

**ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ
НИЖНЕВАРТОВСКИХ НЕФТЕЙ**

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, Л. Д. КРИГЕР, Л. А. ИГУМНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Знание химического строения и природы смолисто-асфальтеновых веществ, не говоря уже о большом значении этого вопроса для решения чисто практических задач, представляет исключительную научную ценность для геохимии органических соединений.

Настоящая работа посвящена изучению химической природы смол и асфальтенов нефтей двух крупнейших месторождений Западной Сибири — Советского и Самотлорского. Краткая характеристика нефтей: № скважины соответственно 23 и 14; плотность ρ^{20}_4 — 0,8629 и 0,8525; молекулярная масса — 228 и 213; содержание парафина — 4,39 и 3,64%; количество силикагелевых смол — 9,88 и 8,53%; асфальтенов — 0,79 и 0,71%; выход фракций до 200°С — 30,8 и 28,8%; до 300°С — 53,0 и 49,0% вес, (первые значения для советской нефти, вторые для самотлорской) [1, 2].

Указанные вещества выделялись из нефти по методике ВНИИНП [3, 4], исключающей воздействие высоких температур и химически активных веществ, что дает возможность получить смолы и асфальтены в неизменном состоянии.

Исследование проводилось с использованием элементного, функционального и рентгеноструктурного анализов, а также методов избирательного растворения, инфракрасной спектроскопии, дериватографии.

Содержание углерода и водорода определяли микрометодом, серы — ускоренным по ГОСТу 1437-56, азота — по Кьельдалю, молекулярную массу — криоскопией с бензолом. С помощью функционального анализа оценивалось количество кислородных групп (СО, ОН, СООН). Гидроксильное число определяли реакцией оксимирования, карбоксильные группы — ацелированием с последующим потенциометрическим титрованием продуктов водным раствором щелочи [4]. Снятие рентгенограмм проводили на установке УРС-50 ИМ; ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-10. Расшифровка спектров проводилась на основании атласов спектров и литературных данных.

Характеристика смол и асфальтенов по данным элементного и функционального анализов приведена в табл. 1. Эти данные показывают, что по молекулярной массе смолы и асфальтены являются наиболее высокомолекулярными соединениями нефти, причем гетероорганическими, о чем свидетельствуют результаты элементного анализа. В асфальтенах содержится меньше водорода и больше углерода, чем в смолах,

Таблица 1

Характеристика смол и асфальтенов

Объект исследования	Элементный состав, %					C/H	Молек. масса	Содержание групп, %		
	C	H	N	S	O (по-разн.)			карбо- нильных	карбок- сильных	гидрок- сильных
Советская нефть										
Смолы	80,82	10,48	1,24	1,41	6,05	7,7	1055	0,028	0,162	0,34
Асфальтены	83,87	8,67	1,56	1,64	4,26	9,4	1970	0,032	0,184	0,068
Самотлорская нефть										
Смолы	83,54	9,68	1,60	2,02	3,16	8,2	1367	0,030	0,189	0,204
Асфальтены	85,93	9,19	1,69	1,76	2,43	9,3	2199	0,036	0,202	0,102

что при большей молекулярной массе первых делает возможным предположение о более высокой степени конденсированности их молекул.

В смолах и асфальтенах обнаружены в небольшом количестве различные функциональные кислородсодержащие группы: гидроксильная, карбонильная, карбоксильная.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивность полос для асфальтенов

$nkil$ (полоса)	Асфальтены	
	$d\text{Å}$	I
0002 β	(3,707)	6,4
0002	3,426	6,0
1010	2,104	5,1
1012	1,758	4,0
0002	3,321	4,0
1010	2,103	14,2
0004 β	(1,928)	15,0

вещества с некоторым признаком упорядоченности структуры, о чем говорят два больших пика на рентгенограммах. Для них найдены максимумы 1010 и 0002, характерные для графита. Этим максимумам соответствуют межплоскостные

расстояния 3,5 Å и 4,5 Å.

Первое, как указывает Сергиенко [1], отвечает расстоянию в гексаметилзамещенном бензольном кольце, а второе обнаруживается у алифатических углеводородов в жидком состоянии. Наличие этого расстояния служит еще одним подтверждением присутствия в молекулах асфальтенов алкильных радикалов.

Смолы не являются индивидуальными соединениями, для упрощения состава проводилось селективное растворение их последовательным рядом растворителей различной полярности (CCl_4 , ацетон, бензол, спиртобензол) [1] с последующим спектральным исследованием узких фракций смол. Выходы экстрактов приведены в табл. 3.

Нефти Советского и Самотлорского месторождений являются нефтено-парафиновыми, поэтому большая часть смолы (52 и 57% соответственно) экстрагируется CCl_4 .

ИК-спектры узких фракций смол свидетельствуют о том, что одноименные фракции смол обеих нефтей подобны и отличаются лишь

Наличие таких групп подтверждается и инфракрасными спектрами, снятыми в области 700—3400 см^{-1} .

На всех спектрах наблюдается поглощение карбонильной группы 1710—1730, см^{-1} ; эфирной — 1060, 1230 см^{-1} , карбоксильной — 1725 см^{-1} . Наличие полос поглощения 2896, 2925, 1460, 1380 см^{-1} указывает на присутствие боковых алифатических цепей, а максимумы 760—825, 1010, 1260, 1576—1600 см^{-1} свидетельствуют о наличии ароматических замещенных структур в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ.

На основании снятых рентгенограмм (табл. 2) можно сделать вывод, что асфальтены — аморфные

Таблица 3
Выходы фракций смол, растворимых в различных растворителях

Растворители	Выход смол, %	
	На смолы	На нефть
Советская нефть		
Четыреххлористый углерод	52,5	5,03
Бензол	9,8	1,23
Ацетон	18,5	1,71
Спиртобензол	18,7	1,74
Самотлорская нефть		
Четыреххлористый углерод	57,0	5,04
Бензол	6,2	0,5
Ацетон	18,4	1,68
Спиртобензол	18,0	1,63

степенью окисленности. В целом в состав молекул входят ароматические кольца ($1600, 810, 880, 765-750 \text{ см}^{-1}$), группы $-\text{CH}_2-$, принадлежащие алифатическим ($720, 1380 \text{ см}^{-1}$) и нафтеновым ($970, 1460 \text{ см}^{-1}$) углеводородам, а также карбонильные, карбоксильные и гидроксильные ($1710-1725 \text{ см}^{-1}, 3200-3400 \text{ см}^{-1}$), $-\text{CH}_3-$ ($1380, 2870, 2920 \text{ см}^{-1}$) группы.

Дериватографический анализ*) проводился на установке фирмы «Метримпекс», дополненной системой отбора и газохроматографического анализа газов термической деструкции. Скорость подъема температуры составляла $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, время анализа 200 мин, скорость отсоса продуктов разложения 25 мл/мин.

Результаты дериватографического анализа смолисто-асфальтеновых веществ нефти позволяют отметить ряд общих закономерностей поведения их при термической деструкции. Кривые скорости изменения веса (рис. 1, 2, 3, 4) и образования газообразных продуктов свидетельствуют о том, что основные изменения в структуре и химическом

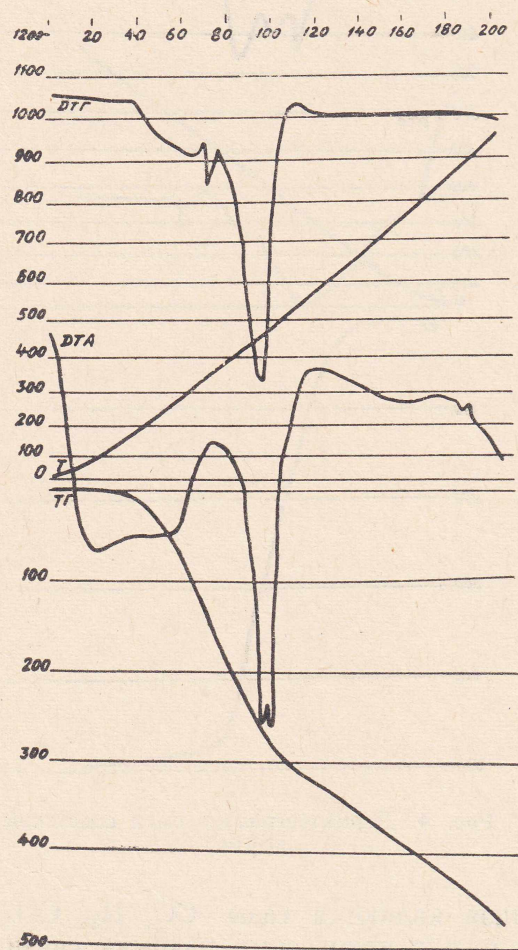


Рис. 1. Дериватограмма асфальтенов само-
тлорской нефти

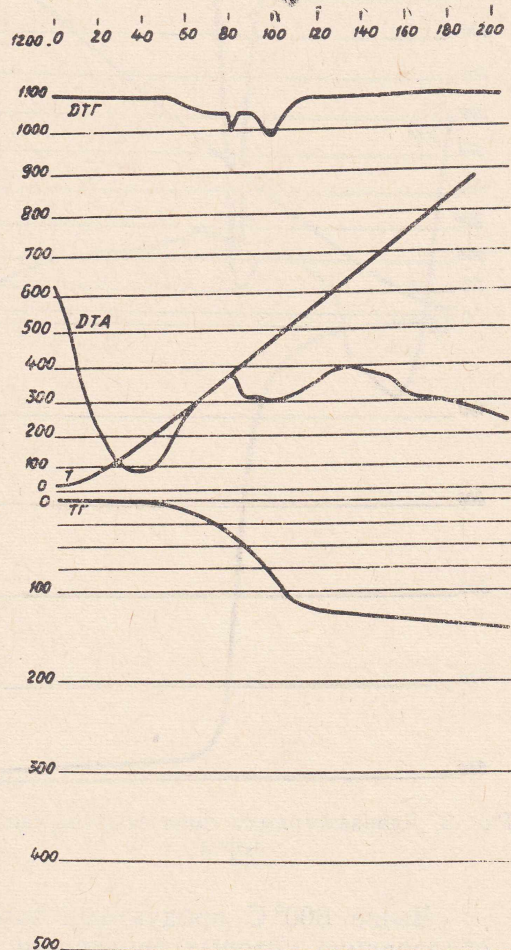


Рис. 2. Дериватограмма асфальтенов со-
ветской нефти

составе происходят в интервале температур до 600°C . Эти превращения связаны с образованием летучих продуктов термического разложения, среди которых основная доля принадлежит жидким смолистым веществам и воде. Подобному характеру процесса разложения смол и асфальтенов отвечают и интервалы появления соответствующих газооб-

*) Дериватография выполнена В. М. Икриным.

разных продуктов (CO_2 , H_2 , CO , CH_4), максимумы образования которых в большинстве случаев совпадают. Это, вероятно, связано с процессами деструкции подобных в структурном отношении веществ. А поскольку наименее термически устойчивыми являются связи $\text{O}-\text{C}$, $\text{Сар.}-\text{C}$ алиф.; C алиф.— C алиф., то можно полагать, что основные изменения происходят в периферийной части структурных единиц смол и асфальтенов. Конденсированная ароматическая часть в температурном интервале до 600°C почти не претерпевает изменений. Следовательно, на начальном этапе термолиза происходит отрыв функциональных групп $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$, $-\text{OH}$ и алифатических цепей.

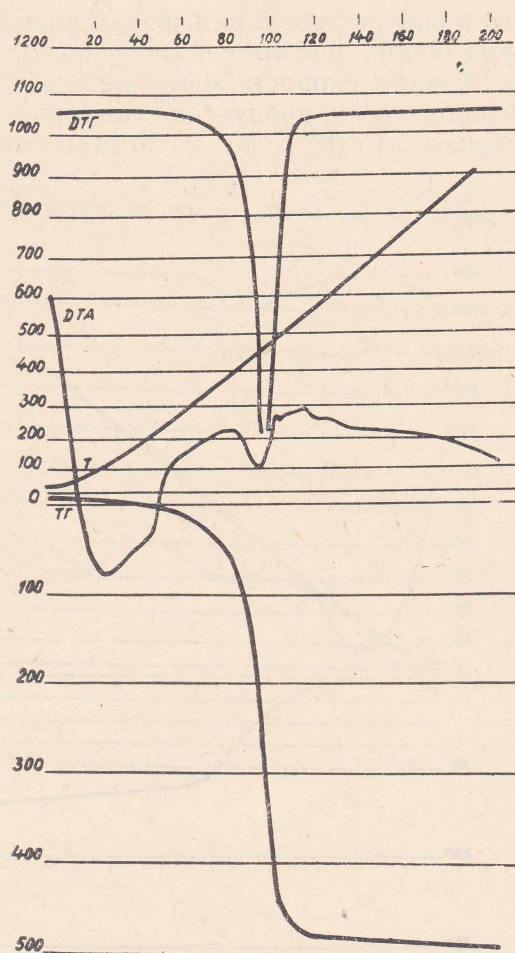


Рис. 3. Дериватограмма смол самотлорской нефти

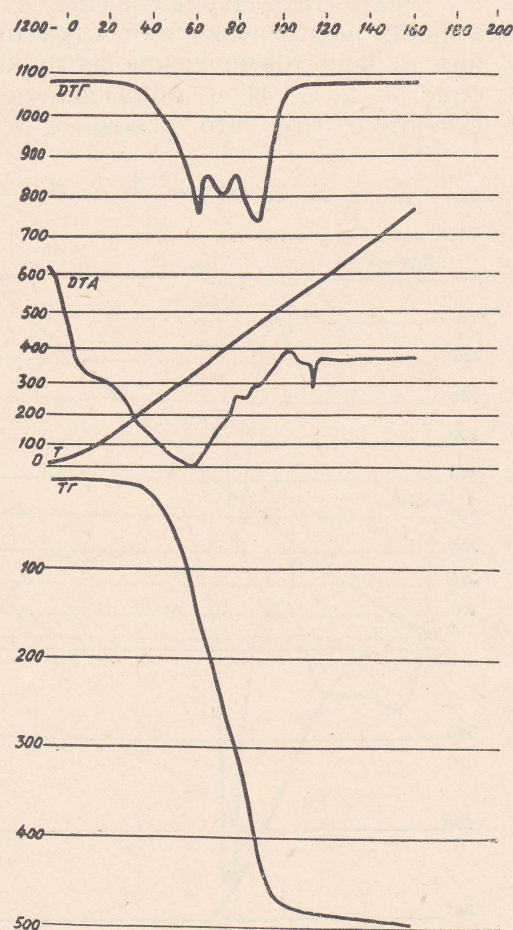


Рис. 4. Дериватограмма смол советской нефти

Выше 600°C продуктами пиролиза являются газы CO , H_2 , CH_4 , образование которых связано не только с процессами разрыва связей, но и с образованием новых, более прочных связей, о чем могут свидетельствовать незначительные весовые изменения ТГ-образца.

Кроме общих закономерностей, имеют место и различия в поведении смол и асфальтенов. Это находит выражение в количестве образующихся продуктов на соответствующих этапах пиролиза образцов.

Результаты элементного, функционального, рентгеноструктурного и спектрального анализов дают основание считать асфальтены более конденсированными веществами, чем смолы. Поэтому выход жидких и газообразных продуктов термолиза у смолистых веществ должен пре-

вышать таковой у асфальтенов, что видно по кривым образования продуктов и по величинам скоростей их выделения.

В отношении алифатических группировок структурных единиц смолисто-асфальтеновых веществ можно сказать следующее: количество метана, образующееся при разложении асфальтенов и превышающее таковое у смол, может быть, в некоторой степени, мерой разветвленности и длины алифатических цепей. Чем больше длина цепи, тем больше образуется углеводородов с количеством атомов углерода выше 1. Это также свидетельствует о большем разнообразии периферийной части структурных единиц смолистых веществ.

Выше 600°C количество газообразных продуктов мало, основную долю их составляют CO и H₂. Асфальтены при этом дают немного больше CO, чем смолы, что, вероятно, связано с большим содержанием в последних гетероциклического кислорода, термическая стабильность которого выше, чем у других кислородсодержащих групп; это не противоречит данным элементного состава.

Проведенный кинетический анализ термического разложения образцов дал значения энергии активации, которые отвечают разрушению соответствующих химических связей, и не противоречат литературным данным.

Таблица 4

Энергия активации суммарного процесса термического разложения и образования компонентов газа

Объект исследования	$t_{\max}, ^\circ\text{C}$	$t_{\frac{1}{2}\max}, ^\circ\text{C}$	Компонент газа	Энергия активации, ккал/моль
Советская нефть				
Смолы	270	220	суммарный	15,60
	435	310	CO ₂	8,55
	510	475	CH ₄	48,50
	510	440	H ₂	23,13
	370	335	CO	33,20
Асфальтены	398	310	суммарный	12,80
	540	490	CH ₄	35,80
	520	490	H ₂	58,50
	820	790	H ₂	112,00
	350	300	CO	21,00
	520	415	CO	15,10
Самотлорская нефть				
Смолы	480	430	суммарный	30,60
	200	125	CO ₂	72,00
	475	400	CO ₂	19,50
	515	480	CH ₄	49,20
	510	470	H ₂	37,40
Асфальтены	440	410	суммарный	45,5
	498	440	CO ₂	27,1

Приведенные в табл. 4 значения энергии активации суммарного процесса деструкции и образования индивидуальных компонентов газа для смол и асфальтенов одной нефти колеблются в небольших интервалах. Это говорит о том, что в одинаковых температурных интервалах происходит отщепление подобных структурных единиц макромолекулы. С увеличением температуры термоллиза происходит увеличение энергии активации, что свидетельствует о разрушении все более прочных связей. Аномально большее значение энергии активации образования водорода у асфальтенов может быть объяснено выделением его в результате конденсационных процессов.

Если сравнивать образцы смол и асфальтенов, выделенные из разных нефтей, то можно заметить отличие в их поведении при термическом разложении.

Термическое разложение смолисто-асфальтеновых веществ самотлорской нефти имеет более выраженный характер, что проявляется в меньшей ширине температурного интервала разложения и меньшем количестве максимумов, проявляющихся на кривых убыли веса и образования газообразных продуктов. Это может быть свидетельством более однородной структуры веществ самотлорской нефти, то есть количество и состав структурных группировок в смолисто-асфальтеновых веществах советской нефти более разнообразен, чем в самотлорской, а более высокие значения энергий активации для образцов самотлорской нефти свидетельствуют о том, что они характеризуются наличием более устойчивых связей, разрушаемых при соответствующих температурах.

Выводы

1. Проведено выделение смолисто-асфальтеновых веществ, определены их элементный и функциональный составы, сняты ИК-спектры, получены рентгенограммы асфальтенов.
2. Показано, что смолы и асфальтены исследованных нефтей являются высокомолекулярными гетероорганическими соединениями.
3. Смолистые вещества отличаются меньшим количеством конденсированных структур в составе макромолекул.
4. Проведена избирательная экстракция смол CCl_4 , C_6H_6 , ацетоном, спиртобензолом. Для полученных узких фракций смол сняты ИК-спектры.
5. Установлено, что смолистые вещества самотлорской нефти имеют больше ароматических, а советской — нафтеновых структур.
6. Проведен дериватографический анализ смол и асфальтенов с исследованием продуктов термической деструкции методом газожидкостной хроматографии.
7. Построены кривые термического разложения и динамики выделения газов CO_2 , CO , CH_4 , H_2 .
8. Рассчитана энергия активации суммарного процесса термической деструкции и образования индивидуальных компонентов газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Смольянинов, Н. М. Смольянинова, К. К. Страмковская. Вопросы химии. Вып. 26. Томск, Изд-во ТГУ, 1969, стр. 22.
2. Н. М. Смольянинова, С. И. Смольянинов, Л. Е. Александрова, В. К. Журба, В. Б. Орловский. Известия ТПИ, т. 253. Томск, Изд-во ТГУ, 1976, стр. 36.
3. С. Р. Сергиенко. Высокомолекулярные соединения нефти. М., «Химия», 1964.
4. Руководство по анализу нефтей. М., «Недра», 1966.