри для соединений разных классов на Силасорбах и константами Гаммета ($s_{мет}$) с коэффициентами корреляции 0,97. Вклад мезомерных эффектов в этих реакциях ($s_{пара}$) несколько ниже, но, тем не менее, тоже вполне значим – коэффициент корреляции 0,93 (табл. 5.22). Неспецифические взаимодействия определяют и порядок адсорбции ароматических УВ на Силасорбах. На основании полученных и литературных данных нетрудно показать, что величины адсорбции бензола, нафталина, фенантрена и антрацена связаны обратной зависимостью с их потенциалами ионизации. Это означает, что адсорбция ароматических УВ должна возрастать с увеличением их электроноакцепторных свойств. Значения констант Генри для нейтральных гетероциклических соединений типа дибензофурана и дибензо-

тиофена близки к величинам констант для ароматических УВ с тем же числом циклов в молекуле.

Таблица 5.22

Константы Гаммета заместителей в ароматическом кольце

Заместитель	$S_{мета}$	$S_{пара}$
<i>H</i>	0	0
<i>OCH₃</i>	0,115	-0,370
<i>OH</i>	0,121	-0,268
<i>COOH</i>	0,370	0,450

Таким образом, полученные закономерности адсорбции как полярных, так и нейтральных соединений на модифицированных Силасорбах и горных породах позволяют предположить, что их адсорбция проходит за счет донорно-акцепторных взаимодействий, при которых адсорбат играет роль акцептора, а адсорбент – роль донора. Результаты измерения адсорбции одних и тех же соединений на Силасорбах C_{18} и C -фенил (табл. 5.21) подтверждают это положение: значения величин адсорбции на Силасорбе C -фенил ниже, чем на C_{18} , вследствие большей электроотрицательности феноксильной группы по сравнению с октадецильной.

Поверхность сорбента, модифицированная концентратами кислых компонентов нефти, проявляет различную адсорбционную активность в зависимости от природы органической составляющей. Так, значения K_c для ароматических углеводородов и нейтральных гетероароматических соединений, адсорбированных на поверхности песчаника, насыщенной ТК/РГ, находятся в пределах от 15,7 до 18,3 мм³/м², на поверхности, покрытой компонентами ЭК/РГ, эти значения снижаются до 11,4 мм³/м², и на поверхности насыщенной СТК/РГ – до 5,4–5,7 мм³/м².

Влияние природы минеральной поверхности иллюстрируют результаты сравнения величин K_c индивидуальных соединений на поверхности песчаника и глины, модифицированных ТК/РГ. Выравнивание констант Генри при адсорбции большинства индивидуальных органических соединений на песчанике после его модификации сопровождается их увеличением, а на глине – уменьшением.

Таким образом, адсорбционные характеристики реальных терригенных коллекторских пород в нефтенасыщенных пластах и изменения этих характеристик вследствие контактов с нефтью определяются не свойствами чистой породы или адсорбирующихся на ней нефтяных компонентов порознь, а совокупно свойствами образующейся органо-минеральной матрицы.

5.3. Влияние кислых компонентов нефти на ее реологические свойства

Для многокомпонентных нефтяных систем характерны взаимодействия как отдельных молекул, так их агрегатов, в результате чего формируются надмолекулярные структуры различных типов. Доказано, что в высокопарафинистых нефтях образуются пространственные решетки парафиновых УВ, что приводит к значительному повышению вязкости нефтей [325]. Основной вклад в реологические свойства малопарафинистых нефтей вносят гетероатомные компоненты вследствие их высокой полярности и склонности к ассоциации [326]. Изучение механизма ассоциации и структурообразования в нефтях позволяет вырабатывать суждения о природе связей, возникающих между компонентами, а целенаправленное разрушение ассоциатов может привести к изменению реологических свойств в нужном направлении и увеличению выхода светлых нефтепродуктов в процессе ректификации [327].

Авторами работ [328–342] установлено, что при добавлении полярных веществ реологические свойства нефти значительно меняются. Это можно проиллюстрировать примером высовязкой нефти Русского месторождения (ее характеристики приведены в разделе 2.1). Нефть обрабатывали раствором *КОН* в метаноле при массовом соотношении нефть : раствор = 100:1, концентрация *КОН* в растворе находилась в пределах 0–0,08 мас. %. После добавления раствора щелочи смесь нагревали до 50 °С в течение 15 мин, затем охлаждали до 20 °С и измеряли кинематическую вязкость и молекулярную массу. Полученные результаты приведены в табл. 5.23.

Видно, что после введения 1 г спирта на 100 г нефти ее вязкость практически не меняется. После добавления постепенно возрастающих количеств щелочи и вязкость, и средняя молекулярная масса нефти снижаются, что свидетельствует о разрушении крупных надмолекулярных структур. Минимум вязкости нефти наблюдается при добавлении щелочи в количестве, необходимом для нейтрализации 27 % нефтяных кислот, что близко к доле сильных кислот (30 %), содержащихся в этой нефти. Вязкость нефти при этом уменьшается на 20 % относительно исходного значения. В то же время при удалении всех кислых компонентов из нефти с помощью силикагеля, модифицированного кремнекислым калием (раздел 2.1, табл. 2.9), ее вязкость снижается на 40 % (до 307 сСт). Это дополнительное снижение вязкости может быть обусловлено удалением, наряду с сильными и слабыми кислотами. На основании полученных результатов можно разграничить влияние разных кислородсодержащих компонентов нефти на ее реологические свойства. Одинаковые степени измене-

ния вязкостных характеристик нефти из-за наличия в ней слабых и сильных кислот достигаются при значительно меньших концентрациях последних.

Таблица 5.23

**Физико-химические характеристики русской нефти,
обработанной спиртовым раствором щелочи**

Отношение щелочь : нефть, г · 10 ⁴ : 100 г	Доля кислот, нейтрализованных щелочью, отн. %	Молекулярная масса смеси	Кинематическая вязкость при 20 °С, сСт
0*	0	390	512
1	9	390	467
2	18	360	415
3	27	350	412
5	45	380	463
8	80	390	463

* – Добавлен 1 г чистого спирта.

Результаты, приведенные в этой главе 5 показывают, что полярные КСС значительно влияют на вязкостные характеристики нефти вследствие ассоциации нефтяных кислот и фенолов, а также в значительной степени определяют процессы, проходящие на границе раздела фаз нефть – вода, нефть – порода. Так, неионогенное ПАВ максимально снижает поверхностное натяжение углеводородов, практически нивелируя различия в их строении. Максимальное снижение поверхностного натяжения кислых компонентов нефти наблюдается при действии анионного ПАВ. Поэтому, для доизвлечения нефтей целесообразно использовать смеси ПАВ – неионогенного и анионоактивного. При этом необходимо учитывать соотношение в нефти кислот и фенолов, а также соотношение высоко- и низкомолекулярных полярных КСС. Первое соотношение определяет поверхностную активность нефти на границе нефть – вода, второе – на границе нефть – порода. Следует учитывать также характер нефтемещающих пород, так как адсорбционные характеристики песчаной и глинистой пород после модификации их поверхности кислыми компонентами нефти зависят как от типа минеральной матрицы, так и от химической структуры адсорбированных веществ, т. е. в конечном счете, от совокупных свойств образующегося органоминерального комплекса.

ГЛАВА 6. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КИСЛОРОДОРОГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ В ПРОЦЕССЕ РАЗРАБОТКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Рассмотренные выше закономерности модельных процессов (разделы 5.1, 5.2), проходящих на границах раздела органической и водной, органической и минеральной фаз в пластовых условиях более сложны вследствие наложения множества других факторов – температуры, давления, неоднородности пород и др.

Известно, что по мере выработки месторождений изменяются состав и свойства извлекаемых нефтей: возрастают их плотность, вязкость и смолистость, снижается содержание в них легких фракций [198]. Заметные изменения свойств и состава нефти могут происходить уже на ранних стадиях эксплуатации месторождения и фиксироваться в пробах извлекаемой нефти, отбираемых с интервалом 0,5–1,5 года [198, 342, 343]. Однако наиболее существенно различаются характеристики нефтей, извлекаемых и остающихся в пластах. К сожалению, этот вопрос в литературе почти не освещен. Между тем знание состава остаточных нефтей нужны для выбора оптимальных методов доработки месторождений и повышения нефтеотдачи [344, 345].

Используя предоставившиеся нам возможности исследования этих процессов в земных недрах, авторы работ [346–349] изучили изменения состава нефти при заводнении пласта, а затем после закачки композиций ПАВ. Пробы отбирались через каждые 4 месяца из добывающих скважин трех месторождений, на которых проводились работы по увеличению нефтеотдачи пластов при воздействии на них композиций ПАВ, разработанных в лаборатории коллоидной химии ИХН СО РАН под руководством д.т.н. Л. К. Алтуниной [192].

Определение основных групп нефтяных компонентов проводили с использованием метода градиентно-вытеснительной хроматографии (раздел 2.2) в аналитическом варианте, определяя парафино-нафтеносодержащие (ПНУ), легкие, средние, тяжелые ароматические УВ (ЛАУ, САУ, ТАУ), смолы I (нейтральные) и смолы II (кислые).

Результаты исследований указывают на сходство динамики изменения состава нефтей из всех скважин. Первоначально в процессе доотмыва нефти водой происходит последовательная десорбция масляных фракций (легких, средних, тяжелых), а доля насыщенных УВ в нефти снижается, так как они были отмыты ранее. Уменьшается и доля кислых смол II. После прохождения фронта композиции увеличивается содержание в нефти фракции < 250 °С, затем ПНУ и легких масел, а содержание средних и тяжелых масел уменьшается. Увеличивается содержание полярных компонентов – смол I и смол II.

Полученные результаты показывают, что при прохождении фронта композиции в пласте идут два параллельных процесса:

1. Под действием композиции ПАВ происходит перераспределение фильтрационных потоков, в результате чего в разработку вовлекаются трудноизвлекаемые запасы нефти низкопроницаемых зон, где отмывается капиллярная нефть, по составу сходная с первичной нефтью. Это приводит к увеличению содержания в добываемой нефти насыщенных УВ на 11–15 % и легких масел – на 2–3 %. Факт увеличения охвата пласта за счет подключения низкопроницаемых пропластков после закачки композиции ПАВ подтвержден геофизическими и гидродинамическими исследованиями на примере Самотлорского и Советского месторождений [192].

2. При прохождении фронта композиции по заводненному пласту, где ранее уже были отмыты легкие и тяжелые насыщенные УВ и масла, происходит доотмыв кислых смол, что приводит к увеличению их содержания в добываемой нефти на 3–4 %; концентрация кислот в нефти повышается в 6 раз.

Масс-спектрометрическим методом определен групповой состав кислот, содержащихся в пробах нефти Самотлорского месторождения (горизонт БВ₁₀), добытой при доотмыве пласта водой, при прохождении закачанной композиции ПАВ и после ее прохождения. Анализ показал, что в результате проведенных операций наблюдается следующее:

1) среди нефтяных кислот увеличивается доля соединений, характеризующихся степенью водородной ненасыщенности $z = 2 + 14n$, к которым относятся преимущественно моноциклические нафтеновые ($n = 0$) и нафтенодиареновые ($n = 1$) кислоты;

2) закономерно изменяется молекулярно-массовое распределение (ММР) кислот всех типов – по мере последовательного отмыва адсорбированных кислот их ММР сдвигаются в область меньших молекулярных масс (от 500–550 до 270–350 у. е., т. е. примерно на 16 атомов углерода). При этом средние молекулярные массы кислот всех типов в каждом исследованном образце примерно одинаковы; это свидетельствует о том, что адсорбированные слои нефти довольно организованы и содержат кислоты с определенными соотношениями гидрофильной и гидрофобной частями молекул (их гидрофильно-липофильным балансом).

Авторы в работах [137, 198] указывали, что на стенках капилляров вмещающей породы образуется поверхностная фаза, состоящая в основном из высокомолекулярных компонентов нефти. Они отмечали, что соотношения смол, асфальтенов и масел в этой фазе количественно связаны с параметрами их распределения в «живой» нефти. Эта поверхностная, адсорбированная нефтяная фаза отделена от капиллярной нефти более или менее выраженной межфазной

границей, но между ними существует слой иммобилизованной нефти, обогащенной компонентами, по химической природе родственными соединениям, составляющим поверхностную фазу. Четкой границы между «живой» нефтью и иммобилизованной сольватной пленкой, конечно, нет, а толщина слоя последней зависит от многих факторов, в том числе – от гидродинамической обстановки в капилляре. При движении «живой» нефти толщина иммобилизованной пленки уменьшается за счет смыва ее части. Система капилляров, которая, по мнению авторов [197], считается заполненной гомогенной нефтью, в действительности содержит по крайней мере две фазы: собственно нефть (иногда с дефицитом наиболее тяжелых фракций и компонентов); поверхностную фазу, содержащую в основном высокомолекулярные компоненты; мицеллы примерно того же состава. Кроме того, у границ мицелл и поверхностной фазы имеются сольватные слои переменной толщины и промежуточного состава.

Обобщая приведенные данные, можно построить следующую модель слоя остаточной адсорбированной нефти. Непосредственно на породе адсорбированы полярные асфальтены, на них – наиболее полярные кислые смолы I или смолы II, причем молекулярные массы этих смол уменьшаются с приближением к минеральной поверхности; поверх смол II адсорбированы смолы I. Затем последовательно адсорбируются тяжелые, средние и легкие масла, тяжелые и легкие УВ. Конечно, дискретных переходов от слоя к слою нет и границы между перечисленными компонентами в пленочной нефти условны. В реальности наблюдаются только повышенные концентрации определенных групп соединений в каждом слое.

В работе [199] отмечается возможность вытеснения части иммобилизованного слоя нефти, наиболее удаленного от твердой поверхности, под действием воды или водных растворов ПАВ. Но для удаления всего иммобилизованного слоя, даже при использовании самых высокоэффективных по моющим свойствам ПАВ, потребуется значительное время, и продукт такого «доотмыва» оставит лишь малую долю общей массы вытесненной нефти [200].

Приведенные результаты показывают, что при вторичных и третичных методах доизвлечения нефти при закачке воды в пласт наблюдается последовательный доотмыв нейтральных компонентов нефти. При последующей закачке композиции ПАВ происходит доотмыв наиболее сорбированных компонентов нефти в каналах, промытых водой, а также перераспределение фильтрационных потоков, в результате чего вовлекаются в разработку нефти низкопроницаемых зон, где происходит отмыв капиллярной нефти.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lochte H. L., Littman E. R. The petroleum acids and bases. – New York: Chem. Publ. Co., 1955. – 368 pp.
2. Seifert W. K. Carboxylic acids in petroleum and sediments. – Fortschr. Chem. Org. Naturst., Wien – New York: 1975. – 50 pp.
3. Паркер П. Л. Жирные кислоты и спирты. / Органическая геохимия. / Под ред. Дж. Энглингтона и М. Мэрфи. – Недра, 1974. – №. 255–270.
4. Аксенов В. С., Сагаченко Т. А., Камьянов В. СФ. Кислородсодержащие соединения нефтей. // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23, № 1. – С. 3–19.
5. Добрянский А. Ф. Химия нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1961. – 224 с.
6. Schmitter J. M., Arpino P., G. Guiochon. Investigation of high-molecular-weight carboxylic acids in petroleum by different combination of chromatography (gas and liquid) and mass-spectrometry (electron impact and chemical ionization) // J. Chromatogr. – 1978. – V. 167. – P. 149–158.
7. Frakman Z., Ignasiak T. M., Lown E. M., et. al. Oxygen compounds in Atabasca asphaltene // Energy and Fuels. – 1990. – V. 4. – P. 263–270.
8. Фролов Е. Б., Ванюкова Н. А. Санин П. И. Кислоты Суруханской нефти. // Всес. конф. «Химический состав нефтей и нефтепродуктов» Тез. докл. Тбилиси, 1984. – С. 58–59.
9. Фролов Е. Б., Ванюкова Н. А., Микая А. И. и др. Кислоты Сураханской нефти. // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25, N 3. – С. 364–372.
10. Фролов Е. Б., Ванюкова Н. А., Санин П. И. Состав кислот промышленной западносибирской нефти. // Нефтехимия. – 1986. – Т. 26, N 4. – С. 482–486.
11. Ванюкова Н. А., Фролов Е. Б., Санин П. И. Кислоты нефтей Тимано-Печорской провинции. // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, N5. – С. 579–584.
12. Callaghan I. C., McKechnie A. L., Ray J. E. Identification of crude oil components responsible for foaming // Soc. Petrol. Eng. J. – 1985. – V. 25, N 2. – P. 171–175.
13. Constantinides G., Arich G. Non-hydrocarbon compounds in petroleum / Fundamental aspects of geochemistry / Eds. B. Nagy, U. Colombo. – N-Y.: Elsevier Scientific Publication Co, 1957. –P. 109–175.
14. Vandegrift G. F. Quantitative study of the carboxylic acids in Green River oil shale bitumen. // Fuel. – 1980. – V. 59. – P. 627–633.
15. Azevedo D. A., Aquino Neto F. R., Simoneit B. R. T. Extended saturated and monoaromatic tricyclic terpenoid carboxylic acids found in Tasmanian tasmanite // Org. geochem. – 1994. – V. 22, N 6. – P. 991–1004.
16. Caro J. H. High molecular weight acid compounds in petroleum. // Erdol Z. fur Bohr-und Fordertechnik. – 1962. – B. 78. – S. 435.
17. Kwenvolden K. A. Molecular distributions of normal acids and paraffins in some lower Cretaceous sediments. // Nature. – 1966. – V. 209, N – 5. – P. 573–575.
18. Peters A. W., Bendoraitis J. G. High resolution mass-spectrographic method for the analysis of nitrogen and oxygen-containing material derived from petroleum. // Anal. Chem. – 1976. – V. 48, N – 7. – P. 968–973.

19. Чернявская С. В., Филимонова Т. А., Камьянов В. Ф. Низшие карбоновые кислоты западно-сибирской нефти. // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23, N – 1. – С. 137–142.
20. Bock R., Behrends K. Investigation of a mixture of petroleum acids. // Z. Anal. Chem. – 1965. – В. 208, N – 5. – S. 573–575.
21. Leo R. F., Parker P. L. Branched fatty acids in sediments. // Science. – 1966. – V. 152, N – 3722. – P. 649–650.
22. Cason J., Graham D. W. Isolation of isoprenoid acids from a California petroleum. // Tetrahedron. – 1965. – V. 21, N – 3. – P. 471–483.
23. Blumer M., Cooper W. J. Isoprenoid acids in recent sediments. // Science. – 1967. – V. 158. – P. 1463–1464.
24. Cason J., Graham D. Isolation of acids a California petroleum. // Tetrahedron. – 1965. – V. 21. – P. 471–483.
25. Haug P., Schnoes H. K., Burlingame A. L. Isoprenoid and dicarboxylic acids isolated from the Green River shale (Eocene). // Science. – 1967. – V. 158. – 772–773.
26. Анброх П. В. Исследование группового состава нафтеновых кислот дизельных фракций смеси ромашкинской и мухановской нефтей. // Нефтехимия. – 1972. – Т. 12, N – 2. – С. 230–239.
27. Seifert W. K., Gallegos E. J., Teeter R. M. Proof of structure of steroid carboxylic acids in a California petroleum by deuterium labelling, synthesis and mass-spectrometry. // J. Amer. Chem. Soc. – 1972. – V. 94, N – 16. – P. 5880–5887.
28. Knotnerus J. The chemical constitution of the higher naphthenic acids // J. Inst. Petrol. – 1957. – V. 57. – P. 1686–1688.
29. Ney W. O., Cranch W. W., Rannefeld C. E., Lochte H. L. Petroleum acids. VI. Naphthenic acids from California petroleum. // J. Amer. Chem. Soc. – 1943. – V. 65, N – 5. – P. 770–773.
30. Шихализаде П. Д., Юсуфзаде А. А., Сафаров Г. И. Исследование нафтеновых кислот, выделенных из дизельных топлив. // Изв. ВУЗ. Нефть и газ. – 1976. – N – 10. – С. 60–63.
31. Schutze H. J., Shive B., Lochte H. L. Separation and characterization of petroleum acids. Some Texas petroleum acids. // Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. – 1940. – V. 12, N – 2. – P. 262–266.
32. Cason J., Khodair A. I. A. Separation from a California petroleum and characterization of geometric isomers of 3-ethyl-4-methylcyclopentylacetic acid. // J. Org. Chem. – 1966. – V. 31, N – 11. – P. 3618–3625.
33. Gallegos E. J., Green J. W., Lindeman L. P., Le Tourneau R. L., Teeter R. M. Petroleum group-type analysis by high resolution Mass spectrometry. // Anal. Chem. – 1967. – V. 39, N – 14. – P. 1833–1838.
34. Seifert W. K., Teeter R. M. Preparative thin layer chromatography and high resolution. Mass spectrometry of crude oil carboxylic acid. // Anal. Chem. – 1969. – V. 41, N 6. – P. 786–795.
35. Schaeffer P., Facke-Dany F., Wehrung P., et. al. Novel 3-carboxyalkylsteranes occurring in geological samples / Org. Geochem. Oral Abstracts of 16-th International Meeting 20–24th September 1993, Stavanger, Norway. – P. 34.
36. Schmitter J. M., Arpino P. J., Guiochon G. Isolation of degraded pentacyclic triterpenoid acids in a Nigeria crude oil and their identification as tetracyclic carboxylic acids resulting from ring A cleavage. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1981. – V. 45. – P. 1951–1955.

37. Наметкин Н. С., Егорова Г. М., Хамаев В. Х. Нафтяные кислоты и продукты их химической переработки. – М.: Химия, 1982. – С. 15–17.
38. Фролов Е. Б., Ванюкова Н. А., Санин П. И., Паренаго О. П. Гопановые кислоты в нефтях Старогрозненского месторождения. // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31. – № 5. – С. 592–600.
39. Jaffe R., Albrecht P., Oudin J. L. Carboxylic acids as indicator of oil migration: I. Occurrence and geochemical significance of C-22 diastereoisomers of the (17 β , 21 β) C₃₀ hopanoic acids in geological sample. // Org. Geochem. – 1988. – V. 13. – P. 483–488.
40. Jaffe R., Albrecht P., Oudin J. L. Carboxylic acids as indicator of oil migration: II. Case of Mahakam Delta, Indonesia. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1988. – V. 52, N 11. – P. 2599–2607.
41. Jaffe R., Gardinaly P. R. Generation and maturation of carboxylic acids in ancient sediments from the Maracoibo Basin, Venezuela. // Org. Geochem. – 1990. – V 16, N 1–3. – P. 211–218.
42. Behar F., Albecht P. Correlation between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils. Alteration by biodegradation // Org. Geochem. – 1984. – V. 6. – P. 597–604.
43. Seifert W. K., Gallegos E. J., Teeter R. M. First identification of a steroid carboxylic acid in petroleum. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1971. – V. 10. – P. 747.
44. Haug P., Schnoes H. K., Burlingame A. L. Aromatic carboxylic acids isolated from the Co-lorado Green River formation (Eocene). // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1968. – V. 33, N – 2. – P. 358–364.
45. Seifert W. K., Teeter R. M. Identification of polycyclic naphthenic, mono- and diaromatic acids in crude oil. // Anal. Chem. – 1970. – V. 42, N – 2. – P. 180–189.
46. Seifert W. K., Teeter R. M. Identification of polycyclic aromatic and heterocyclic crude oil carboxylic acids. // Anal. Chem. – 1970. – V. 42, N – 8. – P. 750–758.
47. Douglas A. G., Blumer M., Eglinton G., Douraghi-Zadeh K. Mass Chromatographic – Mass Spectrometric characterization of naturally occurring acyclic isoprenoid carboxylic acids. // Tetrahedron. – 1971. – V. 27, N – 4. – P. 573–575.
48. Haug P., Schnoes H. K., Burlingame A. L. Studies of the acidic components of the Colorado Green River formation oil shale. // Chem. Geology. – 1971. – V. 7, N – 3. – P. 213–236.
49. Georg S. C., Jardine D. R. Ketones in a Proterozoic dolerite sill. // Org. Geo-chem. – 1994. – V. 21, N 8–9. – P. 828–839.
50. Burlingame A. L., Wszolek P. C., Simoneit B. R. The fatty acids content of tasmanites. / Adv. Org. Geochem. – 1968. – Oxford: Pergamon Press, 1969. – P. 131–156.
51. Haug P., Schnoes H. K., Burlingame A. L. Ketocarboxylic acids isolated from the Colorado Green River shale (Eocene). // Chem. Commun. – 1967. – N – 10. – P. 1130–1131.
52. Жильцов Н. И., Ершов В. А., Захарова Т. Ф. Карбоновые кислоты из нефтей Западной Сибири. // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – N – 1. – С. 31–33.
53. Фролов Е. Б., Ванюкова Н. А., Санин П. А. Свободные и связанные кислоты самотлорской нефти. / Матер. совещ. по ВМС нефти. – Томск: 1985. – С. 60–61.
54. Burlingame A. L., Simoneit B. R. Analysis of the mineral entrapped fatty acids isolated from the Green River formation. // Nature. – 1968. – V. 218, N – 20. – P. 252–258.
55. Гончаров И. В., Кулаченко В. И. К вопросу о составе нефтяных фенолов. // Нефтехимия. – 1978. – Т. 18, N – 5. – С. 816–821.

56. Гончаров И. В., Кулаченко В. И., Гальперн Г. Д., Луговик Б. А. Исследование состава фенолов нефтей Западной Сибири. // Нефтехимия. – 1979. – Т. 19, N – 2. – С. 255–258.
57. Crump G. B. Thin-layer chromatographic analysis of simple alkyl phenols. // Anal. Chem. – 1964. – V. 36, N – 13. – P. 2447–2451.
58. Guenter F. R., Parris S. N., Chesler S. N., Gilpert L. R. Determination of phenolic compounds in alternative matrices. // J. Chromatogr. – 1981. – N – 201. – P. 256–261.
59. Ioppolo M., Alexander R., Kagi R. I. Identification and analysis of C₀–C₃-phenols in some Australian crude oils. // Org. Geochem. – 1992. – V. 18, N – 15. – P. 603–609.
60. Ioppolo M., Alexander R., Kagi R. I. The identification and origins of isopropyl-methylphenols in crude oil. / Org. Geochem. / Oral abstracts of 16-th Intern. Meet., Sept. 1993, Stavanger, Norway. – P. 34.
61. Osman A. U., Khalaf A. A., Soliman M. Non-hydrocarbon constituents in Egyptian petroleum. I. Isolation and classification of non-hydrocarbons in «Laud-Balayim» straight-run solar. // Egypt. J. Chem. – 1975. – V. 18, N – 2. – P. 315–330.
62. Seifert W. K., Howells W. G. Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acids and phenols. // Anal. Chem. – 1969. – V. 41, N – 4. – P. 554–562.
63. Snyder L. R., Buell B. E., Howard H. E. Nitrogen and oxygen compounds types in petroleum. Total analysis of a 400–700 °F distillate from a California crude oil. // Anal. Chem. – 1969. – V. 40, N – 8. – P. 1303–1317.
64. Snyder L. R. Nitrogen and oxygen compounds types in petroleum. Total analysis of a 700–850 °F distillate from a California crude oil. // Anal. Chem. – 1969. – V. 41, N – 3. – P. 314–325.
65. Snyder L. R. Nitrogen and oxygen compounds types in petroleum. Total analysis of a 850–1000 °F distillate from a California crude oil. // Anal. Chem. – 1969. – V. 41, N – 7. – P. 1084–1094.
66. Snyder L. R. Petroleum nitrogen and oxygen compounds. // Accounts Chem. Res. – 1970. – V. 3, N – 9. – P. 290–299.
67. McKay J. F., Cogswell T. E., Weber J. H., Latham D. R. Analysis of acids in high-boiling petroleum distillates. // Fuel. – 1975. – V. 54, N – 1. – P. 50–61.
68. Туров Ю. П., Шаботкин И. Г. Высокомолекулярные компоненты нефтяных фенолов. // Нефтехимия. – 1993. – Т. 33, N – 6. – С. 505–509.
69. Гончаров И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М. Недра, 1987. – 180 с.
70. Iida T., Yoshii E., Kitatsuji E. Identification of normal paraffins, olefins, ketones and nitriles from Colorado shale oil. // Anal. Chem. – 1966. – V. 38. – N 9. – P. 1224–1227.
71. Regtop R. A., Crisp P. T., Ellis J. Chemical characterization of shale oil from Rundle, Queensland. // Fuel. – 1982. – V. 61, N 2. – P. 185–192.
72. Harvey T. G., Matheson T. V., Pratt K. S., et. al. Determination of carbonyl compounds in an Australian (Rundl) shale oil // J. Chromatogr. – 1985. – V. 319, N 2. – P. 230–234.
73. Rovere C. E., Crisp P. T., Ellis J., et. al. Chemical characterization of shale oil from Con-dor, Australia. // Fuel. – 1983. – V. 62, N 11. – P. 1274–1282.
74. Hang P., Schonoes H. K., Burlingame A. L. Keto-carboxylic acids isolated from the Colorado Green River Shale (Eocene) // Chem. Commun. – 1967, N 21. – P. 1130–1135.
75. March J. / Advanced Organic Chemistry: Reaction, Mechanisms and Structure. – N. – Y.: McGraw-Hill, 1968. – P. 479.

76. Costa N. C., Pinto R. C. P., Macaina A. M. P. Separation and identification of aldehydes and ketones from an Irati oil shale bitumen // Oil Sand & Oil Shale Chem. Proc. Symp. 2nd Annu. Joint Meet. Chem. Inst. San & Amer. Chem. Soc., Montreal, 1977., New-York-Weinheim, 1978. – P. 345–358.

77. Ingram L. L., Ellis J., Crisp P. T., et. al. Comparative study of oil shales and shale oils from the mahagary zone, Green River formation (USA) and kerogene Creek seam, Rundle formation (Australia) // Chem. Geol. – 1983. – V. 38, N 3–4. – P. 185–212.

78. Saban M., Jeremic D., Vitorovic D. Isolation and identification of some new polar components in bitumen of Aleksinac shale // Bull. Acad. Serbe sci. et. arts. – 1983. – V. 83, N 24. – P. 33–44.

79. Anders D. E., Doolittle F. G., Robinson W. E. Polar constituents isolate from Green River oil shale. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1975. – V. 39. – P. 423–430.

80. Brandenburg C. F., Latham D. K., Cook G. L., et. al. Identification of cycloalkyl ketones in Wilmington petroleum through use of chromatography and spectroscopy // J. Chem. Eng. Data. – 1964. – V. 9, N 3. – P. 463–466.

81. Mermoud F., Winsche L., Clerc O., et. al. Steroidal ketones in the early diagenetic transformations of 7 D 55 Osterols in different types of sediments // Org. Geochem. – 1984. – V. 6. – P. 25–29.

82. Latham D. R., Ferrin C. R., Ball J. S. Identification of fluorenones in Wilmington petroleum by gas-liquid chromatography and spectrometry // Anal. Chem. – 1962. – V. 34, N 3. – P. 311–315.

83. Speight J. G., Moschopedis S. E. Quinon-type oxygen in petroleum asphaltenes and resins // Fuel. – 1979. – V. 58, N 3. – P. 235–241.

84. Simoneit B. R., Burlingame A. L. Ketones derived from the oxidative deg-radation of Green River formation oil shale kerogen. / Advances in organic geochemistry. / Ed. Tissot B., Bierner F. – Oxford-N. – Y.: Pergamon Press, 1973. – P. 191–201.

85. Copelin E. C. Identification of 2-quinolones in Californis crude oil. // Anal. Chem. – 1964. – V. 36. – P. 2274–2277.

86. Frakman Z., Ignasiak T. M., Lown E. M., et. al. Oxygen compounds in Atabasca asphaltene. // Energy and Fuels. – 1990. – V. 4. – P. 263–270.

87. Ke P. J., Ackman R. G., Guzman-Henriquez B. L. The determination of wax esters in lube oil by infrared spectrometry. // Anal. Chim. Acta. – 1976. – V. 87. – P. 445–449.

88. Jenkis G. I. The occurrence and determination of carboxylic acids and esters in petroleum // J. Inst. Petrol. – 1965. – V 51, N 501. – P. 313–322.

89. Hertz H. S. The isolation and identification of gamma-lactones in the acidic fraction in Aleksinac (Yugoslavia) shale bitumen. // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1973. – V. 37. – P. 1687–1695.

90. Cox R. E. Maxwell J. R., Ackman R. G., et. al. The isolation of a series of acyclic isoprenoid alcohols from an ancient sediment: approach to the study of the diagenesis and maturation of phytol / Adv. Org. Geochem. – 1971. – Oxford: Pergamon Press, 1972. – P. 263–276.

91. Sever J., Parker P. L. Fatty alcohols (normal and isoprenoid) in sediments. // Science. – 1969. – V. 164. – P. 1052–1054.

92. Diehl J. V., Finkbeiner J. W., Di Sanzo F. P. Determination of ethers and alcohols in reformulated gasolines by gas chromatography / atomic emission detection. // J. high resolut. Chromatogr. – 1995. – V. 18, N 2. – P. 108–110.
93. Copeli E. G. Identification of 2-quinolones in a California crude oil. // Anal. Chem. – 1964. – V. 36, N 12. – P. 2274–2277.
94. Dorbon M., Schmitter J. M., Arpino P., et. al. Carbozoles et lactames du pet-role: methode d'extraction et caracterisation. // J. Chromatog. – 1982. – V. 246. – P. 255–269.
95. Yew F. F., Mair B. J. Isolation and identification of C₁₃ to C₁₇ alkyl-naphthalenes, alkyl-biphenyls and alkylbenzofurans from the 275° to 305 °C. Dinuclear aromatic fraction of petroleum. // Anal. Chem. – 1966. – V 38, N 2. – P. 231–237.
96. Lumpkin H. E. Analysis of a trinuclear aromatic petroleum fraction by high resolution mass spectrometry // Anal. Chem. – 1964. – V. 36, N 13. – P. 2399–2401.
97. Ёёёёёё А. Ё., Ёёёёёё Д. Ø., Аёёёёёё Ё. Ё. Ёёёёёёёёёёёёёёё. – Ё.: Øёёёё, 1965. – Ё. 119.
98. Гаджиева Б. И., Кошелева А. М. Исследование смеси кислот, выделенных из керосиновых дистиллятов бакинских нефтей // Азерб. нефт. хоз-во. – 1974. – N 4. – С. 36–38.
99. Анбрых Р. В. Исследование группового состава нафтеновых кислот дизельного дистиллята смеси ромашкинской и мухановской нефтей // Нефтехимия. – 1972. – Т. 12. – С. 230.
100. Валиев М. А., Меджидов А. А., Котляревская В. Н. и др. Исследование нефтяных кислот бакинских товарных нефтей // Азерб. нефт. хоз-во. – 1983. – N 5. – С. 52.
101. Гончаров И. В., Кулаченко В. И. Исследование нефтяных жирных кислот. // Пробл. нефти и газа Тюмени. – 1980. – Вып. 46. – С. 7–9.
102. Прокопец М. М., Тропильницкий И. И., Квик Р. Т. Экстракция кислородсодержащих и сернистых соединений из масляных дистиллятов диметилформамидом // Вестн. Львов. политехнического ин-та. – 1975. – N 6. – С. 95–99.
103. Цигуро Т. А., Дружинина А. В., Ефанова Л. Т. Фосфатный метод фракционного извлечения карбоновых, окси- и оксокислот, а также фенолов из нефтяных масел // Труды ВНИИ по переработке нефти. – 1967. – Вып. 10. – С. 206–211.
104. Кошелева Л. М., Гаджиева Б. А. К вопросу удаления нафтеновых кислот из нефтяных фракций серной кислотой // Сб. тр. Ин-та нефтехимических процессов АН АзССР. – 1973. – Вып. 5. – С. 26–30.
105. Марданов М. А., Валиев К. Г., Мирзабекова Х. А., Аббасов В. М. Извлечение нафтеновых кислот из нефтяных дистиллятов селективным растворителем // Азерб. нефт. хоз-во. – 1980. – N 7. – С. 54.
106. Агаев А. А. Перспективы применения аммиака для экстракции кислот // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1961. – N 4. – С. 54.
107. Стахина Л. Д., Плюснин А. Н., Куцаковская Т. В. Выделение кислородсодержащих соединений из нефтяных фракций // Проблемы переработки тяжелых нефтей. – Алма-Ата: Наука, 1980. – С. 46.
108. Shelley R. N., Umberger C. J. Behavior of acidic organic compounds in nonaqueous media of ionexchange resins // Anal. Chem. – 1959. – Vol. 31, N 2. – P. 593–595.
109. Webster P. V., Wilson J. H., Franks M. S. Macroreticular ionexchange resins – analytical application to petroleum products // Anal. Chem. Acta. – 1967. – Vol. 38, N 1–2. – P. 193–198.

110. Gewell D. M., Weber G. H., Bunger G. W. et al. Ion exchange, coordination and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates // *Anal. Chem.* – 1972. – Vol. 44, N 8. – P. 1389–1395.
111. Boduszynski M., Chandra B. R., Szkuta-Pochopien T. Investigation Romashkino asphaltic bitumen. Fractionation of asphaltenes using ion-exchange chromatography // *Fuel.* – 1982. – Vol. 56. – P. 432–435.
112. Krasodomski M. Związki tlenowe w ropie naftowej // *Nafta.* – 1974. – Vol. 30, N 5. – P. 229–235.
113. Milikovic D. A., Cirin-Novta V. S. Hemijska istrazivanja vojvodanskik nafti. II. Isdvajanje naftenskih kiselina adsorpcijom na Aluminijumoksidi // *Zb. radova Prirodno-matematickog fakulteta.* – Univerzitet u Novom Sadu. – 1982. – K. 12. – S. 62–72.
114. Amat M., Arpino P., Orrit J. et al. Etude comparative de deux methods pour l'extraction selective des acides carboxyliques des petroles // *Analysis.* – 1980. – Vol. 8, N 5. – P. 179–184.
115. Хамидов Б. Н., Рябова Н. Д. Адсорбенты для смол и нафтеновых кислот // Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов. – Ташкент: Фан. 1970. – С. 50–54.
116. Дмитриев П. П., Алимухамедов Н. Х., Адьлова Т. Т. и др. Об адсорбционных свойствах некоторых природных и синтетических алюмосиликатов // Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов. – Ташкент: Фан. 1970. – С. 57–61.
117. Чертков Я. Б., Кирсанов Т. И. Получение неуглеводородных органических соединений нефтяных среднедистиллятных фракций // *Журн. прикл. химии.* – 1974. – N 47. – С. 1812–1814.
118. Варфоломеев Д. Ф., Бахтизина Р. З., Хайрутдинов И. Р., Соколова В. И. Характеристика кислых и основных компонентов остаточных нефтепродуктов // *Химия и технология топлив и масел.* – 1983. – N 6. – С. 27–30.
119. Жильцов Н. И., Ершов В. А., Самохвалова Т. И. Групповой состав карбоновых кислот нефтей Западной Сибири // *Химия и технология топлив и масел.* – 1982. – N 4. – С. 29–33.
120. Ершов В. А., Жильцов Н. И., Захарова Т. Ф., Самохвалова Т. И. Применение импрегнированного силикагеля для получения нефтяных кислот // *Проблемы нефти и газа Тюмени.* – 1980. – N 48. – С. 50–53.
121. Чихачева Е. М., Хотынцева Л. И. Разделение нефтяных фракций методом жидкостно-адсорбционной хроматографии // *Современные методы исследования нефтей.* – Л.: Недра, 1984. – С. 91.
122. Робертс Д., Касерио М. Основы органической химии. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – С. 538–540.
123. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии. – М.: Химия, 1966. – Т. 2. – С. 15–18.
124. Holstein W., Severin D. Isolation of carbonyl compounds from crude oil with Girard-T-reagent. Separation by high performance liquid chromatography // *Erdol und Kohle Erdgas-Petrochem.* – 1979. – V. 32, N 10. – P. 481–486.
125. Cristofferson K. Separation of aldehydes by means of ion-exchange chromatography on bisulfite columns // *Anal. Chem.* – 1965. – V. 33. – P. 303–310.

126. Применение методов молекулярной и атомарной спектроскопии к исследованию продуктов нефтепереработки, нефтехимии и катализаторов. – Вып. XIX. – М.: ВНИИ НП. – 1976. – С. 3–17.
127. Peterson J. C. Quantitative method using differential infrared spectrometry for the determination of compound types adsorbing in the carbonyl region in asphalts // *Anal. Chem.* – 1975. – Vol. 47, N 1. – P. 112–117.
128. Сиренко Т. М., Лебедевская В. Г., Бродский Е. С. и др. Анализ смол из бензинов // *Химия и технология топлив и масел.* – 1982. – N 11. – С. 40–41.
129. Огородников В. Д., Типикина О. А., Максютин Ю. К. Применение лантаноидных сдвигающих реагентов к анализу гетероатомных концентратов. // *Совершенствование методов анализа нефтей.* – Томск: Изд. ТФ СО АН СССР, 1983. – С. 148–164.
130. Degani J., Patchornic A. Determination of the acid and base content of organic compounds using Nuclear Magnetic Resonance spectrometry // *Anal. Chem.* – 1972. – Vol. 44, N 13. – P. 2170–2175.
131. Schwager I., Yen T. E. Chromatographic separation and characterisation of coal-determination asphaltenes // *Fuel.* – 1979. – Vol. 58, N 3. – P. 219–227.
132. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темьянко, Л. И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 432 с.
133. Бельчер Р. Субмикрометоды анализа органических веществ. – М.: Мир, 1968. – 248 с.
134. Bungler J. W., Thomas K. P., Dorrece S. M. Compound types and properties of Utah and Athabasca tar sand bitumens // *Fuel.* – 1979. – V. 58. – P. 183–195.
135. Фазлиев Д. Ф., Садыков А. Н., Сунцова О. А. Кислородсодержащие соединения природных битумов Западного Казахстана. // *ХТТМ.* – 1995, N 3. – С. 24–26.
136. Гончаров И. В., Звездова И. Г., Шаламова Л. М. Карбонилсодержащие соединения в нефтях Западной Сибири. // *Геология нефти и газа.* – 1982. – N 1. – С. 36–39.
137. Seifert W.K. Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons // *Anal. Chem.* – 1969. – N. 41. – P. 791.
138. Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983. – С. 248.
139. Новицкий В. Ф., Резников В. М. Разделение метиловых эфиров некоторых алкилфенолов методами ГЖХ // *Изв. АН БССР, Сер. хим. н.* – 1973. – N 2. – С. 66–68.
140. Косюкова Л. В., Водзинский Ю. В., Вяхирев Д. А. Хроматографический анализ ацетатов фенолов древесных смол // *Тр. по химии и хим. технологии.* – Горький. 1969. – Вып. 2. – С. 89–90.
141. Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С. Хромато-масс-спектрометрия. – М.: Химия, 1984. – 211 с.
142. Lefort D. Analysis Fatty acids // *Oleagineux.* – 1962. – V 17. – P. 629.
143. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г. Сернистые и кислородные соединения дистиллятов. – М.: Химия, 1971. – 117 с.
144. Иванов А. В., Микая А. И., Заикин В. Г. Этерификация карбоновых кислот в колонке хромато-масс-спектрометра // *Нефтехимия.* – 1987. – Т. 27. – С. 262–265.
145. Churacek J. Investigation of esterification carboxylic acids // *Chromatogr.* – 1969. – V. 11. – P. 493.

146. Берчфилд Г., Стоппс Э. Газовая хроматография в биохимии. М.: Мир. – 1964. – С. 127.
147. Pierce A. E. Sililation of organic compounds: Technique for gas phaswe analysis. – Roochford: Pierce Chem. CO. – 1968.
148. Заикин В. Г., Микая А. И. Химические методы в масс-спектрометрии органических соединений. М.: Наука, – 1987. – С. 10–11.
149. Clark I. GC-analysis of phenols // J. Chrom. – V. 6. – P. 51.
150. Mattson M. GLC data of phenols // J. Chrom. – 1977. – V 15. – P. 546.
151. Андрианов К. А., Абахин В. В., Никифоров Б. П. Изучение реакции силилирования некоторых алифатических карбоновых кислот // Ж. орг. химии. – 1964. – Т. – 34. – С. 914.
152. Лебедевская В. Г., Бродский Е. С., Салтыкова Л. М. Триметилсилиловые эфиры нафтеновых кислот // Нефтехимия. – 1977. – Т. 17. – С. 765.
153. Esposite G. G. On-column formation and analysis of trimetilsilyl derivatives // Anal. Chem. – 1969. – V. 40. – P. 1902–1904.
154. Бродский Е. С. Масс-спектрометрический анализ углеводородов и гетероатомных соединений нефти. // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – С. 57–119.
155. Наметкин Н. С., Колесникова Л. П., Байкова Т. Г. и др. Алифатические кислоты нормального строения и изопреноидные, выделенные из смесей некоторых бакинских и мангышлакских нефтей // Нефтехимия. – 1979. – Т. – 19. – С. 127.
156. Органическая геохимия / Под ред. Дж. Эглинтон, М. Г. Дж. Мэрфи. Под ред. Богомолова и А. А. Петрова. – Л.: Недра. – 1974. – С. 77–79.
157. Воль-Эпштейн А. В., Гагарин С. Г. Каталитическое превращение алкилфенолов. – М.: Химия, 1973.
158. Лилле Ю. Э. О применимости каталитического дегидроксилирования при анализе сланцевых фенолов. – В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. – Л.: Недра, 1964. – Т. 13. – С. 252.
159. Санин П. И. Углеводороды нефти // Успехи химии. – 1976. – Т. 45. – N 8. – С. 1361–1394.
160. Максютин Ю. К., Камьянов Ф. Ф., Аксенов В. С. Структурно-групповой анализ высококипящих компонентов нефти с использованием данных спектроскопии ПМР. – Томск, 1983. – 69 с. – (Препринт / ТФ СО АН СССР, Ин-т химии нефти; N 11).
161. Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С 443–449.
162. Камьянов В. Ф., Филимонова Т. А., Горбунова Л. В. и др. Нефтяные смолы и асфал. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 177–269.
163. Wasan D. T. The role of coalescence phenomena and interfacial heological propereties in enhanced ail recovery // J. Rheology. – 1979. – N 2. – P. 181–207.
164. Надилов Н. К., Вахитов Г. Г., Сафронов С. В. и др. Технология повышения нефтеизвлечения. – Алма-Ата.: Наука, 1982. – С. 10.
165. Донцов К. М., Богданова Л. А. К вопросу о применении щелочных растворов для повышения нефтеотдачи пластов // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 1981. – N 5. – С. 31–34.
166. Гуцалюк В. Г., Кусаков М. М. Поверхностная активность нефтей и их компонентов // Известия АН Каз. ССР. – 1965. – Вып. 8. – С. 66.

167. Ребиндер П. А. Избранные труды. Т. 1, 2 – М.: Наука. – 1978.
168. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. – М.: Химия. – 1971. – С. 488.
169. Никитина С. А., Гаутман А. Б. // Коллоидный журнал. – 1961. – Т. 23. – N 3. – С. 347.
170. Алтунина Л. К., Генкина Л. Ф., Кувшинов В. А. и др. Исследование поверхностной активности тетрапиррольных пигментов. // Геохимия. – 1984. – N 12. – С. 1904–1907.
171. Seifert W. K., Howells W. I. Interfacially Activ Acids in a California Crude Oil. // Anal. Chem. – 1969. – V. 41–44. – P. 554–562.
172. Таиров Н. Д., Мусаев Р. А. и др. Изучение поверхностного натяжения и осадкообразования при щелочном заводнении // Азерб. хим. ж. – 1982, N 6. – С. 115–118.
173. Гашимов А. Ф., Музаффаров Г. Э., Мамедов А. И. и др. Влияние концентрации и объема оторочки раствора щелочи на вытеснение нефти // Азерб. нефт. хоз. – 1984, N 8. – С. 17–19.
174. Абасов М. Т., Везиров Д. Ш., Мусаев Р. А. и др. Перспективы повышения нефтеотдачи при заводнении с применением щелочей // Нефтяное хоз. – 1978, N 9, С. 31–33.
175. Таиров Н. Д., Мусаев Р. А., Халилов Э. Г. и др. Исследование поверхностного натяжения нефтей Азербайджана на границе раздела с растворами щелочей // Азерб. хим. ж. – 1885, N 1. – С. 88–91.
176. Донцов К. М., Баданова Л. А. К вопросу применения щелочных растворов для повышения нефтеотдачи пластов // Известия ВУЗов, Нефть и газ. – 1981, N 5. – С. 31–34.
177. Ершов В. А., Четверкина В. Н., Жильцов Н. И. и др. Исследование поверхностной активности кислотных компонентов нефтей Западной Сибири // Нефтепромысловое дело. – 1981, N 6, С. 58–60.
178. Мальшпек В. Т. Классификация нефтей и различных природных вод по их поверхностной активности и ее практическое значение // Тр. АзНИИПН. – Баку. – 1956. – Вып. 111. – С. 31–35.
179. Pandey B. K., Pathak A. K., Rajvanshi A. K., et. al. Study of surface-active compounds in Sanand field crude oil // J. Indian Inst. Sci. – 1984. – V. 65, N 4. – P. 47–56.
180. Наметкин Н. С., Егорова Г. М., Хамаев В. Х. Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки. – М.: Химия, 1982. – С. 15–17.
181. Березин В. М., Гизатуллина В. В., Ярыгина В. С. Неподвижная окисленная нефть в продуктивных пластах месторождений Башкирии. – Уфа: УфНИИ. – 1983. – С. 43–50.
182. Seifert W. K. Effect of Phenols on the Interfacial Activit of Crude Oil (California) // Anal. Chem. – 1969. – V. 41. – P. 562.
183. Ершов В. А., Четверкина В. Н., Жильцов Н. И. и др. Исследование поверхностной активности нефтей Западной Сибири // Нефтепромысловое дело. – 1981. – Вып. 6. – С. 58–60.
184. Стахина Л. Д. Выделение, состав и свойства кислых компонентов нефти: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Томск. – 1990. – 18 с.
185. Мархасин И. Л., Гусманова Г. М. Поверхностная активность нефти, нефтяных асфальтенов и ванадилпорфиринов // Нефтехимия. – Т. 20, N 5. – С. 774–779.
186. Chakraborty S., Bhatia V. K. Interfacial activity of vanadium and nickel porphyrin concentrates from darius crude oil // Indian J. Technol. – 1980. – V. 18, N 7. – P. 301–303.

187. Асадов А. И., Исмаилова Р. А., Таиров Н. Д. Экспериментальное исследование влияния раствора соляной кислоты в воде на коэффициент нефтеотдачи // *Азерб. нефт. хоз.* – 1982, N 3. – С. 9–11.
188. Таиров Н. Д., Асадов А. И., Исмаилова Р. А. К исследованию вытеснения нефти раствором соляной кислоты // *Азерб. нефт. хоз.* – 1984, N 11. – С. 21–23.
189. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ИХН / Проблемы и достижения в исследовании нефти. – Томск: ТНЦ СО АН СССР, 1990. – С. 221–258.
190. Разработка нефтяных месторождений с применением поверхностно-активных веществ. – М.: Недра, 1983. – 216 с.
191. Бабаян Г. А., Кравченко И. И., Мархасин И. И. и др. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. – М.: Гостоптехиздат, 1969. – С. 276–277.
192. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А. Увеличение нефтеотдачи пластов композициями ПАВ. – Новосибирск: Наука, 1995. – 196 с.
193. Моисеев В. А., Богданов В. С., Шастина З. Н. Сравнительная оценка активности некоторых ПАВ на границе с нефтью / Совершенствование технологии бурения нефтяных и газовых скважин в Восточной Сибири и Якутии. – Новосибирск: Наука, 1982. – С. 87–98.
194. Плетнев М. Ю. О природе взаимодействия в растворе смесей неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ // *Коллоидн. ж.* – 1987. – Т. XLIX, вып. 1. – С. 184.
195. Clint J. H., Neustadter E. L., Wheeler P. A. Interaction of enhanced oil recovery surfactants with model crude oil surfactants // *Colloids & surfaces.* – 1984. – V. 11, N 1/2. – P. 129–136.
196. Терентьев Н. А., Чердниченко Г. Т., Никуличев Ю. Г. Межфазное натяжение некоторых ПАВ на границе углеводород – вода // *ХТТМ.* – 1989, N 8. – С. 38–40.
197. Титов В. И., Жданов С. А. Особенности состава и свойств остаточных нефтей // *Нефтяное хозяйство.* – 1989. – N 4. – С. 28–32.
198. Титов В. И., Жданов С. А. Изменение состава пластовых нефтей при разработке месторождений // *Нефтяное хозяйство.* – 1988. – N 8. – С. 26–28.
199. Мархасин И. Л., Симонкина В. С. Методика массового определения остаточной нефтенасыщенности насыпных грунтов с помощью калибровки кривой // *Новости нефтяной техники.* – Сер. Нефтепромысловое дело, – 1955. – N 5. – С. 20–23.
200. Галлямов А. К., Галлямова Э. А., Мархасин И. Л. и др. О зависимости предельного напряжения сдвига тонких (граничных) слоев нефти от контактного напряжения и содержания асфальтенов // *Нефтяное хозяйство.* – 1974. – N 12. – С. 52–54.
201. Мархасин И. Л., Строкина В. Р. Методика и результаты послойного изучения граничного слоя нефти на контакте с твердой фазой // *Известия вузов, Сер. Нефть и газ.* – 1973. – N 5. – С. 86–88.
202. Алтунина Л. К., Кувшинов В. А., Булдакова Е. П. Поверхностно-активные свойства нефтей Западной Сибири // *Межмолекулярные взаимодействия и электронные процессы в растворах.* – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 18–22.
203. Vandembroucke M. Etude de la migration primaire: variation de composition des extraits de roche a un passage roche mere/reservoir/Adv. Org. Geo-chem. / H. R. Gaertner and H. Wehner, eds. – Oxford: Pergamon Press, 1977. – P. 547–565.

204. Hodgson G. W., Baker B. L. Geochemical aspects of petroleum migration in Pembina, Redwater, Joffre and Lloydminster oil fields of Alberta and Saskatchewan, Canada // *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* – 1959. – V. 43, N – 2. – P. 311–328.
205. Durand B., Oudin J. L. Exemple de migration des hydrocarbures dans une serie del-taiqui: le delta de la Mahakam, Kalimantan, Indonesie / *Proc. 10-th World Petrol. Congr.* – 1980. – V. 2. – P. 3–11.
206. Yamamoto M. Fractionation of azaarenes during migration // *Org. Geo-chem.* – 1992. – V. 19, N – 4–6. – P. 389–402.
207. Чахмахчев В. А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. – М.: Недра, 1983. – 231 с.
208. Кравцов А. И., Войтов Г. И., Бобров В. А., Вольпова Л. С. Хроматографическое разделение углеводородов в процессе миграции через уголь и породу // *Докл. АН СССР.* – 1983. – Т. 272, N – 2. – С. 469–473.
209. Чахмахчев В. А., Степанова Г. С. Влияние адсорбционно-хроматографических эффектов на состав нефтей при процессах вторичной миграции // *Геология нефти и газа.* – 1976. – N – 7. – С. 37–42.
210. Милешина А. Г., Калинин М. К., Сафонова Г. И. Изменение нефтей при фильтрации через породы. – М.: Недра, 1983. – 173 с.
211. Lafargue E., Espitalie J., Eggen S. Experimental simulation of hydrocarbon expulsion / *Adv. Org. Geochem.*, V. 16. Oxford: Pergamon Press, 1990. – P. 121–131.
212. Маковецкий П. С. Геохимическая характеристика нефтей и других битумов Украины и Молдавии. – М.: Недра, 1966. – С. 55–61.
213. Мархасин И. Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1977. – 210 с.
214. Fendel A. Charakterisierung sorbierter Olkomponenten auf onmineralinen und Quarzkornern in Olsanden. Ein Beitrag zur Benetzhorkeit von Reservoirges-teinen in Ollagerstatten // *Ber. Kernfoschungsunlage julich.* – 1989. – N – 2262. – S. 1–204.
215. Johansen R. T., Dunning H. N. Relative wetting tendencies of crude oil bi the capillari-metric method // *Producers monthly.* – 1959. – V. 23, N – 11. – P. 20–22.
216. Мусаев Р. А., Халилов Э. Г., Абуталыбова Р. Н. Исследование влияния гидрофобности поверхности пористой среды на адсорбцию и процесс вытеснения нефтираствором ПАВ. / *Ин-т пробл. глубин. нефтегаз. месторожд. АН АзССР.* – Деп. ВИНТИ. – 1988. – № 8140. – В88. – 35 с.
217. Туманян А. Б., Бабалян Г. А. Адсорбция асфальтенов при фильтрации. // *Докл. АН АзССР.* – 1964. – Вып. 20, N 9. – С. 20–24.
218. Абдурашидов С. А., Гусейнов М. Ф., Таиров Н. Д. Влияние различных фракций пород на адсорбцию асфальтенов из нефтей Балаханы-Субунчи-Раманинского месторождения. // *Изв. ВУЗов, Нефть и газ.* – 1966. – N 8. – С. 63–65.
219. Gonzalez G., Moreira M. B. C. ÿ The wettability of mineral surfaces containing adsorbed asphaltenes. // *Colloids and surfaces.* – 1991. – V. 58, N – 3. – P. 293–302.
220. Gonzalez G. The adsorption of asphaltenes and resins onto quartz and feldspar. / *Conf., San Diego, Calif.*, 1986. – V. 1. – Washington, D. C.: 1986. – P. 245–250.
221. Gonzalez G., Middea A. Asphaltene adsorption by quartz and feldspar. // *J. Dispers. Sci. and Technol.* – 1987. – N – 5–6. – P. 525–548.

222. Гербер М. И. Адсорбция глинами асфальтово-смолистых компонентов нефти // Тр. ВНИГРИ. – 1977. – Вып. 105, N – 4. – С. 10–16.
223. Парфит Т., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. – М.: Мир, 1986. – С. 19–23.
224. Mc Cracken J. R., Datyner A. J. Molecular heterogeneity in relation to the adsorption of alkylaryl polyoxiethylene nonionic surfactants. // J. Colloid Sci. – 1977. – V. 60, N – 1. – P. 201–203.
225. Doren A., Vargas D., Goldfarb J. Non-ionic surfactants as flotation collectors. // Inst. Min. Metall Trans. – 1975. – V. 84. – P. 34.
226. Кувшинов В. А., Алтунина Л. К., Марченко Н. А. Электрокинетические явления в системе нефть – кварц – раствор ПАВ // Изучение состава и свойств нефтей Нижневартовского свода. – Томск: ТФ СО АН СССР, 1984. – С. 152–166.
227. Кувшинов В. А., Алтунина Л. К., Марченко Н. А. Физико-химическое исследование системы нефть – порода – водный раствор ПАВ // Изучение состава и свойств нефтей Нижневартовского свода. – Томск: ТФ СО АН СССР, 1984. – С. 132–151.
228. Seng H.-P., Sell P.-J. Adsorption von Alkylphenoxipolyathylenoxiden auf pyrogenen Siliziumdioxiden und auf oberflachenbehandelten Siliziumdioxiden in wa rigen Dispersionen. // Tenside. – 1977. – B. 14, N – 1. – S. 4–11.
229. Абрамзон А. П. Поверхностно-активные вещества. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
230. Austad T., Lovreide T., Olsvik K., Rolfsvag T. A., Staurland G. Adsorption. 1. Competitive static adsorption of mixtures of ethoxylated surfactants onto kaolinite and quartz. // J. Petrol. Sci. and Eng. – 1991. – N – 6. – P. 107–124.
231. Austad T., Bjorkum P. A., Rolfsvag T. A. Adsorption. 2. Nonequilibrium adsorption of surfactants onto three reservoir cores from the Norwegian Continental Shelf. // J. Petrol. Sci. and Eng. – 1991. – N – 6. – P. 125–135.
232. Austad T., Bjorkum P. A., Rolfsvag T. A., Ousad K. B. Adsorption. 3. Nonequilibrium adsorption of surfactants onto reservoir cores from the North Sea. The effects of oil and clay minerals. // J. Petrol. Sci. and Eng. – 1991. – N – 6. – P. 137–148.
233. Eltekov Yu. A., Khopina V. V. Adsorption of aromatic hydrocarbons on hydroxylated and dehydroxylated silica gel. // Langmuir. – 1987. – V. 3, N – 6. – P. 957–959.
234. Chuduk N. A., Eltekov Yu. A., Kiselev A. V. Study of adsorption from solutions on silica by liquid chromatography method. // J. Coll. Interface Sci. – 1981. – V. 84, N – 1. – P. 149–154.
235. Eltekova N. A., Eltekov Yu. A. Physico-chemical applications of HPLC. // Chromatographia. – 1989. – V. 27, N – 11–12. – P. 633–638.
236. Eltekova N. A. Retention times and heats of aromatic compounds on carbon adsorbents. // J. Chromatogr. – 1990. – N – 506. – P 335–341.
237. Eltekov Yu. A., Kazakevich Yu. V., Kiselev A. V., Zhuchkov A. A. Study of adsorption from solutions by frontal chromatography // Chromatographia. – 1985. – V. 20, N – 9. – P. 525–528.
238. Чудук Н. А., Эльтеков Ю. А. Адсорбция и жидкостная хроматография анизола на кремнеземах. // Ж. физ. хим. – 1979. – Т. 53. – Вып. 4. – С. 1032–1034.
239. Eltekova N. A., Eltekov Yu. A. Adsorption of aromatic compounds from solutions on titanium dioxide and silica. // Langmuir. – 1987. – N – 3. – P. 951–957.

240. Киселев А. В., Хопина В. В., Эльтеков Ю. А. Изотермы адсорбции ароматических углеводородов из растворов в н-гептане в области Генри. // Ж. физ. хим. – 1986. – Т. 60., N – 9. – С. 2265–2268.

241. Эльтекова Н. А., Эльтеков Ю. А. Сопоставление адсорбции ароматических соединений из растворов в н-гептане графитированной сажей и гидроксилированным кремнеземом. // Ж. физ. хим. – 1986. – Т. 60, N – 9. – С. 2272–2276.

242. Snyder L. R. Principles of adsorption chromatography. – New York: Marcel Dekker, 1968. – 413 pp.

243. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В., Сироткина Е. Е. Выделение кислот и фенолов из сложных углеводородных смесей // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1986. – Вып. 3. – С. 86–89.

244. А. с. 1209677 СССР МКИ С 10 С25/00. Способ выделения фенолов и/или кислот из углеводородных смесей / Сироткина Е. Е., Савиных Ю. В., Стахина Л. Д. – Опул. в БИ, 1986, N 5.

245. Савиных Ю. В. Кислородсодержащие соединения // Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука, 1988. – Гл. 4. – С. 96–114.

246. Савиных Ю. В., Сироткина Е. Е. Выделение кислых компонентов нефти на ионообменных смолах // Совершенствование методов анализа нефтей. – Томск: ТФ СО АН СССР, 1983. – С. 104–111.

247. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Применение комбинации методов адсорбционной и ионообменной хроматографий для выделения и очистки кислых компонентов нефти // Совещание по ВМС нефти: Тез. докл. – 1985. – С. 12.

248. Сироткина Е. Е., Савиных Ю. В. Выделение и анализ высокомолекулярных кислородсодержащих соединений нефти // Совещание по ВМС нефти: Тез. докл. – 1985. – С. 58–59.

249. Савиных Ю. В. Кислые компоненты мазута сборной западно-сибирской нефти // Совещание по ВМС нефти: Тез. докл. – 1985. – С. 78–79.

250. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В., Томсон Г. А. и др. Использование комплекса хроматографических методов для исследования кислых компонентов нефти // V Всес. симп. по молекул. жидкост. хроматогр.: Тез. докл. – Юрмала, 1990. – С. 63.

251. А. с. 1594164 СССР, МКИ С 07 С 37/82. Способ хроматографического выделения кислот и фенолов из углеводородных смесей и нефтепродуктов / Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. – Опул. в БИ, 1090, N 35.

252. Соколова В. И., Колбин М. А. Жидкостная хроматография нефтепродуктов. – М.: Химия, 1984. – С. 41–51.

253. Инструкция по определению группового углеводородного состава тяжелых дистиллятов и остатков. – М.: ВНИИ НП, 1978. – 11 с.

254. Унгер Ф. Г., Хайрудинов И. Р., Доломатов М. Ю. и др. Метод идентификации состава углеводородных нефтяных фракций и нефтяных остатков. – Томск, 1989. – с. – (Препр. / ТНЦ СО АН СССР; N 60).

255. Бессараб Н. А., Прозорова И. В., Савиных Ю. В. Экспресс-метод выделения кислот из нефти // II Междунар. конф. По химии нефти: Тез. докл. – Томск, 1994. – С. 97–98.

256. Прозорова И. В., Савиных Ю. В. Применение комплекса жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии для анализа сложных смесей // VI Всес. конф. по аналит. химии орг. соед.: Тез. докл. – Москва: ЦИАМ, 1991. – С. 291.
257. Стахина Л. Д., Писарева С. И., Савиных Ю. В., Сидоренко А. А. Природа нефтяных антиоксидантов // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1988. – Вып. 6. – С. 131–134.
258. Химия нефти / Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. – Л.: Химия, 1984. – С. 263–288.
259. Wheeler O. H. Girard Reagent // Chem. Rev. – 1962. – V. 62, N 3. – P. 205–223.
260. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир., 1981.
261. Савиных Ю. В., Стахина Л. Д. Кетоны в нефтях Западной Сибири // Нефтехимия. – 1996. – Т. 36, N 1. – С. 10–15.
262. Чумаченко М. Н., Пахомова И. Е. Новый метод одновременного определения углерода, водорода и азота с применением газовой хроматографии // Доклады АН СССР. – 1966. – Т. 170, вып. 125. – С. 125–127.
263. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – С. 104–110.
264. Гельман Н. Э., Терентьева Е. А., Шанина Т. М. и др. Методы количественного органического элементного микроанализа. – М.: Химия, 1987. – С. 240–269.
265. ГОСТ 33-82 (СТСЭВ1494-79) Методы определения кинематической и расчет динамической вязкости.
266. ГОСТ 3900-85 (СТСЭВ 6754-89) Метод определения плотности.
267. Инструкция по определению группового углеводородного состава тяжелых дистиллятов и остатков. М.: ВНИИ НП, 1978. – 11 с.
268. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К. Миттела. – М.: Мир, 1980. – С. 200–220.
269. Крепчков А.П., Быкова Л. Н., Мхитарян Н. А. Применение гидроокиси тетрабутиламмония для потенциометрического титрования слабых кислот в неводных средах // ЖАХ. – 1952. – Т. 5. – С. 528.
270. Buel V. E. Differential titration of acids and very weak acids in petroleum with tetrabutylammonium hydroxide and piridine-benzene solvent // Anal. chem. – 1967. – V. 39, N 7. – P. 762–764.
271. Савиных Ю. В., Немеринская З. И., Стахина Л. Д., Сироткина Е. Е. Функциональный состав кислородсодержащих соединений нефти. – Препр. / ТФ СО АН СССР, Томск, 1986. – 35 с.
272. А. с. 1385070 СССР. Способ раздельного определения кислот и фенолов в их смеси / Савиных Ю. В., Стахина Л. Д., Писарева С. И., Бессараб Н. А., Карпицкий В. И., Сидоренко А. А. // Опубл. в Б. И. – 1988. – N 12.
273. Савиных Ю. В., Писарева С. И., Сидоренко А. А. Количественный анализ фенолов в нефтяных многокомпонентных смесях // V Всес. конф. по аналит. химии орг. соед.: Тез. докл. – М.: 1984. – С. 256–257.
274. Сидоренко А. А. Исследование ингибирующей способности нефтей и их компонентов: Дисс. канд. хим. наук. М., 1979. – С. 153–160.
275. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений / Под ред. С. Ситгиа. – М.: Мир. – 1965. – С. 90–91.

276. Майкова Т. В., Пуговкин М. М., Плюснин А. Н. Определение карбонильной группы в нефтепродуктах // Научно-практ. Конф. «Молодые ученые томской области в девятой пятилетке»: Тез. докл. – Томск: ТНЦ СО АН СССР, 1975. – С. 198–201.

277. Подклетов Н. Е. О фенологене-источнике природных антиокислителей, содержащихся в сахалинской нефти // Химия и технология топлив и масел. – N 4. – 1976. – С. 17–19.

278. Савиных Ю. В., Ильюшенко Н. А., Башлай О. Э., Сироткина Е. Е. Кислородсодержание соединения нефтей Самотлорского месторождения // Нефтехимия. – 1985. – Т. 25, N 3. – С. 360–363.

279. Шмуляковский Я. Э. Спектрофотометрическое определение первичных и вторичных высших спиртов // Ж. прикл. химии. – Т. XXXII. – 1959. – С. 2513–2516.

280. А. с. 1337742 СССР, МКИ G 01 N 21/78. Способ раздельного количественного определения спиртов и фенолов / Сироткина Е. Е., Савиных Ю. В., Немеринская З. И. – Опубл. в БИ, 1987, N 34.

281. Савиных Ю. В., Немеринская З. И. Экстракционно-фотометрическое определение спиртов и фенолов при совместном присутствии // Ж. анал. химии. – 1988. – Т. 43, N 4. – С. 757–759.

282. Кухаренко Т. А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. – М.: Недра, 1972.

283. Измайлова Д. З., Серебренников В. М., Мозжелина Т. К. и др. Особенности молекулярного состава металлопорфиринов нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтехимия. – 1996. – Т. 36, N 2. – С.

284. Камьянов В. Ф. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей (состав, строение и новые направления использования): Дисс. докт. хим. наук. М., ВНИИПИ. – 1992. – 320 с.

285. Стахина Л. Д., Борило А. Н., Бессараб Н. А., Савиных Ю. В., Сироткина Е. Е. Функциональный и структурно-групповой состав кислородсодержащих соединений высоковязких нефтей и нефтебитуминозных пород // Нефтебитуминозные породы: достижения и перспективы. – Алма-Ата: Наука, 1988. – С. 251–253.

286. Стахина Л. Д., Прозорова И. В., Савиных Ю. В. Функциональный и элементный состав гетероатомных соединений нефтебитуминозных пород // Всес. конф. по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей: Тез. докл. – Казань, 1991. – С. 104.

287. Ильюшенко Н. А., Савиных Ю. В., Сироткина Е. Е. Распределение кислородсодержащих соединений в 500-ных фракциях // Всес. науч.-практ. конф.: Тез. докл. – Тобольск, 1984. – С. 23–25.

288. Савиных Ю. В., Стахина Л. Д., Бессараб Н. А. Кислотность прямогонных фракций нефтей Западной Сибири // Всес. конф. «Развитие производительных сил Сибири и задачи ускорения научнотехнического прогресса»: Тез. докл. – Томск, 1985. – С. 165.

289. Прозорова И. В., Савиных Ю. В. Распределение кислородсодержащих соединений при фракционной разгонке нефти // Состав и свойства гетероатомных соединений нефтей Западной Сибири, Томск. – 1987. – С. 85–90.

290. Сироткина Е. Е., Томсон Г. А., Савиных Ю. В. Исследование химического состава кислородсодержащих соединений сборной западно-сибирской нефти // Химический состав высших погонев нефтей и нефтяных остатков. – М: ЦНИИТЭНефтехим, 1986. – С. 74–79.

291. Башлай О. Э., Кирпичникова М. Н., Головки А. К., Савиных Ю. В. Карбонилсодержащие соединения тяжелых нефтяных остатков // V респ. науч.-техн. конф: Тез. докл. – Уфа, 1984. – С. 115.
292. Кирпичникова М. В., Савиных Ю. В., Головки А. К., Прозорова И. В. Нейтральные кислород- и серосодержащие соединения тяжелых нефтяных остатков // Состав и свойства гетероатомных соединений нефтей Западной Сибири. – Томск, 1987. – С. 40–45.
293. Солодков В. К., Драгунская В. С., Камьянов В. Ф. К классификации нефтей // Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн. хим. и геолог. наук. – 1975. – N 1. – С. 67–79.
294. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Исследование группового состава кислот, выделенных из нефтей сильнополярным элементом на модифицированном силикагеле / Деп. ВИНТИ, 11.08.89, N 5429-B89. – С. 1–16.
295. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Исследование группового состава кислот, выделенных из мало- и высокосмолистых нефтей // проблемы химии нефти. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 255–261.
296. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. алифатические кислоты нормального строения в нефтях различного основания / Деп. ВИНТИ, 30.10.89, N 6584-B89. – С. 1–14.
297. Савиных Ю. В., Стахина Л. Д., Шаботкин И. Г. Моноароматические стероидные кислоты в самотлорской нефти // Всес. конф. по химии нефти: Тез. докл. – Томск, 1988. – С. 165.
298. Стахина Л. Д., Шаботкин И. Г., Савиных Ю. В. Моноароматические стероидные кислоты в самотлорской нефти // Проблемы химии нефти. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 252–255.
299. Savinykh Yu.V., Stakhina L. D. Monoaromatic steroid carboxylic acids in petroleum // 16-th Intern. Meeting on Org. Geochem. – Stavanger, Norway, 1993. – P. 553–554.
300. Петров А. А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
301. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Межфазное натяжение компонентов нефти на границе с водными растворами поверхностно-активных веществ различной природы // VII Всесоюз. конф. «Поверхностно-активные вещества и сырье для их про-ва»: Тез. докл. – Белгород, 1988. – С. 250.
302. Мелина С. И., Савиных Ю. В. Взаимодействие синтетических и природных ПАВ на границе раздела водной и органических фаз. / Деп. ВИНТИ 11.08.89, N 5428-B89. – С. 1–11.
303. Манакова Р. А., Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Поверхностно-активные и адсорбционные свойства кислородсодержащих соединений нефти // Сиб. хим. журн. – 1992. – N 1. – С. 57–60.
304. Манакова Р. А., Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Поверхностно-активные и адсорбционные свойства сернистых соединений // 18-я конф. по химии нефти и технол. орг. соед. серы: Тез. докл. – Казань: ИОФХ КНЦ 1992 г. Ч. 4. – С. 238.
305. Савиных Ю. В., Мелина С. И. Взаимодействие синтетических и природных поверхностно-активных веществ на границе раздела водной и органических фаз // Проблемы химии нефти. – Новосибирск: Наука. – 1992. – С. 261–264.
306. Коваленко Е. Ю. Смолисто-асфальтовые компоненты азотистые соединения остаточных нефтей: дисс. канд. хим. наук. Томск, Институт химии нефти. – 1995. – 126 с.

307. Чаданай Н. М., Романовский Б. В. Исследование кислотных свойств цеолитов методом программированной термодесорбции. // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23, N – 3. – С. 677–680.
308. Грег С., Синг К. Адсорбционная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
309. Bordenave M. L., Espitalie J., Leplat P., Oudin J. L., Vandembroucke M. Screening techniques for source rock evaluation. / Applied petroleum geochemistry. / M. L. Bordenave, ed. – Paris: Rue ginoux, 1993. – P. 217–219. 311.
310. Танабе К. Твердые кислоты и основания. – М.: Мир, 1973. – С. 20–22.
311. Гордон Ф., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976. – С. 163.
312. Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород. – М.: Высшая школа, 1984. – С. 375.
313. Snyder L. R. Rvalues in thin-layer chromatography on alumina and silica. / Adv. Chromatogr., v. 4. / J. C. Giddings, R. A. Keller, eds. – New York: Marsel Dekker, 1967. – P. 3.
314. Snyder L. R. Linear elution adsorption chromatography. II. Compound separation with alumina as adsorbent. // J. Chromatogr. – 1961. – V. 6, N – 1. – P. 22.
315. Snyder L. R., Saunders D. L. Adsorption and partition chromatography. / Chromatography in petroleum analysis, V. 11. – New York – Basel: Marsel Dekker, 1979. – P. 215–272.
316. Лукьянов В. И., Бейко О. А., Герасимова Н. Н., Цой Л. А., Сагаченко Т. А. Применение линейной элюционной адсорбционной хроматографии для разделения и анализа типов азотистых соединений. / Исследование химического состава тяжелых фракций нефти и нефтяных остатков. Тр. микросимп., Плевен (НРБ), 1989. – София: ИОХ БАН, 1990. – С. 26–37.
317. Манакова Р. А., Савиных Ю. В. Использование жидкостной хроматографии для изучения адсорбции нефтяных компонентов на нефтемещающих породах // Междунар. конф. по химии нефти: Тез. докл. – Томск, 1991. – С. 66.
318. Manakova R. A., Savinykh Yu. V. Determination of acid and basic sites on mineral matrix surfaces // 4-th European conference on applications of surface and interfase analysis. – Hungary, Budapest, 1991. – P. 115.
319. Manakova R. A., Savinykh Yu. V. Use of Liquid Chromatography for Studing Adsorption of Petroleum Components on Oil Bearing Rocks // Proc. Fourth symp. on Mining Chemistry, Kiev, Ukraine, 1992. – С. 129–135.
320. Манакова Р. А., Савиных Ю. В. Адсорбция кислых компонентов нефти на породах нефтемещающего пласта // III Всес. семинар «Адсорбция и жидкостная хроматография эластомеров». – М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1992. – С. 45–47.
321. Манакова Р. А., Савиных Ю. В. Исследование адсорбции кислых компонентов нефти на нефтемещающих породах / Деп. ВИНТИ, 12.02.94. – N 404-B94. – С. 1–15.
322. Манакова Р. А., Савиных Ю. В. Исследование адсорбционных свойств кислых компонентов нефти // II Междунар. конф. по химии нефти: Тез. докл. – Томск, 1994. – С. 27–28.
323. Savinykh Yu. V., Manakova R. A. Adsorption of polar oil compounds on rock // 17-th Internat. Meeting on Organic Geochemistry. – San Sebastian, Spain, 1995. – Д. 306–308.
324. Манакова Р. А., Савиных Ю. В. Исследование адсорбции кислых компонентов нефти на нефтемещающих породах // Нефтехимия. – 1996. – Т. 36, N 1. – С. 24–30.

325. Гурвич Л. Г. К вопросу о застывании парафинистых продуктов // Нефтяное и сланцевое хоз-во. – 1924. – № 8. – С. 350–351.
326. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
327. Сюняев З. И. Динамическая модель структурного элемента дисперсной фазы и интенсификации на этой основе процессов переработки нефти // Совещание по высокомолекулярным соединениям нефти: Тез. докл. – Томск, 1985. – С. 188–189.
328. А. с. 1415003 СССР, МКИ F 17 D 3/08. Способ подготовки русской высоковязкой нефти к транспортировке / Ташлыкова Л. Ю., Томсон Г. А., Савиных Ю. В. и др. – Опубл. в БИ, 1988, N 29.
329. А. с. 1366772 СССР, МКИ F 17 D 1/17. Способ подготовки высоковязкой тяжелой нефти к транспорту / Юдина Н. В., Сухова И. И., Савиных Ю. В. и др. – Опубл. в БИ, 1988, N 2.
340. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Влияние кислых компонентов нефти на ее реологические свойства // Структура растворов и дисперсий. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 173–175.
341. Стахина Л. Д., Савиных Ю. В. Выделение и анализ кислородсодержащих соединений и их влияние на свойства нефтей // Разделение и анализ нефтяных систем. – Новосибирск: Наука, 1989. – С. 41–56.
342. Ишмурзина Н. М., Ковалева Л. А., Искандерова Ф. С. О распределении поверхностно-активных компонентов нефти по длине пласта в процессе фильтрации. // Тез. докл. 12-Школы-семинара по пробл. трубопров. Транспорта, Уфа, 1989. – С. 45.
343. Курбский Г. П., Романов Г. В., Петрова Л. М. и др. Сопоставительный анализ химического состава и свойств остаточных нефтей и природных битумов. // Всесоюз. конф. по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей. Казань. – 1992. – С. 138–144.
344. Джавадян А. А., Гавура В. Е. Современные методы повышения нефтеотдачи и новые технологии на месторождениях Российской Федерации // Нефтяное хозяйство. – 1993. – N 10. – С. 6–13.
345. Выгодский Е. М. Экспертная оценка форм залегаания остаточной нефти // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1966. – № 4. – С. 49–50.
346. Прозорова И. В., Савиных Ю. В. Методология изучения остаточных запасов нефти выработанных месторождений // Межд. Симп. «Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы его освоения»: Тез. докл. – С.-Петербург, КФ ВСЕГЕИ, 1992. – Т. 2. – С. 214–215.
347. Савиных Ю. В., Прозорова И. В. Результаты послейного изучения граничного слоя остаточной нефти в пластовых условиях // Сиб. хим. журн. – 1992. – N 1. – С. 51–53.
348. Savinykh Yu. V., Prozorova I. V. Variation in Petroleum Composition in the Course of its Production // Proc. Fourth symp. on Mining Chemistry. – Kiev, Ukraine. – 1992. – P. 145–153.
349. Прозорова И. В., Савиных Ю. В. Изменение состава нефти в процессе ее добычи // Междунар. конф. по химии нефти: Тез. докл. – Томск, 1991. – С. 180.
350. Эйгенсон А. С., Шейх-Али В. М. Закономерности компонентно-фракционного состава и химических характеристик пластовых и резервуарных нефтей. – Томск, 1986. – 66 с. (Препринт / ТФ СО АН СССР, Ин-т химии нефти; N 15).

351. Эйгенсон А. С. Закономерности распределения фракций в нефтях по температурам кипения // Химия и технология топлив и масел. – 1973. – № 1. – С. 1–5.
352. Мархасин И. Л., Строкина В. Р. Методика и результаты послойного изучения граничного слоя нефти на контакте с твердой фазой. // Известия вузов, Сер. Нефть и газ. – 1973. – № 5. – С. 86–88.
353. Эйгенсон А. С., Шейх-Али Д. М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1987. – № 4. – С. 32–37.
354. Бабалян Г. А., Леви Б. И., Гумасян А. Б., Халимов Э. М. Разработка нефтяных месторождений с применением ПАВ. – Недра, 1983. – С. 216.
355. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика и технический прогресс. // Сб. Будущее химии: М., Знание. – 1973. – С. 174–189.

Введение.....	3
Глава 1. Общие сведения о химической природе кислородосодержащих соединений нефти, методах их выделения и анализа.....	5
1.1. Состав кислородосодержащих соединений нефтей.....	5
1.2. Методы выделения кислородосодержащих соединений из нефти и нефтепродуктов.....	11
1.3. Методы функционального анализа кислородосодержащих соединений нефти.....	14
1.4. Методы группового и индивидуального анализа кислородосодержащих соединений нефти.....	16
1.5. Поверхностно-активные свойства компонентов нефти на границе раздела фаз нефть – вода.....	17
1.6. Адсорбируемость компонентов нефти на границе жидкость – твердое тело.....	19
Глава 2. Разработка и совершенствование методов выделения кислородосодержащих соединений нефти.....	31
2.1. Выделение кислот и фенолов на модифицированном силикагеле.....	31
2.2. Выделение кислот и фенолов с помощью градиентно-вытеснительной хроматографии.....	38
2.3. Выделение кетонов.....	43
Глава 3. Разработка и совершенствование методов анализа кислородосодержащих соединений нефти.....	45
3.1. Общие методы анализа и исследования кислых компонентов нефтей.....	45
3.2. Количественное определение свободных кислот и фенолов.....	46
3.3. Количественное определение связанных кислот и фенолов.....	48
3.4. Количественное определение кетонов.....	48
3.5. Количественное определение спиртов и фенолов при их совместном присутствии.....	49
Глава 4. Кислородосодержащие соединения природных углеводородных систем.....	51
4.1. Функциональный состав и содержание КСС в нефтях, природных битумах и нефтепродуктах.....	51
4.1.1. Функциональный состав и содержание КСС в нефтях.....	51
4.1.2. Функциональный состав кислородорганических соединений природных битумов.....	60

4.1.3. Распределение кислородосодержащих соединений между прямогонными фракциями нефтей.....	61
4.1.4. Функциональный состав кислородосодержащих компонентов продуктов переработки товарной западно-сибирской нефти.....	64
4.1.5. Нейтральные КСС тяжелых нефтяных остатков.....	66
4.2. Состав нефтяных карбоновых кислот.....	68
4.2.1. Групповой состав нефтяных кислот.....	69
4.2.2. Состав нефтяных алифатических кислот.....	76
4.2.3. Кислоты природных битумов Казахстана.....	77
4.3. Состав нефтяных кетонов.....	79
Глава 5. Специфические свойства кислородосодержащих соединений нефти.....	85
5.1. Поверхностно-активные свойства компонентов нефти на границе нефть – вода.....	85
5.1.1. Поверхностная активность индивидуальных соединений.....	85
5.1.2. Поверхностная активность нефтяных углеводородов.....	87
5.1.3. Поверхностная активность кислых компонентов нефтей.....	89
5.2. Адсорбция кислых компонентов нефти на границе раздела фаз нефть – порода.....	93
5.2.1. Объекты и методики исследования.....	93
5.2.2. Характеристики кислых компонентов нефти.....	98
5.2.3. Характеристики сорбентов из пород-коллекторов.....	103
5.2.4. Закономерности адсорбции индивидуальных соединений на породах-коллекторах.....	109
5.2.5. Закономерности адсорбции кислых компонентов нефти на породах-коллекторах.....	114
5.3. Влияние кислых компонентов нефти на ее реологические свойства.....	131
Глава 6. Изменение состава кислородорганических соединений нефти в процессе разработки месторождений.....	133
Список литературы.....	136

Книги почтой

Заказ можно сделать на сайте издательства

www.infra-e.ru

1	Аварийные ситуации в бурении на нефть и газ
2	Безопасность труда в газовом хозяйстве
3	Биотехнология нефтедобычи. Принципы и применение
4	Буровая гидравлика
5	Буровые растворы
6	ВДГО – 2020. Внутримомовое газовое оборудование
7	Выбор и расчет оборудования для добычи нефти
8	Геофизические исследования скважин. Справочник мастера по промысловой геофизике
9	Геохимические технологии поисков, разведки, разработки, добычи и переработки нефти и газа
10	Гидрогенизационная переработка нефтяных фракций
11	Гидрокавитационные технологии в нефтегазовой отрасли
12	Датчики систем управления строительством нефтегазовых скважин
13	Дефекты скважинных установок электроцентробежного насоса
14	Деформационные и фильтрационные процессы в нефтегазонасыщенных пластах
15	Дистанционные методы в нефтегазовой геологии
16	Дистанционные методы поисков месторождений нефти и газа на морских акваториях
17	Защита нефтегазопроводов от коррозии. Защитные покрытия
18	Электрохимическая защита нефтегазопроводов
19	Инженерные расчеты при бурении
20	Инженерно-экологический справочник. Комплект в трех книгах
21	Кибербезопасность объектов топливно-энергетического комплекса.
22	Кислородсодержащие соединения в нефтях и битумах
23	Конструкция нефтяных и газовых скважин. Осложнения и их преодоление
24	Методы дистанционного зондирования при разведке и разработке месторождений нефти и газа
25	Методы и технологии поддержания пластового давления
26	Механизация строительных и ремонтных работ в трубопроводном транспорте углеводородов
27	Надежность нефтегазовых объектов в арктических условиях
28	Надежность оборудования в морской нефтедобыче
29	Наружные газопроводы. Мониторинг, обслуживание и ремонт
30	Нефтегазовая инженерия при освоении скважин
31	Нефтегазовое дело. Полный курс. В двух томах
32	Нефтегазовое технологическое оборудование. Справочник ремонтника
33	Нефтешламы: уничтожение, утилизация, дезактивация
34	Оборудование для бурения скважин
35	Оборудование нефтегазопереработки, химических и нефтехимических производств. В двух томах
36	Основы геофизических методов исследования нефтяных и газовых скважин
37	Основы технической диагностики и оценки надежности нефтегазопроводов
38	Основы техники, технологии и безопасности буровых работ
39	Повышение скоростей бурения и дебитов нефтегазовых скважин
40	Повышение эффективности бурения горизонтальных стволов скважин в сложных карбонатных коллекторах с низкими градиентами пластового давления углеводородных систем
41	Подготовка и переработка нефтей
42	Полимерные армированные трубопроводы в современных гидравлических системах
43	Проектирование газораспределительных пунктов и разработка телемеханики учёта расхода газа
44	Проектирование и эксплуатация систем электрического обогрева в нефтегазовой отрасли
45	Проектирование процесса углубления скважины
46	Приоритетные направления энергосбережения в трубопроводном транспорте нефти

47	Процессы стабилизации нефтей, газоконденсатов и нефтяных фракций
48	Пункты редуцирования газа
49	Разработка нефтяных месторождений
50	Расчет нефтепромыслового оборудования
51	Расчеты машин и оборудования для добычи нефти и газа
52	Рациональное использование попутного нефтяного газа
53	Результаты дистанционных исследований в комплексе поисковых работ на нефть и газ
54	Решение современных проблем нефтегазовой геологии дистанционными методами
55	Сверхкритические технологии в нефтегазовой отрасли
56	Сети газопотребления котельных
57	Системы автоматизации в газовой промышленности
58	Системы автоматизации в нефтяной промышленности
59	Современные методы гидродинамических исследований скважин. Справочник инженера по исследованию скважин.
60	Современные микроамплитудные тектонические движения, дистанционные методы их изучения и значение для нефтегазовой геологии
61	Современные средства ликвидации аварийных разливов нефти в трубопроводном транспорте
62	Современные химические методы насосного дозирования в нефтедобыче
63	Сооружение и эксплуатация газонефтепроводов и газонефтехранилищ
64	Справочник бурового мастера. <i>В двух томах</i>
65	Справочник геолога нефтегазоразведки: нефтегазопромысловая геология и гидрогеология
66	Справочник инженера по эксплуатации нефтегазопроводов и продуктопроводов
67	Справочник мастера по подготовке газа
68	Справочник мастера по ремонту нефтегазового технологического оборудования
69	Практическая геохимия
70	Проектирование и эксплуатация систем электрического обогрева в нефтегазовой отрасли
71	Проектирование процесса углубления скважины
72	Приоритетные направления энергосбережения в трубопроводном транспорте нефти
73	Процессы стабилизации нефтей, газоконденсатов и нефтяных фракций
74	Пункты редуцирования газа
75	Разработка нефтяных месторождений
76	Расчет нефтепромыслового оборудования
77	Справочник мастера строительного-монтажных работ. Сооружение и ремонт нефтегазовых объектов
78	Справочник газовика
79	Справочник по газопромысловому оборудованию
80	Строительство глубокой скважины с применением моделей бурения «in situ». Эффект наследования деформации в горной породе при бурении и эксплуатации скважин
81	Теоретические основы разработки нефтяных и газовых месторождений
82	Технология бурения с управлением забойным давлением в системе «скважина – пласт»
83	Технологии ремонта и эксплуатации нефтепромыслового оборудования
84	Технологические аспекты охраны окружающей среды в добыче нефти
85	Технологические потери природного газа при транспортировке по газопроводам: магистральные газопроводы, наружные газопроводы, внутридомовые газопроводы
86	Управление ректификацией нефти. Технологические диалоги
87	Управление электроприводами скважинных насосных установок
88	Физика пласта
89	Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов
90	Экологическая безопасность при разработке северных нефтегазовых месторождений
91	Экологические аспекты при строительстве нефтяных и газовых скважин
92	Эксплуатация месторождений нефти в осложненных условиях
93	Эксплуатация и обслуживание объектов добычи нефти и газа
94	Эксплуатация оборудования и объектов газовой промышленности
95	Энергосбережение при эксплуатации магистральных насосных агрегатов

Савиных Юрий Валентинович

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ В НЕФТЯХ И БИТУМАХ

Монография

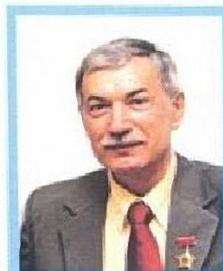
ISBN 978-5-9729-0752-6



Подписано в печать 16.04.2021
Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».

Издательство «Инфра-Инженерия»
160011, г. Вологда, ул. Козленская, д. 63
Тел.: 8 (800) 250-66-01
E-mail: booking@infra-e.ru
<https://infra-e.ru>

Издательство приглашает
к сотрудничеству авторов
научно-технической литературы



Савиных Юрий Валентинович

В 1971 году окончил Томский государственный университет по специальности «Химик».

С 1971 по 1999 год работал в Институте химии нефти СО РАН. С 1999 по 2010 год руководил Центром лабораторных и аналитических исследований в СП «Вьетсовпетро» (Вьетнам).



ISBN 978-5-9729-0752-6

