

О. А. РАДЧЕНКО и О. П. БОЛОТСКАЯ

К ВОПРОСУ О СВЯЗИ МЕЖДУ ХАРАКТЕРОМ АСФАЛЬТЕНОВ И ТИПОМ НЕФТЕЙ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 23 VII 1949)

Во всех принятых в настоящее время схемах группового анализа нефтей и других битумов асфальтены осаждаются 40-кратным объемом петролейного эфира по отношению к навеске или ее раствору в бензоле.

Попытка введения иных соотношений между количествами битума и осадителя позволила авторам настоящей заметки внести в группу асфальтенов известное расчленение и привела далее к выявлению некоторых интересных закономерностей в характере асфальтовых компонентов нефтей различного типа.

В серии опытов, проведенных над рядом нефтей, выделение асфальтенов производилось путем применения 5, 10, 20, 30 и 40-кратного объема петролейного эфира по отношению к навеске нефти. Количество выпадавших асфальтенов, естественно, возрастало вместе с избытком осадителя. Применением 40-кратного объема осадителя достигался предел осаждения.

По ходу группового анализа далее производится разделение масел и смол путем адсорбции последних силикагелем из петролейно-эфирного раствора — фильтрата от выделенных асфальтенов. По схеме В. А. Успенского, принятой в Битумной лаборатории ВНИГРИ и представляющей собой видоизменение схемы А. Н. Саханова, силикагель с адсорбированными на нем смолами отмывается от масел холодным петролейным эфиром, после чего смолы экстрагируются последовательно горячим петролейным эфиром, бензолом и спирто-бензолом.

В настоящем исследовании в тех сериях опытов, в которых применялось недостаточное для полного осаждения асфальтенов количество петролейного эфира, часть асфальтенов (более низкомолекулярная) адсорбировалась силикагелем и затем экстрагировалась вместе со смолами бензолом и спирто-бензолом. Обработкой соответствующих фракций (после отгонки растворителя) 40-кратным объемом петролейного эфира авторам удалось выделить асфальтены, названные ими соответственно «бензольными» и «спирто-бензольными», в отличие от выпадающих при первичном осаждении.

Последним для серий с применением 5 и 10-кратного объема петролейного эфира на первой стадии фракционирования авторами присвоено название «высших», так как, естественно, они представляют собой наиболее высокомолекулярные члены в ряду асфальтенов.

Сумма первично осажденных, бензольных и спирто-бензольных асфальтенов, полученная в различных сериях опытов (т. е. при различных объемах осадителя на первой стадии), оказалась величиной постоянной для каждой данной нефти и притом превышающей количество выпадающих при обработке принятым в классической схеме 40-кратным объемом осадителя.

Таблица 1

Количество асфальтенов, выделяемых различными объемами петroleйного эфира

№	Нефть	Серия (объем петroleйного эфира по отношению к навеске нефти на первой стадии обработки)																	
		20		30		40		5		10									
		А с ф а л ь т е н ы в %																	
		первичного осадения		первичного осадения		бензольные		спирто-бензольные		сумма		первичного осадения		бензольные		спирто-бензольные		сумма	
1	Бинагадинская	0,65	0,79	0,89	0,12	0,22	0,91	0,45	0,20	0,61	1,25	0,61	0,26	0,20	0,45	0,20	0,61	1,26	
2	Туймазинская	2,28	2,63	2,83	0,64	0,84	1,62	1,89	0,84	1,62	3,10	1,62	1,89	0,84	1,89	0,84	1,62	3,10	
3	Ишимбаевская свежая из скважины	0,88	0,94	0,99	0,26	0,09	1,10	0,72	0,09	1,10	1,45	0,72	0,72	0,09	0,72	0,09	0,65	1,46	
4	Та же нефть после отгонки легких фракций ¹	0,71	0,87	1,01	0,26	0,09	1,59	0,62	0,09	1,59	2,65	0,62	0,62	0,09	0,62	0,09	1,20	2,75	
5	Ишимбаевская старая ²	1,62	1,63	1,65	0,97	0,14	0,51	1,55	0,14	0,51	1,33 ⁴	1,55	1,55	0,14	1,55	0,14	0,42	1,84 ⁴	
6	Северокамская	1,40	1,42	1,47	0,68	0,17	0,55	0,90	0,17	0,55	1,33 ⁴	0,90	0,90	0,17	0,90	0,17	0,47	1,37	
7	Шубар-кудукская	0,32	0,33	0,34	0,12	0,30	0,84	0,23	0,30	0,84	4,51	0,23	0,23	0,30	0,23	0,30	0,98	4,64	
8	Шугуровская	3,93	4,02	4,29	2,66	0,80	1,55	3,43	0,80	1,55	4,51	3,43	3,43	0,80	3,43	0,80	0,98	4,64	
9	Грозненская беспарафинная	0,64	0,68	0,74	0,01	0,09	0,49	0,53	0,09	0,49	0,85 ⁴	0,53	0,53	0,09	0,53	0,09	0,51	1,08	
10	Грозненская слабopафинистая	0,66	0,74	0,75	0,36	0,06	0,47	0,52	0,06	0,47	0,76 ⁴	0,52	0,52	0,11	0,52	0,11	0,51	1,14	
11	Грозненская парафинистая	0,51	0,53	0,58	0,23	0,06	0,31	0,40	0,06	0,31	1,77	0,40	0,40	0,11	0,40	0,11	0,51	1,14	
12	Та же нефть выветренная ³	—	1,72	1,86	1,46	0	0,31	1,57	0	0,31	1,77	1,57	1,57	0	1,57	0	0,29	1,86	
13	Та же нефть из естественного закиривания	—	2,43	2,44	2,29	—	—	2,42	—	—	—	2,42	2,42	—	2,42	—	0,37	2,81	
14	Нефть из естественного выхода (без паспорта)	1,85	1,85	1,92	1,68	0	0,50	1,80	0	0,50	2,18	1,80	1,80	0	1,80	0	0,40	2,20	
15	Чусовская	8,93	9,04	9,08	8,50	0,44	0,72	8,90	0,44	0,72	9,66	8,90	8,90	0,44	8,90	0,44	0,30	9,81	

¹ Количество асфальтенов дано в пересчете на исходную нефть.² Нефть хранилась 11 лет в плохо закупоренной бутылке, заполненной наполовину.³ Выветривалась 6 мес. в термостате при 50°. Количество асфальтенов дано в пересчете на исходную нефть.⁴ Асфальтены частично оставались адсорбированными силикателем.

Дополнительному выпадению асфальтенов из фракций смол, очевидно, может быть дано следующее объяснение. Известно, что асфальтены находятся в нефти в виде коллоидного раствора. Являясь лиофобными в отношении углеводородов метанового и нафтенового рядов, они коагулируются достаточным избытком легкого петролейного эфира и выпадают из раствора. В нефтях, по существу имеется явление цепного растворения асфальтенов в смолах и, в свою очередь, этого раствора в маслах. В силу присутствия в нефтях большего или меньшего количества ароматических углеводородов, способствующих удержанию асфальтенов в растворе, петролейный эфир, очевидно, даже и при значительном избытке может осадить не все асфальтены. По удалении масел система нарушается, так как выпадает звено буферной цепи, составлявшее переход от раствора асфальтенов в смолах к петролейному эфиру. Этот момент облегчает коагуляцию асфальтенов, оставшихся в растворе при первичной обработке.

Табл. 1 представляет собой сводку результатов проведенного авторами исследования ряда нефтей по указанной схеме.

На рис. 1 изображены кривые выхода асфальтенов, осажденных различными объемами петролейного эфира.

По оси ординат отложены количества выделенных в отдельных сериях опытов асфальтенов первичного осаждения в процентах от количества асфальтенов, выпадающих при обработке соответствующей нефти 40-кратным объемом осадителя. По оси абсцисс отложены количества примененного для осаждения петролейного эфира, причем для каждой кривой нуль сдвинут по отношению к предыдущей кривой вправо в целях обеспечения наглядной картины. Номера кривых соответствуют порядку расположения нефтей в табл. 1.

По характеру кривых может быть выделено два крайних типа, между которыми имеется группа промежуточного характера.

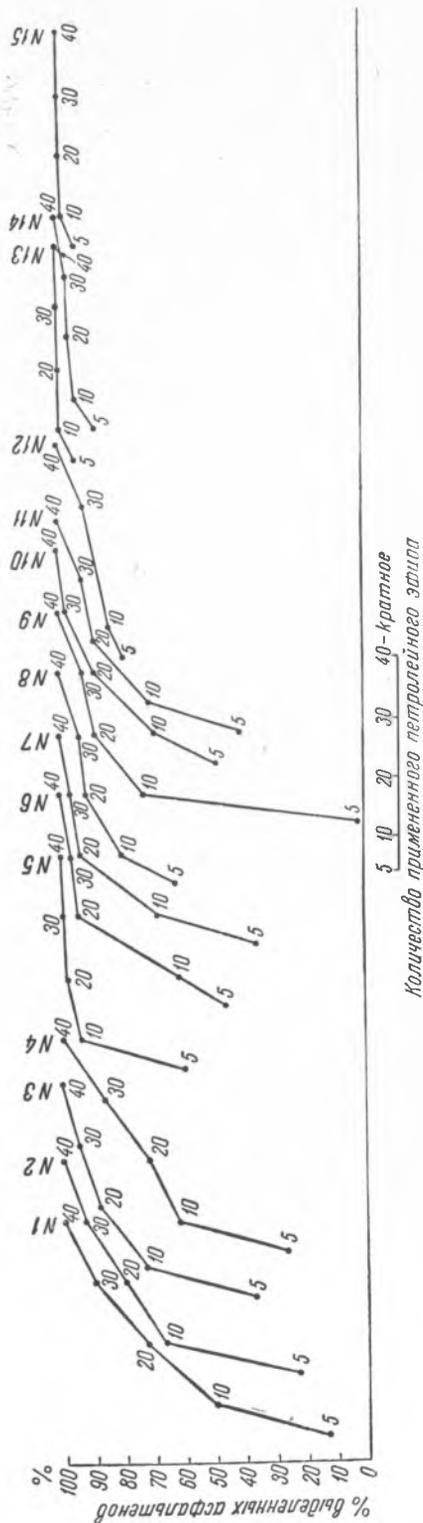


Рис. 1. Кривые осаждения асфальтенов различным количеством петролейного эфира

Для первого типа (нефти №№ 12, 13, 14, 15) характерна кривая, близкая к горизонтальной прямой; для второго (нефти №№ 1, 2, 3, 4, 9, 10, 11) — кривая, отличающаяся пологим подъемом.

В нефтях промежуточного типа (нефти №№ 5 и 6) отмечается крутой подъем в начале кривой и близость к кривым первого типа в дальнейшем ее ходе.

Сопоставление конфигурации кривых с химическим характером нефтей приводит к заключению, что основным моментом, определяющим принадлежность нефти к тому или иному из выделенных авторами типов, не являются ни углеводородный их состав, ни количество легких фракций, ни содержание в них сернистых соединений.

Для первого типа, названного авторами по наиболее характерной в соответствующей группе нефти «чусовским», объединяющим моментом является наличие вторичного окислительного превращения принадлежащих к нему нефтей.

Тот же момент, видимо, играл некоторую роль в геохимической истории нефтей, принадлежащих к промежуточному типу.

Повидимому, при окислении нефти в характере асфальтенов происходят какие-то изменения, способствующие большей легкости их коагуляции петролейным эфиром. В системе масла — смолы — асфальтены, очевидно, происходит разрыв, чем облегчается выделение асфальтенов недостаточным в обычном случае объемом петролейного эфира. Характерно, что в большинстве нефтей «чусовского» типа количество дополнительных асфальтенов, выделяемых из бензолной и спирто-бензолной фракций, невелико, что также хорошо согласуется с представлением о большей легкости коагуляции асфальтенов в окисленных нефтях.

Выведенная на основании настоящей работы закономерность безусловно имеет характер лишь первого приближения и обработка большего материала, очевидно, могла бы выявить более ясные зависимости между характером нефтей и количеством и типом их асфальтенов.

Поступило
19 VII 1949