

Ю. В. Савиных

**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 -кетоефиров. 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 $C_{11} - C_{23}$, непредельную 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), образующий 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-