



Handbook of Petroleum Analysis

JAMES G. SPEIGHT

CD-WINC
Laramie, Wyoming



A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION

New York • Chichester • Weinheim • Brisbane • Singapore • Toronto

Джеймс Г. Спейт

Анализ нефти

Справочник

*Перевод с английского под редакцией
канд. хим. наук Нехамкиной Л. Г.,
канд. хим. наук Новикова Е. А.*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

Санкт-Петербург
2012

ЦЕНТР
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ
ПРОФЕССИЯ

ББК 35.514я2
УДК 665.61:543(035)
С71

Джеймс Г. Спейт

С71 Анализ нефти. Справочник: пер. с англ. под ред. Л. Г. Нехамкиной, Е. А. Новикова — СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. — 480 с., ил.

ISBN 978-5-91884-014-6
ISBN 978-3-0-471-36167-1 (англ.)

Уникальный справочник полностью посвящен вопросам анализа нефти. Книга содержит информацию о химических, физических, оптических, электрических и термических свойствах нефти. Все методы анализа описаны в соответствии с действующими международными стандартами и снабжены комментариями и пояснениями. Отдельные главы посвящены вопросам нестабильности, несовместимости, структуре нефти и картированию сырья.

Издание предназначено для широкого круга специалистов и сотрудников производственных и испытательных лабораторий нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих производств, НПЗ, нефтехимических предприятий, специалистов по дистрибуции и экспорту нефти и нефтепродуктов, исследователей и студентов профильных специальностей.

ББК 35.514я2
УДК 665.61:543(035)

All rights reserved (including those of translation into other languages). This translation published under license. No part of this book may be reproduced in any form by photoprinting, microfilm or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Информация, содержащаяся в данной книге, получена из источников, рассматриваемых издательством как надежные. Тем не менее, имея в виду возможные человеческие или технические ошибки, издательство не может гарантировать абсолютную точность и полноту приводимых сведений и не несет ответственности за возможные ошибки, связанные с использованием книги.

ISBN 978-0-471-36167-1 (англ.)
ISBN 978-5-91884-014-6

© John Wiley & Sons, Inc., 2001
© ЦОП «Профессия», 2010
© Перевод, оформление: ЦОП «Профессия», 2010

Предисловие к русскому изданию

Уважаемые читатели!

Перед вами русский перевод книги Джеймса Спейта «Руководство по анализу нефти». Книга не является ни учебником, ни справочником. Это именно «руководство» в широком понимании этого слова. Задача книги, по словам самого автора, — «нарисовать целостную картину нефти». В определенной мере автору это удалось. Картина эта, как полотно Рубенса, написана широкими мазками и яркими красками. Так же, как и Рубенс, автор, в угоду общей картине, не уделяет большого внимания деталям. Речь автора мало похожа на речь письменного изложения, она больше напоминает серию лекций, прочитанных вслух и потом записанных. Лектор как бы держит в руках научные публикации, посвященные анализу нефти, перебирает их, рассказывает о каждой, об одной кратко, о другой — более подробно. Он не всегда обращает внимание на литературную стройность изложения и грамматическую правильность фраз, называет нефть «зверем», доходчиво и наглядно объясняет, почему неверны устоявшееся в прошлом веке представление о больших, даже гигантских размерах «молекул» асфальтенов. Компоненты асфальтенов — скорее малые полиядерные ароматические системы, а укрупнение этих компонентов происходит в процессе выделения, подобно укрупнению «молекул» белка при варке яиц, что говорит об «измерении свойств» и т. п. Переводчики и редакторы старались по возможности найти компромисс между оригинальностью авторского стиля и читабельностью текста.

Книга хорошо и правильно структурирована. Спейт рассказывает о нефти *ad hoc*: начинает с происхождения нефтей и развития нефтеаналитической химии, говорит о химическом составе и классификации нефтей, перечисляет и кратко описывает все основные методы испытаний по категориям: термические, электрические, оптические/спектральные, хроматографические, методы с использованием химических превращений, определение структурных групп, молекулярной массы, нестабильности и несовместимости. Особенно важными для нефтепереработчика являются две последние главы, посвященные продуктивному использованию полученных аналитических данных в целях извлечения наибольшей выгоды при переработке.

Большинство аналитических методов, на которые ссылается автор, являются методами Американского общества по испытанию материалов (*ASTM*), аутентичные переводы которых на русский язык доступны. Но есть и много ссылок на научные работы 90-х гг. прошлого века, малодоступных для российского читателя, да и сильно устаревших. Однако это не умаляет достоинств книги. Ее задача в другом.

Это — *введение* в аналитическую химию нефти, попытка систематизации методов и представления их во взаимосвязи. Это — обзор литературы, посвященной исследованию состава и свойств нефти, существовавшей на момент написания книги. Обзор систематический, но весьма краткий. Не руководство по анализу, а руководство по пониманию того, что и зачем нужно анализировать. Автор систематически

развивает главную мысль о том, что основной целью анализа является понимание того, что можно из данной нефти произвести наиболее оптимальным образом. Не это ли самое главное для нефтепереработчика?

Новой идеей для российского читателя, которую сам автор новой не считает, является представление нефти как двумерного «континуума», непрерывного спектра соединений в координатах молекулярная масса — типы соединений. Основная идея такого представления состоит в том, что соединения конкретных химических типов, в том числе углеродных, содержатся во всем спектре, причем количество их плавно меняется от одной части спектра к другой. В левой части спектра, соответствующей небольшим молекулярным массам, находятся большей частью парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, а асфальтеновая фракция и смолы располагаются в высокомолекулярном конце этого спектра. Автор использует термин «структура нефти», понимая под ней именно такой спектр из типов соединений в качестве «структурных элементов». Таким образом, в классификацию нефтей вносится второе измерение, что является новым для российской нефтяной школы.

Книга издана в оригинале в 2001 г., и с того времени аналитическая наука ушла далеко вперед. Так, например, для определения серы методом рентгеновской флуоресценции больше не применяют радиоактивные изотопы. В хроматографических методах набивные колонки повсеместно вытеснены капиллярными. Для определения площади пиков спектров давно уже не взвешивают бумагу. Появились и новые инструментальные методы определения металлов. Тем не менее практически все основные методы *ASTM*, упомянутые в книге, являются актуальными и сегодня.

К сожалению, можно добавить, что других системных обобщающих трудов по анализу нефти и нефтепродуктов ни в США, ни в Европе (не говоря уже о России) с тех пор не появилось. Это не удивительно. Все секреты, связанные с таким стратегическим продуктом, как нефть, тщательно охраняются нефтяными компаниями и в публичные публикации просачиваются редко и помалу. Поэтому книгу можно назвать открытием. Безусловны и неоспоримы факты научных творческих поисков. А также сомнений, неудач, редких озарений, удачных догадок; «прорехи» в науке, изучающей сложную загадку природы нефти, делают ее интересной, живой со своими компромиссами, неожиданными выводами и решениями. Пусть эта книга станет если не настольной, то просто ценной книгой в коллекциях всех, интересующихся нефтью, поможет понять, как «чистая» наука тесно переплетена с практической, привьет молодым исследователям уважение к классикам, научит их не бояться спорить с устоявшимися представлениями и классиками, идти дальше них.

*Нехамкина Людмила Григорьевна
Новиков Евгений Анатольевич*

Оглавление

Химический анализ. Перечень монографий по аналитической химии и областей применения ее методов	11
Таблица используемых в тексте аббревиатур и сокращений	16
Предисловие	17
Глава 1. Определения и история	20
1.1. Введение	20
1.2. Определения	25
1.3. Исторические аспекты	29
1.4. Современное состояние	35
1.5. Анализы и спецификации	37
Список использованных источников	42
Глава 2. Химический состав	43
2.1. Введение	43
2.2. Элементный состав	44
2.3. Химический состав	46
Список использованных источников	72
Глава 3. Классификация	76
3.1. Введение	76
3.2. Системы классификации	77
3.3. Другие системы	90
Список использованных источников	94
Глава 4. Физические свойства	96
4.1. Введение	96
4.2. Элементный состав	101
4.3. Содержание металлов	108
4.4. Плотность, удельный вес и плотность в градусах API	111
4.5. Вязкость	117
4.6. Поверхностное и межфазное натяжения	128
Список использованных источников	133
Глава 5. Термические свойства	135
5.1. Введение	135
5.2. Летучесть	135
5.3. Сжижение и затвердевание	150
5.4. Углеродистый (коксовый) остаток	155
5.5. Анилиновая точка	158
5.6. Теплоемкость	159
5.7. Скрытая теплота	160
5.8. Энтальпия, или теплосодержание	163
5.9. Теплопроводность	163
5.10. Зависимости давление-объем-температура	164
5.11. Теплота сгорания	165
5.12. Критические свойства	167
Список использованных источников	169

Глава 6. Электрические и оптические свойства	171
6.1. Введение	171
6.2. Электрические свойства	172
6.3. Оптические свойства	175
Список использованных источников	179
Глава 7. Спектральные методы	180
7.1. Введение	180
7.2. Инфракрасная спектроскопия	181
7.3. Ядерный магнитный резонанс	184
7.4. Масс-спектрометрия	191
7.5. Ультрафиолетовая спектроскопия	197
7.6. Дифракция рентгеновских лучей	197
Список использованных источников	198
Глава 8. Химические методы	200
8.1. Введение	200
8.2. Анализ функциональных групп	202
8.3. Гидрирование	207
8.4. Окисление	213
8.5. Галогенирование	216
8.6. Термические методы	217
8.7. Другие методы	220
Список использованных источников	221
Глава 9. Фракционный состав	223
9.1. Введение	223
9.2. Дистилляция	225
9.3. Обработка растворителями	234
9.4. Адсорбция	242
9.5. Химические методы	252
Список использованных источников	257
Глава 10. Хроматографический анализ	259
10.1. Введение	259
10.2. Газовая хроматография	260
10.3. Имитированная дистилляция	266
10.4. Адсорбционная хроматография	269
10.5. Гель-проникающая хроматография	275
10.6. Ионообменная хроматография	279
10.7. Высокоэффективная жидкостная хроматография	281
10.8. Сверхкритическая флюидная хроматография	283
10.9. Тонкослойная хроматография	285
Список использованных источников	286
Глава 11. Структурно-групповой анализ	290
11.1. Введение	290
11.2. Методы, основанные на физических свойствах	293
11.3. Спектральные методы	306
11.4. Методы анализа гетероатомных систем	323
Список использованных источников	327

Глава 12. Молекулярная масса	332
12.1. Введение	332
12.2. Методы измерения молекулярной массы	333
12.3. Молекулярная масса летучих фракций	344
12.4. Молекулярная масса нелетучих фракций	344
Список использованных источников	355
Глава 13. Нестабильность и несовместимость	357
13.1. Введение	357
13.2. Оценка нестабильности и несовместимости	364
13.3. Прямые методы испытаний	367
13.4. Косвенные методы испытаний	373
Список использованных источников	382
Глава 14. Использование данных — структура нефти	384
14.1. Введение	384
14.2. Структура нефти	386
14.3. Стабильность и нестабильность сырой нефти	394
Список использованных источников	403
Глава 15. Использование данных — картирование и предсказуемость	406
15.1. Введение	406
15.2. Картирование сырья	408
15.3. Заключение	428
Список использованных источников	428
Стандартные методы ASTM, упоминаемые в тексте книги (по состоянию на 01 июля 2010 г.)	430
Глоссарий	449
Предметный указатель	468

Химический анализ

Перечень монографий по аналитической химии и областей применения ее методов

Редактор перечня — Д. Д. Вайнфорднер

- Vol. 1. The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards, and Solvents. *Second Edition*. By the late Morris B. Jacobs
- Vol. 2. Chromatographic Adsorption Analysis. By Harold H. Strain (*out of print*)
- Vol. 3. Photometric Determination of Traces of Metals. *Fourth Edition* Part I: General Aspects. By E. B. Sandell and Hiroshi Onishi Part IIA: Individual Metals, Aluminum to Lithium. By Hiroshi Onishi Part IIB: Individual Metals, Magnesium to Zirconium. By Hiroshi Onishi
- Vol. 4. Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis. By John F. Flagg (*out of print*)
- Vol. 5. Aquametry: A Treatise on Methods for the Determination of Water. *Second Edition (in three parts)*. By John Mitchell, Jr. and Donald Milton Smith
- Vol. 6. Analysis of Insecticides and Acaricides. By Francis A. Gunther and Roger C. Blinn (*out of print*)
- Vol. 7. Chemical Analysis of Industrial Solvents. By the late Morris B. Jacobs and Leopold Scheltan
- Vol. 8. Colorimetric Determination of Nonmetals. *Second Edition*. Edited by the late David F. Boltz and James A. Howell
- Vol. 9. Analytical Chemistry of Titanium Metals and Compounds. By Maurice Codell
- Vol. 10. The Chemical Analysis of Air Pollutants. By the late Morris B. Jacobs
- Vol. 11. X-Ray Spectrochemical Analysis. *Second Edition*. By L. S. Birks
- Vol. 12. Systematic Analysis Surface-Active Agents. *Second Edition*. By Milton J. Rosen and Henry A. Goldsmith
- Vol. 13. Alternating Current Polarography and Tensammetry. By B. Breyer and H. H. Bauer
- Vol. 14. Flame Photometry. By R. Hermann and J. Alkemade
- Vol. 15. The Titration of Organic Compounds (*in two parts*). By M. R. F. Ashworth
- Vol. 16. Complexation in Analytical Chemistry: A guide for the Critical Selection of Analytical Methods Based on Complexation Reactions. By the late Anders Ringbom
- Vol. 17. Electron Probe Microanalysis. *Second Edition*. By L. S. Birks
- Vol. 18. **Organic Complexing Reagents: Structure, Behaviour, and Application to Inorganic Analysis.** By D. D. Perrin
- Vol. 19. Thermal Analysis. *Third Edition*. By Wesley Wm. Wendlandt
- Vol. 20. Amperometric Titrations. By John T. Stock
- Vol. 21. Reflectance Spectroscopy. By Wesley Wm. Wendlandt and Harry G. Hecht
- Vol. 22. The Analytical Toxicology of Industrial Inorganic Poisons. By the late Morris B. Jacobs
- Vol. 23. The Formation and Properties of Precipitates. By Alan G. Walton
- Vol. 24. Kinetics in Analytical Chemistry. By Harry B. Mark, Jr. and Garry A. Rechintz
- Vol. 25. Atomic Absorption Spectroscopy. *Second Edition*. By Morris Slavin
- Vol. 26. Characterization of Organometallic Compounds (*in two parts*). Edited by Minoru Tsutsui
- Vol. 27. Rock and Mineral Analysis. *Second Edition*. By Wesley M. Johnson and John A. Maxwell
- Vol. 28. The Analytical Chemistry of Nitrogen and Its Compounds (*in two parts*). Edited by C. A. Streuli and Philip R. Averell

- Vol. 29. The Analytical Chemistry of Sulphur and Its Compounds (*in three parts*). By J. H. Karchmer
- Vol. 30. Ultramicro Elemental Analysis. By Giinther Tolg
- Vol. 31. Photometric Organic Analysis (*in two parts*). By Eugene Sawicki
- Vol. 32. Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures. By Frederick T. Weiss
- Vol. 33. Masking and Demasking of Chemical Reactions. By D. D. Perrin
- Vol. 34. Neutron Activation Analysis. By D. De Soete, R. Gijbels, and J. Hoste
- Vol. 35. Laser Raman Spectroscopy. By Marvin C. Tobin
- Vol. 36. Emission Spectrochemical Analysis. By Morris Slavin
- Vol. 37. Analytical Chemistry of Phosphorous Compounds. Edited by M. Halmann
- Vol. 38. **Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry.** By J. D. Winefordner, S. G. Schulman and T. C. O'Haver
- Vol. 39. **Activation Analysis with Neutron Generators.** By Sam S. Nargolwalla and Edwin P. Przybylowicz
- Vol. 40. **Determination of Gaseous Elements in Metals.** Edited by Lynn L. Lewis, Laben M. Melnick, and Ben D. Holt
- Vol. 41. Analysis of Silicones. Edited by A. Lee Smith
- Vol. 42. Foundations of Ultracentrifugal Analysis. By H. Fujita
- Vol. 43. Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy. By Peter R. Griffiths
- Vol. 44. Microscale Manipulations in Chemistry. By T. S. Ma and V. Horak
- Vol. 45. Thermometric Titrations. By J. Barthel
- Vol. 46. Trace Analysis: Spectroscopic Methods for Elements. Edited by J. D. Winefordner
- Vol. 47. Contamination Control in Trace Element Analysis. By Morris Zief and James W. Mitchell
- Vol. 48. Analytical Applications of NMR. By D. E. Leyden and R. H. Cox
- Vol. 49. Measurement of Dissolved Oxygen. By Michael L. Hitchman
- Vol. 50. Analytical Laser Spectroscopy. Edited by Nicolo Omenetto
- Vol. 51. Trace Element Analysis of Geological Materials. By Roger D. Reeves and Robert R. Brooks
- Vol. 52. Chemical Analysis by Microwave Rotational Spectroscopy. By Ravi Varma and Lawrence W. Hrubesh
- Vol. 53. Information Theory As Applied to Chemical Analysis. By Karl Eckschlager and Vladimir Stepanek
- Vol. 54. **Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-solving.** By A. Lee Smith
- Vol. 55. Archaeological Chemistry. By Zvi Goffer
- Vol. 56. Immobilized Enzymes in Analytical and Clinical Chemistry. By P. W. Carr and L. D. Bowers
- Vol. 57. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. By Allan Rosenzweig
- Vol. 58. Analysis of Pesticide Residues. Edited by H. Anson Moye
- Vol. 59. Affinity Chromatography. By William H. Scouten
- Vol. 60. Quality Control in Analytical Chemistry. *Second Edition.* By G. Kateman and L. Buydens
- Vol. 61. Direct Characterization of Fineparticles. By Brian H. Kaye
- Vol. 62. Flow Injection Analysis. By J. Ruzicka and E. H. Hansen
- Vol. 63. Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Edited by Hassan Windawi and Floyd Ho
- Vol. 64. Analytical Aspects of Environmental Chemistry. Edited by David F. S. Natusch and Philip K. Hopke
- Vol. 65. The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis. By D. Luc Massart and Leonard Kaufman
- Vol. 66. Solid Phase Biochemistry: Analytical and Synthetic Aspects. Edited by William H. Scouten
- Vol. 67. An Introduction to Photoelectron Spectroscopy. By Pradip K. Ghosh
- Vol. 68. Room Temperature Phosphorimetry for Chemical Analysis. By Tuan Vo-Dinh

- Vol. 69. Potentiometry and Potentiometric Titrations. By E. P. Serjeant
- Vol. 70. Design and Application of Process Analyzer Systems. By Paul E. Mix
- Vol. 71. Analysis of Organic and Biological Surfaces. Edited by Patrick Echlin
- Vol. 72. **Small Bore Liquid Chromatography Columns: Their Properties and Uses.** Edited by Raymond P. W. Scott
- Vol. 73. Modern Methods of Particle Size Analysis. Edited by Howard G. Barth
- Vol. 74. Auger Electron Spectroscopy. By Michael Thompson, M. D. Baker, Alec Christie, and J. F. Tyson
- Vol. 75. Spot Test Analysis: Clinical, Environmental, Forensic and Geochemical Applications. By Ervin Jungreis
- Vol. 76. Receptor Modeling in Environmental Chemistry. By Philip K. Hopke
- Vol. 77. Molecular Luminescence Spectroscopy: Methods and Applications (*in three parts*). Edited by Stephen G. Schulman
- Vol. 78. Inorganic Chromatographic Analysis. Edited by John C. MacDonald
- Vol. 79. Analytical Solution Calorimetry. Edited by J. K. Grime
- Vol. 80. Selected Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples. By Jon C. VanLoon
- Vol. 81. The Analysis of Extraterrestrial Materials. By Isidore Adler
- Vol. 82. Chemometrics. By Muhammad A. Sharaf, Deborah L. Illman, and Bruce R. Kowalski
- Vol. 83. Fourier Transform Infrared Spectrometry. By Peter R. Griffiths and James A. de Haseth
- Vol. 84. Trace Analysis: Spectroscopic Methods for Molecules. Edited by Gary Christian and James B. Callis
- Vol. 85. Ultratrace Analysis of Pharmaceuticals and Other Compounds of Interest. Edited by S. Ahuja
- Vol. 86. Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends. By A. Benninghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner
- Vol. 87. Analytical Applications of Lasers. Edited by Edward H. Piepmeier
- Vol. 88. Applied Geochemical Analysis. By C. O. Ingamells and F. F. Pitard
- Vol. 89. Detectors for Liquid Chromatography. Edited by Edward S. Yeung
- Vol. 90. **Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy: Part I: Methodology, Instrumentation, and Performance; Part II: Applications and Fundamentals.** Edited by J. M. Boumans
- Vol. 91. Applications of New Mass Spectrometry Techniques in Pesticide Chemistry. Edited by Joseph Rosen
- Vol. 92. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques, of EXAFS, SEXAFS, and XANES. Edited by D. C. Konnigsberger
- Vol. 93. Quantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships. By Roman Kaliszan
- Vol. 94. Laser Remote Chemical Analysis. Edited by Raymond M. Measures
- Vol. 95. Inorganic Mass Spectrometry. Edited by F. Adams, R. Gijbels, and R. Van Grieken
- Vol. 96. Kinetic Aspects of Analytical Chemistry. By Horacio A. Mottola
- Vol. 97. Two-Dimensional NMR Spectroscopy. By Jan Schraml and Jon M. Bellama
- Vol. 98. High Performance Liquid Chromatography. Edited by Phyllis R. Brown and Richard A. Hartwick
- Vol. 99. X-Ray Fluorescence Spectrometry. By Ron Jenkins
- Vol. 100. Analytical Aspects of Drug Testing. Edited by Dale G. Deustch
- Vol. 101. Chemical Analysis of Polycyclic Aromatic Compounds. Edited by Tuan VoDinh
- Vol. 102. Quadrupole Storage Mass Spectrometry. By Raymond E. March and Richard J. Hughes
- Vol. 103. Determination of Molecular Weight. Edited by Anthony R. Cooper
- Vol. 104. Selectivity and Detectability Optimization in HPLC. By Satinder Ahuja
- Vol. 105. Laser Microanalysis. By Lieselotte Moenke-Blankenburg
- Vol. 106. Clinical Chemistry. Edited by E. Howard Taylor

- Vol. 107. Multielement Detection Systems for Spectrochemical Analysis. By Kenneth W. Busch and Marianna A. Busch
- Vol. 108. Planar Chromatography in the Life Sciences. Edited by Joseph C. Touchstone
- Vol. 109. Fluorometric Analysis in Biomedical Chemistry: Trends and Techniques Including HPLC Applications. By Norio Ichinose, George Schwedt, Frank Michael Schnepel, and Kyoko Adochi
- Vol. 110. An Introduction to Laboratory Automation. By Victor Cerda and Guillermo Ramis
- Vol. 111. Gas Chromatography: Biochemical, Biomedical, and Clinical Applications. Edited by Ray E. Clement
- Vol. 112. The Analysis Chemistry of Silicones. Edited by A. Lee Smith
- Vol. 113. Modern Methods of Polymer Characterization. Edited by Howard G. Barth and Jimmy W. Mays
- Vol. 114. Analytical Raman Spectroscopy. Edited by Jeanette Graselli and Bernard J. Bulkin
- Vol. 115. Trace and Ultratrace Analysis by HPLC. By Satinder Ahuja
- Vol. 116. Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis. By William D. Ehmann and Diane E. Vance
- Vol. 117. Applications of Fluorescence in Immunoassays. By Ilkka Hemmila
- Vol. 118. Principles and Practice of Spectroscopic Calibration. By Howard Mark
- Vol. 119. Activation Spectrometry in Chemical Analysis. By S. J. Parry
- Vol. 120. Remote Sensing by Fourier Transform Spectrometry. By Reinhard Beer
- Vol. 121. **Detectors for Capillary Chromatography. Edited by Herbert H. Hill and Dennis Mc-Minn**
- Vol. 122. Photochemical Vapor Deposition. By J. G. Eden
- Vol. 123. Statistical Methods in Analytical Chemistry. By Peter C. Meier and Richard Ziind
- Vol. 124. Laser Ionization Mass Analysis. Edited by Akos Vertes, Renaat Gijbels, and Fred Adams
- Vol. 125. **Physics and Chemistry of Solid State Sensor Devices. By Andreas Mandelis and Constantinos Christofides**
- Vol. 126. Electroanalytical Stripping Methods. By Khjena Z. Brainina and E. Neyman
- Vol. 127. Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Edited by Markus W. Sigrist
- Vol. 128. Information Theory in Analytical Chemistry. By Karel Eckschlager and Klaus Danzer
- Vol. 129. Flame Chemiluminescence Analysis by Molecular Emission Cavity Detection. Edited by David Stiles, Anthony Calokerinos, and Alan Townshend
- Vol. 130. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. By Jiri Dedina and Dimiter L. Tsalev
- Vol. 131. Selective Detectors: Environmental, Industrial, and Biomedical Applications. Edited by Robert E. Sievers
- Vol. 132. High Speed Countercurrent Chromatography. Edited by Yoichiro Ito and Walter D. Conway
- Vol. 133. Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry. By Sven A. E. Johansson, John L. Campbell, and Klas G. Malmqvist
- Vol. 134. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. By Stephen E. Bialkowski
- Vol. 135. Element Speciation in Bioinorganic Chemistry. Edited by Sergio Caroli
- Vol. 136. Laser-Enhanced Ionization Spectrometry. Edited by John C. Travis and Gregory C. Turk
- Vol. 137. Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy. Edited by Xue Feng Wang and Brian Herman
- Vol. 138. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. By Ron Jenkins and Robert L. Snyder
- Vol. 139. Modern Techniques in Electroanalysis. Edited by Petr Vanýsek
- Vol. 140. Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis. By Reinhold Klockenkamper
- Vol. 141. Spot Test Analysis: Clinical, Environmental, Forensic, and Geochemical Applications, Second Edition. By Ervin Jungreis

- Vol. 142. The Impact of Stereochemistry on Drug Development and Use. Edited by Hassan Y. Aboul-Enein and Irving W. Wainer
- Vol. 143. Macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry. Edited by Yury A. Zolotov
- Vol. 144. **Surface-Launched Acoustic Wave Sensors: Chemical Sensing and Thin-Film Characterization.** By Michael Thompson and David Stone
- Vol. 145. Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry. Edited by T. J. Platzner
- Vol. 146. **High Performance Capillary Electrophoresis: Theory, Techniques, and Applications.** Edited by Morteza G. Khaledi
- Vol. 147. Solid Phase Extraction: Principles and Practice. By E. M. Thurman
- Vol. 148. **Commercial Biosensors: Applications to Clinical, Bioprocess and Environmental Samples.** Edited by Graham Ramsay
- Vol. 149. A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. By David J. Butcher and Joseph Sneddon
- Vol. 150. Principles of Chemical and Biological Sensors. Edited by Dermot Diamond
- Vol. 151. Pesticide Residue in Foods: Methods, Technologies, and Regulations. By W. George Fong, H. Anson Moye, James N. Seiber, and John P. Toth
- Vol. 152. X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Second Edition.* By Ron Jenkins
- Vol. 153. Statistical Methods in Analytical Chemistry. *Second Edition.* By Peter C. Meier and Richard E. Zind
- Vol. 154. Modern Analytical Methodologies in Fat and Water Soluble Vitamins. Edited by Won O. Song, Gary R. Beecher and Ronald R. Eitenmiller
- Vol. 155. Modern Analytical Methods in Arts and Archaeology. Edited by Enrico Ciliberto and Guiseppe Spoto
- Vol. 156. **Shpol'skii Spectroscopy and Others Site Selection Methods: Applications in Environmental Analysis, Bioanalytical Chemistry and Chemical Physics.** Edited by C. Goojier, F. Ariese and J. W. Hofstraat
- Vol. 157. Raman Spectroscopy for Chemical Analysis. By Richard L. McCreery
- Vol. 158. Handbook of Petroleum Analysis. By James G. Speight

Таблица используемых в тексте аббревиатур и сокращений

<i>AAS</i>	Атомно-абсорбционная спектрометрия
<i>API</i>	Американский нефтяной институт
<i>ASTM</i>	Американское общество по испытаниям материалов
<i>CI</i>	Индекс корреляции
<i>EI</i>	Энергетический институт
<i>IP</i>	Институт нефти
<i>ICAP</i>	Спектрометрия с индуктивно связанной плазмой аргона
<i>FXPS</i>	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
<i>H/C</i>	Отношение числа атомов водорода к углероду
<i>XANES</i>	Граничная рентгеновская абсорбционная спектроскопия
<i>XRF</i>	Рентгено-флуоресцентная спектроскопия
<i>ИТК</i>	Истинная температура кипения
<i>ВЭЖХ</i>	Высокоэффективная жидкостная хроматография
<i>ГЖХ</i>	Газожидкостная хроматография
<i>ГХ</i>	Газовая хроматография
<i>ИС</i>	Инфракрасная спектроскопия
<i>МС</i>	Масс-спектрометрия
<i>УС</i>	Ультрафиолетовая спектроскопия
<i>ЯМР</i>	Ядерный магнитный резонанс

Предисловие

Попытки понять химические процессы и управлять ими предпринимались на протяжении веков, но наиболее интенсивно технологические инновации и научные исследования развивались в течение последних ста лет. Большинство таких усилий фокусировалось на использовании полученных знаний для производства необходимых изделий и улучшения их характеристик.

Именно знания, получаемые в ходе научных экспериментов, позволяют понять, как преобразовать исходное сырье в конечный продукт. Основой для понимания проблем, которые могут возникнуть в ходе переработки различных видов сырья, служит аналитическая химия. В данной книге рассматривается применение ее методов для определения свойств и предсказания поведения различных видов сырья, используемого в нефтеперерабатывающей промышленности.

В XX в. ученые приобрели большой опыт в области использования химических знаний для лучшего понимания природы нефти, ее тяжелых остатков, битума, а также влияния типа сырья на способ его переработки и ассортимент продукции. В научной и технической литературе можно найти большое количество «правил» переработки вида «что делать» и «чего не делать», но по существу выбор этих конкретных «правил» зависит от результатов химического анализа.

Нефти значительно различаются по физическим свойствам. Несмотря на наличие значительного количества разработанных методов испытаний, направленных на выбор способов переработки различных видов сырья, их продолжают разрабатывать и в настоящее время. Оценка возможности использования нефти в качестве сырья обычно предполагает определение одного или нескольких физических свойств, на основе которых можно получить ряд основных показателей, необходимых для выбора методов переработки.

Различные организации по стандартизации, например Американское общество по испытаниям материалов в Северной Америке и Институт нефти в Великобритании, потратили много времени и усилий для стандартизации методов испытаний и соответствующей оценки нефти и нефтепродуктов.

Необходимость переработки нефтеперерабатывающими заводами более тяжелых видов сырья (например, тяжелых остатков нефти и битума) привела к эволюции аналитических методов, используемых для легких видов сырья, и их адаптации для получения данных, требуемых для разработки схем переработки тяжелых продуктов. Кроме того, выбор наиболее подходящих аналитических процедур помогает предсказать поведение сырья в процессах его добычи и переработки.

Значительное разнообразие химических и физических свойств нефти обусловило постоянное расширение спектра методов испытаний, направленных на выбор оптимального способа переработки. Первоначальное исследование природы нефти позволяет сделать вывод о наиболее рациональном способе переработки и корреляции различных свойств с присутствующими в нефти типами структур, а следовательно, дает возможность классифицировать нефти. Правильная интерпретация данных исследований сырой нефти требует понимания этих данных.

Именно поэтому знание состава нефти, тяжелых нефтяных остатков и битума, а также химических и физических свойств этих видов сырья является крайне важным.

Эффективная оценка сырья или получаемых продуктов путем испытаний обеспечивает их соответствие требованиям соответствующих спецификаций. Такие испытания призваны обеспечить надлежащий контроль качества продукции без лишних ограничений и с минимальными прикладываемыми усилиями при их выполнении.

В процессе эксплуатации качество продукта оценивают по рабочим характеристикам, которые, в конечном счете, и являются основными критериями его качества. Следовательно, для оценки качества нужно найти показатели, которые позволят оценить продукт в условиях эксплуатации и подобрать и провести испытания в условиях, наиболее близких к эксплуатационным. Иногда контрольные испытания обеспечивают непосредственное измерение таких показателей, например испытание по определению октанового числа, которое предназначено для оценки антидетонационного показателя моторного топлива. Часто значимый показатель не измеряется непосредственно, а определяется на основе анализа и/или обработки результатов испытаний. В этом случае для получения высокой степени корреляции результатов таких испытаний со значением интересующего показателя необходимо выбрать соответствующую комбинацию контрольных испытаний.

Хотя в данной книге в основном рассматриваются методы испытаний Американского общества по испытаниям материалов с указанием номеров стандартов, там, где это возможно, указаны соответствующие методы испытаний Института нефти. В качестве замечания необходимо отметить, что некоторые из указанных методов испытаний этих организаций могли быть отменены. Тем не менее эти методы все же рассматриваются, так как аналитики в силу разных причин продолжают их использовать, а также они представляют интерес в качестве исторических ссылок.

Таким образом, эта книга посвящена различным аспектам анализа нефтей и дает подробное описание стандартизованных методов и процедур испытаний, необходимых для предсказания свойств сырья при его переработке. В дополнение к этому рассматривается применение новых методов для оценки нестабильности и несовместимости сырья, а также описываются аналитические методы, использование которых необходимо для выполнения требований по защите окружающей среды.

Что более важно, в книге дается подробное описание значений различных результатов испытаний и способов их применения для прогнозирования поведения сырья. Где это необходимо, описываются новые методы, еще не утвержденные в качестве стандартизованных испытаний.

Основное внимание в данной книге уделено анализу сырой нефти, меньше — анализу продуктов. Хотя анализ продуктов является очень важным аспектом в технологии нефтепереработки, в этом (первом) руководстве кажется уместным сделать акцент на анализе сырья в связи с тем, что сравнительно недавно нефтеперерабатывающие заводы стали работать с разными видами сырья. Рассмотрение методов анализа продуктов дано в дополнение к рассмотренным методам анализа сырья и не выделено в отдельные главы или разделы.

Хотя химики-аналитики дают ключ к пониманию различных аспектов переработки нефти, они признают, что несмотря на то, что за последние десятилетия был накоплен значительный опыт в области анализа и технологии переработки нефти, в этой области все еще есть большие пробелы в знаниях, необходимых для глубокого понимания сущности процессов нефтепереработки.

Развитие лабораторных инструментальных методов анализа за последние пятьдесят лет было одним из определяющих факторов, формирующих аналитические стандарты, при этом современные усовершенствованные приборы уже изменяют подходы к анализу нефтей. Подобно цепочкам известной двойной спирали ДНК, будет продолжаться тесное переплетение и взаимодействие технологии, аналитической науки и стандартизации. Если эта книга будет способствовать лучшему пониманию критериев качества нефти и нефтепродуктов и разработке лучших спецификаций продуктов, то авторы будут считать, что цель ее написания была достигнута.

*Джеймс Г. Снейт
Лароми, Вайоминг*

Глава 8

Химические методы

8.1. Введение

Как было отмечено в предыдущих главах, на заре нефтепереработки не существовало необходимости столь детального изучения природы и свойств нефти, которое требуется в наши дни. Переработка нефти сводилась к дистилляции с целью получения керосиновой фракции, которая затем продавалась в качестве средства для освещения. После появления на рынке двигателей внутреннего сгорания возникла потребность в бензине, также получаемого путем дистилляции. Даже когда началось использование нефти с низким содержанием природного бензина, конечный продукт получали посредством крекинга (т. е. термического разложения с одновременным удалением дистиллята).

Однако в связи с гигантским ростом спроса во время и после второй мировой войны и началом эры нефтехимии и пластмасс индустрия нефтепереработки столкнулась с необходимостью производства материалов, которые за десять лет до войны даже не рассматривались в качестве возможной продукции. В ходе изобретения новых, улучшенных процессов переработки и использования достижений в области материалов для реакторов нефтеперерабатывающая промышленность взяла на себя роль лидера технологических инноваций. Трудная задача прогнозирования и планирования номенклатуры продукции в соответствии с потребностями рынка могла быть решена лишь на основе глубоких знаний природы сырой нефти. Возникла необходимость в расширении исследований, поскольку мысль о том, что нефть следует перерабатывать методом проб и ошибок, естественно, не допускалась.

Для переработки нефти требуется знания не только ее химических и физических свойств, но и изучение химической и физической активности. Первые рассматриваются в настоящей главе; рассмотрение последних требует знаний структуры нефти, поэтому относится к другой части этой книги (глава 14). Так как свойства и состав нефти существенно зависят от ее происхождения, изменчива и ее химическая и физическая активность. Поэтому знание реакционной способности нефти необходимо как для оптимизации существующих, так и для разработки новых процессов.

Например, ценную информацию можно получить при изучении кривой истинных температур кипения (ИТК) (глава 5), которая показывает зависимость суммарной массовой доли дистиллята от температуры, т. е. фактически распределение температур кипения (рис. 8.1). Но интервал температур кипения не дает детальной информации о химической активности нефти. В дополнение к этому можно определить физические свойства фракций, такие как удельный вес и вязкость, помогающие получить из кривой истинных температур кипения определенные эмпирические соотношения, полезные для целей нефтепереработки. Многие из этих соотношений включают в себя предположения, основанные на опыте работы с широким ассортиментом сырья. Однако для решения проблем химической очистки сырья, содержащего химические вещества в различных пропорциях, требуются бо-

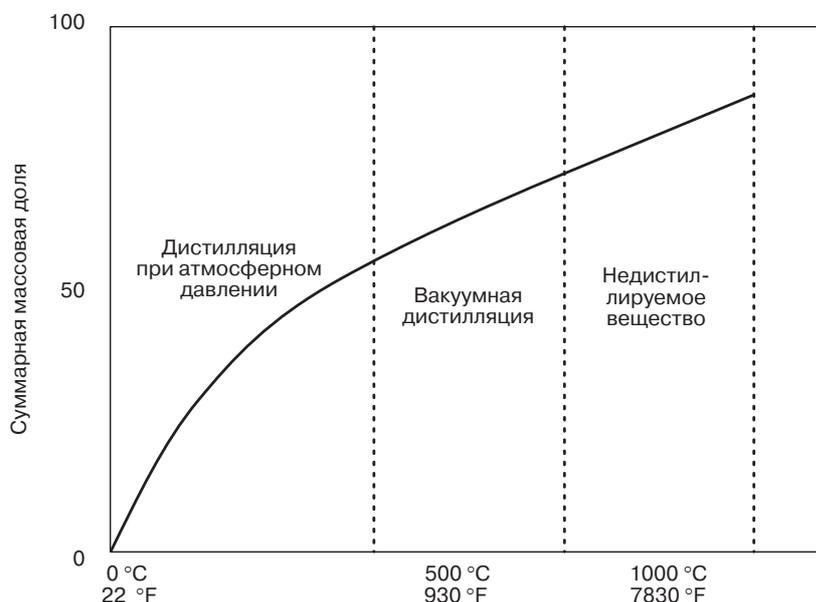


Рис. 8.1. Кривая истинных температур кипения (кривая дистилляции) нефти

более определенные данные, которые позволили бы делать более реалистичные прогнозы поведения нефти в процессах нефтепереработки.

История анализа химических компонентов нефти началась более 100 лет назад, когда в 1865 г. было установлено, что в состав нефти входят некоторые ароматические углеводороды. Идентификация индивидуальных компонентов нефти развивалась далее, а быстрое развитие аналитических методов позволило идентифицировать большое количество соединений в составе нефти. Было определено большинство химических типов компонентов, присутствующих в сырой нефти, и различными методами выделены или окончательно идентифицированы представители различных гомологических рядов (глава 2). Было выявлено большое количество органических соединений, которые сохраняют стабильность при гидрогенизации в мягких условиях (такие как парафины) либо активно реагируют в условиях деструктивной гидрогенизации.

По мере повышения температуры кипения нефтяных фракций увеличивается сложность компонентов этих фракций, и различия в химической активности основных классов соединений становятся менее выраженными. Тем не менее свойства любого вещества определяются его химическим составом и нефть не является исключением из этого общего правила. Только после установления состава нефти становится возможным установить связи с ее свойствами.

Известно, что сырая нефть, несмотря на все ее многообразие, состоит из четырех основных фракций (насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов), различия между которыми позволяют идентифицировать их соответствующими методами (глава 11). Несмотря на сложный химический состав фракций, современные методы их разделения достаточно хорошо разработаны (эволюция таких методов сама по себе является предметом исследования в главе 10). По-

скольку основные фракции присутствуют в нефти в равновесном состоянии, о них следует упомянуть в этой главе в связи с их химическими свойствами.

Могут возникнуть вопросы о том, стоит ли определять точную структуру каждой из таких сложных фракций, как асфальтены, смолы и нелетучие остатки? Ответ, возможно, заключается не только в понимании распределения гетероатомов (азота, кислорода и серы), но и в понимании химических реакций, в которые вступают различные компоненты нефти. Химические реакции могут дать ценную информацию; их изучение может способствовать дополнительному анализу структурных типов, присутствующих в углеводородных частях молекул компонентов, чтобы получить максимум выгоды при переработке этих сложных веществ.

Состоятельны эти причины или нет — еще предстоит осознать, однако уже выполнена и продолжает выполняться в настоящее время значительная работа по оценке влияния высокомолекулярных веществ на процессы добычи и переработки нефти (*Speight, 1994; Yan et al., 1997*).

Цель данной главы — рассмотрение методов, которые можно использовать для определения химической активности компонентов нефти. Особое внимание уделяется методам, которые дали и продолжают давать ценные сведения о химическом составе нефти. В этом отношении особый интерес в течение последних четырех десятилетий вызывают реакции, связанные с удалением гетероатомов.

Итак, в этой главе представлены методы, которые могут быть использованы для изучения состава химических структур сырья, а также методы, которые могут быть полезны для целей переработки. Рассматриваются методы, применявшиеся ранее для структурно-группового анализа; некоторые из них продолжают применять и сейчас. Спектральные методы для структурно-группового анализа начали активно развиваться в 1960-е гг. (глава 11).

Существует целый ряд химических и термических методов, которые можно использовать для анализа нефти, однако главный предмет данной главы касается химических принципов, лежащих в основе различных методов. Поскольку стандартных методов испытаний для такого рода анализов очень мало или вообще не существует, приходится полагаться на данные научных публикаций, а не процедуры стандартизации.

Тем не менее, в заключение следует подчеркнуть, что нельзя переоценить необходимость *контрольных экспериментов*. Некоторые опытные исследователи потерпели фиаско из-за отсутствия контрольного эксперимента, который мог бы послужить основой для сравнения. По этому поводу можно вспомнить историю с определением структуры асфальтенов с использованием нафталида калия (чрезвычайно коварный реагент). Исследователи упустили из виду влияние этого реагента на растворитель. И вдруг — о чудо! — между реагентом и растворителем происходит реакция! И вместо нужного продукта получается адская смесь, которая не годится ни для каких выводов (дальнейшие дискуссии по этому вопросу см. *Speight, 1994*).

8.2. Анализ функциональных групп

Ввиду наличия широкого спектра молекулярных типов и структур химической анализ высококипящих фракций нефти продолжает оставаться проблемой. Молекулярные типы в нефтяных остатках, тяжелой нефти и битумах расположены в диапазоне



от неполярных, неароматических веществ до высокоароматических углеводородов, молекулярные структуры которых, наряду с переменным числом гетероатомов (азота, кислорода и серы), содержат в миллионных долях такие металлы, как ванадий и никель (*Reynolds*, 1998). Гетероатомы часто ассоциируются с полярными, сильно реакционно-способными функциональными группами, оказывающими несоразмерно большое влияние на свойства каждой фракции и, следовательно, на свойства самого сырья (*Speight*, 1999, 2000 и упоминаемые в них ссылки).

Так как число молекул с различными химическими структурами и реакционной способностью в нефтяных остатках, тяжелой нефти и битумах чрезвычайно велико, определение состава последних, посредством известных методов разделения сырья на молекулярные компоненты, с точки зрения практики нецелесообразно, если вообще возможно. Если же рассматривать только те из различных функциональных групп (*ASTM F-1186*), которые составляют основу и определяют свойства тяжелых видов сырья, число их значительно уменьшается и поэтому поддается идентификации. Действительно, можно с уверенностью считать, что тяжелые виды сырья содержат одни и те же функциональные группы, хотя и в разных пропорциях, зависящих от условий происхождения, образования, добычи и подготовки (*Speight*, 1999). В свою очередь, именно взаимодействие этих групп может играть важную роль в структуре сырья и его поведении в различных условиях (*Speight*, 1999, 2000).

Один из важнейших факторов, влияющих на поведение тяжелого сырья — различные кислородсодержащие группы. Эти же группы играют главную роль и в структуре нефти (глава 14). Поэтому выявление присутствия (или образования) высокополярных и высоко реакционно-способных функциональных групп, содержащих кислород, является необходимым этапом при оценке влияния состава на свойства, а стало быть, и на поведение перерабатываемого сырья или на эксплуатационные характеристики асфальта.

В течение нескольких последних десятилетий было проведено множество исследований по идентификации и описанию полярных гетероатомных химических групп в различных видах сырья. Среди методов исследований весьма значительную роль играет инфракрасная спектроскопия, так как ее можно применять к сложным смесям, не изменяя и не разрушая пробу (глава 7).

Исследователи, применявшие инфракрасную спектроскопию (глава 7) для описания высокомолекулярной фракции нефти, нашли этот метод полезным для определения основных типов химических структур (глава 11). Однако определение сильно ассоциированных полярных функциональных групп часто требовало особых и более целенаправленных усилий. Невозможность адекватного описания этих полярных функциональных групп проистекала из таких присущих методу проблем, как нечеткость и перекрывание полос поглощения и их смещение из-за присутствия водородных связей.

Эти проблемы решаются путем совместного применения селективных химических реакций и дифференциальной спектроскопии. Применяется также селективный растворитель, разрушающий водородные связи и устраняющий влияние водородных связей в спектре (*Moschopedis and Speight*, 1976a).

Данный раздел посвящен развитию и текущему состоянию анализа функциональных групп и описанию применяемых методик. В число количественно определенных

химических соединений с известными функциональными группами входят карбоновые кислоты (и, независимо, их соли), ангидриды, кетоны, 2-хинолоны, сульфоксиды и фенолы, азотсодержащие соединения пиррольного типа. За исключением азотсодержащих основных соединений (главным образом азот-пиридинового типа), которые трудно поддаются анализу методом инфракрасной спектроскопии, все эти функциональные группы представляют важные полярные гетероатомные функциональные группы, присутствующие (в различной степени) в сырье.

Как говорилось выше, большинство полярных и сильно реакционно-способных функциональных групп встречаются в нефтяных остатках, тяжелой нефти и битумах в сравнительно малых количествах. Их инфракрасные спектры поглощения часто осложнены влиянием водородных связей и перекрытием с другими полосами сильного поглощения (*Moschopedis and Speight, 1976a*). Все это делает их обнаружение трудным, а количественную оценку практически невозможной без применения специальных методов.

Фенольные и пиррольные группы в тяжелом сырье являются группами, несущими водородные связи. Поэтому в растворах такого сырья, с использованием типичных растворителей для инфракрасной спектроскопии, между полосами свободного поглощения этих функциональных групп и полосами поглощения водородных связей (последние перекрываются) имеет место равновесие. Последнее зависит от концентрации, характеристик растворителя и основности компонентов сырья, с которыми взаимодействует гидроксилы функциональных групп (*Moschopedis and Speight, 1976a*).

К двум другим встречающимся в природе соединениям, содержащим высокоактивные функциональные группы, относятся карбоновые кислоты и кислород 2-хинолонового типа. Эти функциональные группы чрезвычайно сильно связывают водород. Они не только легко образуют димеры, но и сильно взаимодействуют друг с другом, образуя смешанные димеры, дающие шесть полос поглощения, пять из которых перекрываются и становятся практически неразличимыми. Однако следует помнить, что главную роль в наличии таких соединений в сырье играет предыстория пробы. Окисление в процессе добычи тяжелой нефти может вызвать и вызывает попадание кислорода в сырье. Содержание карбоновых кислот в нефтяном остатке и тяжелой нефти может уменьшаться в ходе термического воздействия (даже при дистилляции), применяемого для добычи тяжелого сырья. Включение кислородсодержащих функциональных групп может оказать заметное влияние на конфигурацию внутри- и межмолекулярных связей в сырье (*Moschopedis and Speight, 1976b*).

Для преодоления вышеописанных проблем и получения спектров, пригодных для количественного анализа, нашли применение несколько специальных методик и процедур. Для устранения влияния водородных связей на область поглощения карбонильной группы при определении кетонов, карбоновых кислот, ангидридов и 2-хинолонов в качестве растворителя применяют тетрагидрофуран (ТГФ). Но здесь следует быть осмотрительным, так как этот растворитель не всегда способен растворять асфальтеновые компоненты, а присутствие взвешенного органического вещества может привести к неверным выводам.

Какой бы растворитель ни применялся, наличие водородных связей в фенольной и пиррольной группах можно использовать для их определения. Однако поскольку

растворитель может иметь полосы поглощения в диапазоне частот, используемых для определения функциональных групп, нужно применять метод компенсации растворителя.

После устранения проблемы водородных связей нужно решать проблему перекрытия полос в области поглощения карбонильной группы (примерно от 1800 см^{-1} до 1600 см^{-1}), используя селективные химические реакции и дифференциальную инфракрасную спектрометрию. Применяемая методика такова. Для раскрытия интересующей полосы поглощения и исключения из спектра других полос с поглощением на той же частоте, проба обрабатывается селективным реагентом, который устраняет мешающие полосы или смещает интересующую полосу в другой частотный диапазон.

Затем с помощью двухлучевого инфракрасного спектрофотометра получают дифференциальный спектр, помещая обработанную пробу в одном луче и необработанную — во втором. Такая процедура раскрывает в дифференциальном спектре полосу поглощения определяемой функциональной группы и устраняет из той же области другие полосы поглощения. При этом может быть проведен также количественный анализ — путем вычисления площади под полосами поглощения.

Кажущаяся интегральная интенсивность полосы поглощения (B) в инфракрасном спектре, измеряемая в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, полученная на спектрофотометре с монохроматическим источником и щелью конечной ширины, определяется по формуле

$$B = -1/cl \ln(T_0/T) \nu d\nu,$$

где c — концентрация функциональной группы ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$); l — длина оптического пути (см); ν — частота поглощения (см^{-1}); T_0 — падающее излучение; T — проходящее излучение.

Площадь под кривой зависимости абсорбции от частоты поглощения в рассматриваемой полосе поглощения определена выражением $\ln(T_0/T) \nu d\nu$. Член $\ln(T_0/T)$ соответствует общеупотребительному выражению *абсорбция (поглощение)*, обозначаемому буквой A .

Площадь полосы $A \nu d\nu$ можно оценить, подсчитав число квадратов на диаграммной бумаге или взвесив часть бумаги, представляющую площади под соответствующими пиками. Концентрация типов функциональной группы в пробе рассчитывают по формуле

$$c = \Delta A \nu d\nu / Bl \cdot 1,05/0/0,05.$$

Потенциальные приложения анализа функциональных групп к исследованиям состава весьма разнообразны. Так, комбинирование дифференциальной инфракрасной спектрометрии и селективных химических реакций обеспечило основу для развития аналитического метода количественного определения важных химических функциональных групп в сырье. Метод может быть применен для решения множества проблем, касающихся состава сырья.

Другая форма анализа функциональных групп — измерение кислотности пробы.

Общая кислотность (обычно называемая *кислотным числом*) есть количество основания, выраженное в миллиграммах гидроксида калия, необходимое для ней-

трализации кислых компонентов в 1 г пробы в условиях испытания (*ASTM D 664*, *IP 1*, *IP 37*, *IP 139*, *IP 177*, *IP 182*, *IP 213*, *IP 354*, *IP D 431*). Кислотность тяжелых сортов нефти и битумов обычно увеличивается с ростом вязкости, однако причины такой взаимосвязи не установлены.

Сильно выветренные битумы, обнаруживаемые в обнажениях пород, имеют большую кислотность, чем глубоко залегающие битумы осадочных отложений. Кроме того, установлена зависимость между кислотным числом тяжелой нефти, добываемой методом внутрислоевого горения, и положением фронта горения. Увеличение кислотного числа нефти может привести к повышению стойкости эмульсии и сопутствующим осложнениям при подготовке после добычи.

Один из методов (*ASTM D 664*) предусматривает растворение пробы в смеси толуола, воды и изопропанола (50,0:0,5:49,5) с дальнейшим потенциометрическим титрованием 0,1N спиртовым раствором гидроксида калия (KOH), с использованием стеклянного индикаторного электрода и каломельного электрода сравнения. Конечная точка титрования определяется графически либо, если на кривой нет точек перегиба, путем титрования до показания, соответствующего стандартному буферному раствору.

Еще один стандартный метод (*IP 213*) предусматривает определение числа нейтрализации асфальта (битума), с использованием раствора гидроксида калия (0,1N раствор в дистиллированной воде), стандартизованного потенциометрическим титрованием гидрофталамом калия. Титруемую пробу можно растворять в смеси толуола, этанола и воды. Добавляется избыток основания и проводится обратное титрование смеси 0,1N раствором соляной кислоты до конечной точки, в присутствии индикатора щелочного голубого.

В модифицированном варианте этого метода (*ASTM D 6441*) применяют те же растворитель и реагенты, как и в *IP 213*, но проводят прямое потенциометрическое титрование 0,1N водным раствором щелочи. Титратор с литий-хлоридным (LiCl) электродом в качестве электрода сравнения обеспечивает чувствительность, требуемую для определения конечной точки по перегибу.

Два других колориметрических титрационных метода (*ASTM D 974* и *ASTM D 3339*, *IP 139*), для определения кислотного числа нефтепродуктов и смазок используют титрование 0,1N раствором гидроксида калия в смеси толуола и изопропилового спирта до конечной точки в присутствии индикатора пара-нафтолбензеина. Титровать этим методом тяжелые сорта нефти и битумы сложно, так как затруднительно определить изменение цвета от оранжевого до зелено-коричневого. Для определения кислотного числа пригоден также метод потенциометрического титрования хлорной кислотой (*ASTM D 2896*).

Применение любого из этих методов к тяжелым сортам нефти и битумам (или даже вообще к нефти) может быть осложнено явлением осаждения асфальтенов на электродах в процессе потенциометрического титрования, которое может замедлять отклик электродов. При интенсивном осаждении перегибы на кривой титрования не определяются, а титрование до конечной точки буферного раствора становится медленным и неточным.

Несомненно, определение кислотного числа тяжелых сортов нефти и битумов подвержено погрешностям из-за проблемы осаждения компонентов в процессе

титрования. Повысить точность можно уменьшением объема пробы, применением других растворителей и сведением к минимуму продолжительности титрования, возможно, путем использования более концентрированного титранта. Для разработки метода, пригодного для анализа тяжелого сырья, необходимо учитывать все эти факторы.

Существует также метод определения щелочных компонентов в нефтепродуктах (*ASTM D 4739*). Показателем служит *щелочное число*, определяемое как выраженное в миллиграммах гидроксида калия количество кислоты на грамм пробы, необходимое для титрования пробы до заданной конечной точки (*IP 139, IP 276, IP 400, IP 417*).

Щелочное число можно применять в качестве показателя относительных изменений, происходящих в нефти или нефтепродукте в процессе использования (или хранения), в условиях эксплуатации (или окисления), независимо от цвета или иных свойств испытуемого продукта.

Число нейтрализации, определяемое потенциометрическим (*ASTM D 664*) или (*ASTM D 974*) титрованием в присутствии цветных индикаторов, охватывает значения как щелочных, так и кислотных чисел. Кроме того, определение функциональных групп может быть осуществлено с применением *числа омыления* методами индикаторного (*ASTM D 94*) или потенциометрического (*ASTM D 939, IP 2*) титрования.

Бромное число (*ASTM D 1159, IP 129, IP 130*) — число граммов брома, расходуемое на реакцию с 100 г пробы в определенных условиях (*ASTM D 1159*). Теоретически метод указывает на степень неопределенности углеводородов в пробе в предположении, что единственная реакция — присоединение брома к кратным углеродным связям. Однако ввиду того, что компоненты битумов очень легко вступают в реакцию с бромом, при интерпретации данных для тяжелого сырья необходима осмотрительность (*Moschopedis and Speight, 1971*).

В методе *ASTM* конечную точку титрования определяют с использованием поляризованных электродов. При образовании даже незначительного избытка брома проводимость раствора резко вырастает, что дает большой скачок потенциала в конечной точке.

При этом методе пробу вначале растворяют в смеси, приготовленной из безводной уксусной кислоты, 1,1,1-трихлорэтана, метанола и серной кислоты. Раствор титруют бромид-броматным раствором, а для детектирования конечной точки применяют двойной платиновый электрод при токе поляризации 10 мкА.

Бромный индекс — число миллиграммов брома, реагирующего с 100 г пробы (*IP 299*). Этот индекс применяется главным образом в химической промышленности для анализа сырья с низким содержанием олефинов.

8.3. Гидрирование

Цели гидрирования компонентов нефти:

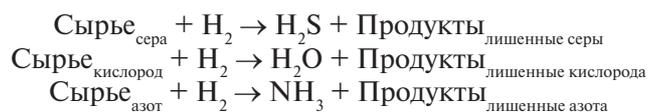
- 1) улучшить существующие или найти новые применения для существующих нефтепродуктов;
- 2) преобразовать малоценные или низкокачественные материалы в ценные продукты;
- 3) преобразовать высокомолекулярные компоненты в жидкие топлива.

Общеизвестно, что чем выше содержание водорода в нефтепродуктах, особенно топливах, тем выше их качество. Этот факт стимулировал применение процессов присоединения водорода в нефтепереработке.

Однако в контексте данной главы, т. е. в условиях химической лаборатории, гидрирование нефти и тяжелого сырья (тяжелая нефть, битумы и нефтяные остатки) до некоторой степени ограничивается природой объекта или требованиями условий реакций. Обычно для гидрирования требуются высокие температуры и давления, что вызывает изменения в углеводородных скелетах. Однако существуют и более мягкие процессы гидрирования, которые могут дать информацию о составе нефти. В лабораториях обычно применяют процессы, называемые неразрушающим или мягким гидрированием.

Гидрирование нефти широко изучалось в течение нескольких последних десятилетий, и излагать все результаты исследований было бы здесь излишним. Поэтому мы намерены рассмотреть здесь только основные принципы гидрирования и указать методы, которые можно применять для анализа продуктов. Такое рассмотрение более соответствует духу этой книги.

Основная химическая идея процесса гидрирования применительно к нефти — преобразовать органические компоненты в жидкие топлива и одновременно удалить из сырья гетероатомы, переведя их в соединения с водородом.



Таковы химические аспекты важнейших реакций, лежащих в основе процессов переработки.

Примером лабораторной реакции гидрирования, относящейся к методам мягкого расщепления, является восстановление никелевым катализатором Ренея. Ее можно осуществить, например, кипячением 10 мг пробы с взвесью 0,5 мг катализатора в 2,5 мл чистого спирта в течение 1–2 ч в атмосфере азота; проба должна быть полностью растворена. Однако такой метод обладает недостатками, так как часто требуется полная растворимость компонентов в растворителе. Кроме того, может помешать агрегация асфальтовых компонентов (глава 12), в результате чего полученные данные будут в лучшем случае сомнительными.

Возможно также гидрирование асфальтенов при повышенных температурах (выше 250 °С) с получением смол и масел (*Speight*, 1999, 2000 и содержащиеся в них ссылки). Химическое гидрирование при значительно более мягких условиях, например, литием и этилендиамином или натрием и жидким аммиаком, также дает низкомолекулярные вещества со значительно сниженным содержанием серы и кислорода.

В более общем химическом смысле воздействие водорода на нефтеновые углеводороды заключается главным образом в разрыве кольца с последующим немедленным насыщением образующихся фрагментов. Кольцо разрывается преимущественно в определенных местах, хотя воздействию в некоторой степени подвергаются все углерод-углеродные связи.

Ароматические углеводороды устойчивы к гидрированию в мягких условиях; в более агрессивных условиях происходит превращение ароматических колец в на-

фтеновые с разрывом боковых алкильных цепей. Возможно также превращение нафтенов в парафины. Полициклические ароматические углеводороды легче подвергаются воздействию, чем моноциклические, причем реакция идет поэтапно: сначала кольцо насыщается, потом разрывается.

Начиная с 1950-х гг. гидрированию уделялось значительное внимание как способу удаления серы из нефти; этот процесс будет находиться в центре внимания и здесь, так как он иллюстрирует многие аспекты гидрирования нефти и битумов.

Поэтому термодинамические характеристики реакции гидрирования можно оценить исходя из констант равновесия таких типичных реакций десульфуризации или частичной десульфуризации, как:

- 1) гидрирование модельных соединений с образованием насыщенных углеводородов ($R-H$) и сероводорода (H_2S);
- 2) разложение модельных соединений с образованием ненасыщенных углеводородов ($R-CH=CH-R^1$) и сероводорода (H_2S);
- 3) разложение алкилсульфидов с образованием тиолов ($R-SH$) и олефинов ($R-CH=CH-R^1$);
- 4) конденсация тиолов ($R-SH$) с образованием алкилсульфидов ($R-S-R^1$) и сероводорода (H_2S);
- 5) гидрирование дисульфидов ($R-S-S-R^1$) с образованием тиолов ($R-SH$, R^1-SH).

Логарифмы констант равновесия для восстановления серосодержащих соединений до насыщенных углеводородов в широком интервале температур (*Speight*, 2000) почти всегда положительны. Это указывает на возможность протекания реакции до завершения, если водород присутствует в стехиометрическом соотношении. Однако константа равновесия каждой отдельной реакции уменьшается с ростом температуры, сохраняя тем не менее существенно положительное значение при температуре 425 °C (795 °F), близкой к максимальной температуре, при которой могут начинаться многие реакции гидродесульфуризации (в особенности нерасщепляющие). Данные указывают также на то, что термодинамические условия разложения серосодержащих соединений с образованием ненасыщенных углеводородов и сероводорода при температурах ниже 325 °C (615 °F) неблагоприятны. Нет гарантии завершения таких реакций, пока не будут достигнуты температуры порядка 625 °C (1155 °F). Однако существенное разложение тиолов может происходить при температурах ниже 300 °C (570 °F); на самом деле (за несколькими исключениями), разложение всех насыщенных серосодержащих соединений термодинамически предпочтительно при температурах ниже 425 °C (795 °F).

Исследования кинетики отдельных соединений, особенно для реакции гидродесульфуризации, обычно показывают, что преобладающим механизмом, посредством которого в виде сероводорода удаляется сера, является кинетика первого порядка по отношению к сере.

Единое выражение для скорости, применимое ко всем реакциям гидродесульфуризации, не может быть получено вследствие структурных различий между разными серосодержащими молекулами. Любой такой молекуле присуща своя кинетика гидрогенолиза, которая обычно сложна, поскольку имеют место несколько последо-

вательных стадий равновесия, часто обусловленных ограничениями внутрифазной диффузии в процессе переработки.

Из всех соединений серы наиболее термостойкими являются тиофеновые. В связи с этим тиофен часто выбирают в качестве характерного представителя серосодержащих соединений в сырье (*Speight*, 1999, 2000). Гидрогенолиз тиофена происходит по двум разным направлениям. Первый путь ведет через тиофен к бутилмеркаптану в равновесии с бутеном и дибутилтиоэфиром и в конечном счете — к бутену и сероводороду. Считается маловероятным, что тиофен и дибутилсульфид могут подвергаться прямому гидрогенолизу с образованием сероводорода. Однако возможно, что бутилмеркаптан можно разложить по двум параллельным направлениям, а именно:

- 1) десульфуризация меркаптана на сульфидах активных металлов и кислотных центрах глинозема с последующим гидрированием промежуточного бутена;
- 2) прямой гидрогенолиз связей C—SH на сульфидах активных металлов.

Еще более сложной является кинетика десульфуризации бензотиофена и дибензотиофена. Однако нельзя ожидать, что в кинетических данных, полученных на модельных соединениях, будет отражено влияние различных стерических эффектов, имеющих место в трехмерных молекулах (*Isoda et al.*, 1996a, b).

Сложность отдельных реакций, происходящих в чрезвычайно сложной смеси, и взаимовлияние компонентов смеси непредсказуемы. На ход реакции, а стало быть, и на образование первичных продуктов влияют также продукты второго и третьего порядка. Поэтому следует быть осмотрительным, применяя данные, полученные при исследовании модельных соединений, к поведению нефти, в особенности молекулярно сложных сортов тяжелой нефти. Аналогов этому в органической химии мало, если они вообще есть. Кроме того, кинетические данные могут не отражать всех указанных осложнений, и с ними следует обращаться с определенной осторожностью.

Однако на основе имеющихся термодинамических данных и исследований чистых соединений, а также исследований нефтяных фракций можно сделать некоторые обобщения (*Gray*, 1994 и содержащиеся там ссылки). Так, например, комнатная температура термодинамически благоприятна для гидрирования соединений серы до сероводорода и в присутствии стехиометрического количества водорода реакция протекает фактически до завершения. Сульфиды, простые тиофены и бензотиофены легче поддаются десульфуризации, чем дибензотиофены и высокомолекулярные конденсированные тиофены.

Тем не менее, разработка общей теории кинетики гидрирования различного сырья осложнена присутствием большого количества соединений, которые, вследствие различий в структуре и молекулярной массе, могут реагировать с разными скоростями и вносить (вместе или отдельно) свой вклад в сложную кинетическую картину явно не первого порядка (*Scott and Bridge*, 1971). Реакция в целом может отвечать кинетическому уравнению второго порядка, но при этом ее фактически можно рассматривать как две конкурирующие реакции первого порядка.

Отсюда можно определить некоторые общие тенденции, имеющие место при гидрировании нефтяного сырья. Один из примечательных аспектов процесса — это то, что скорость реакции заметно снижается с увеличением молекулярной массы

сырья (*Scott and Bridge, 1971*). Следует заметить, что стерические эффекты играют меньшую роль в процессе гидрокрекинга благодаря природе этого процесса.

Гидрирование остатков значительно сложнее, чем гидродесульфуризация модельных серосодержащих соединений или узкокипящих нефтяных фракций. В опубликованных исследованиях кинетики гидрирования остатков используют, как правило, один из следующих трех подходов:

1. Реакции могут быть описаны простыми кинетическими уравнениями первого порядка.
2. Реакции можно описать двумя одновременными уравнениями первого порядка: одним — для легкогидрируемых систем и другим — для трудногидрируемых систем со специальным указанием на удаляемую серу.
3. Реакции можно описать кинетикой псевдвторого порядка.

Каждый из трех подходов с переменным успехом применялся для описания гидрирования остатка в различных условиях, однако кинетика псевдвторого порядка представляется более предпочтительной. При этом подходе скорость реакции гидрирования (гидродесульфуризации) выражается простым уравнением второго порядка

$$C/1 - C = k(1/LHSV),$$

где C — отношение содержаний серы в продукте и загружаемом сырье в % массы; k — константа скорости реакции; $LHSV$ — часовая объемная скорость подачи жидкости (количество жидкости в час на единицу объема катализатора).

Применение этой модели к десульфуризации остатка дало линейную зависимость (*Beuther and Schmid, 1963; Ozaki et al., 1963*).

Учитывая сказанное, может оказаться более подходящим применение двух одновременных уравнений первого порядка. Сложность компонентов склонна возрастать с повышением температуры кипения, а их активность — снижаться с уменьшением сложности. Ожидается, что такой подход согласуется с относительной реакционной способностью различных типов, наблюдаемой на модельных соединениях и различных нефтяных фракциях, которые были исследованы.

В другой работе, посвященной кинетике, показано, что для заданной степени удаления серы порядок реакции при постоянной температуре может быть определен относительно давления:

$$k = 1/LHSV(P_h)^n,$$

где P_h — парциальное давление водорода; $LHSV$ — часовая объемная скорость подачи жидкости; k — константа; n — порядок реакции. На основании этого уравнения делается вывод, что в интервале 800–2300 psi гидродесульфуризация остатка имеет первый порядок относительно давления, хотя представляется, что при давлениях выше 1000 psi чувствительность к давлению заметно убывает (и может даже снизиться до минимума).

Несмотря на всю проведенную работу, кинетика и механизм десульфуризации алкилзамещенного дибензотиофена, атом серы в котором может быть стерически изолирован, остаются мало изученными, и эти соединения, как правило, весьма трудно поддаются гидродесульфуризации. Для получения исчерпывающей модели, независимой от типа применяемого модельного соединения или сырья, должны

быть изучены другие факторы, влияющие на процесс десульфуризации, такие как ингибирование или потеря активности катализатора под воздействием сероводорода, влияние азотсодержащих соединений и различных растворителей.

В этом разделе в центре внимания находится кинетическое поведение различных органических молекул в процессах нефтепереработки и в особенности в процессе гидродесульфуризации. Однако нельзя упускать из виду также и ухудшение кинетических свойств катализатора вследствие образования отложений на его поверхности. Эти отложения обычно состоят из кокса и металлов, являющихся продуктами различных химических реакций.

В процессе гидрирования при повышенных температурах происходят практически все первичные реакции каталитического крекинга, но некоторые вторичные реакции в присутствии водорода замедляются или прекращаются. Например, выход олефинов и вторичные реакции, происходящие в связи с их присутствием, существенно замедляются, а парафины с разветвленными цепями подвергаются деметанизации. Метильные группы, связанные с вторичными углеродными атомами, отрываются легче, чем связанные с третичными углеродными атомами, а связанные с четвертичными углеродными атомами наиболее устойчивы к гидрокрекингу.

Без эффектов гидродесульфуризации, в связи с типом углеводородной основы, воздействие водорода на нафтеновые углеводороды проявляется главным образом в виде разрыва кольца, с последующим немедленным насыщением каждого конца образовавшегося фрагмента. Кольцо разрывается преимущественно в определенных местах, хотя, как правило, воздействию в некоторой степени подвергаются все углерод-углеродные связи. Например, метилциклопентан превращается (на платиново-углеродном катализаторе) в 2-метилпентан, 3-метилпентан и н-гексан.

В умеренных условиях ароматические углеводороды устойчивы к гидрированию, но в более жестких условиях происходят реакции превращения ароматических колец в нафтеновые и разрыва по боковым алкильным цепям. Возможно также превращение нафтенов в парафины.

Полициклические ароматические углеводороды легче подвергаются воздействию, чем моноциклические соединения, причем реакция протекает в виде скачкообразного процесса, во время которого одно кольцо насыщается и затем разрывается.

Возникает вопрос: какое отношение ко всему этому имеет аналитическая химия? Именно после того как реакция гидрирования проведена, в центре внимания химика или химика-аналитика оказывается задача определения путей реакции с использованием различных методов анализа, которые можно применить для ее решения.

Во-первых, существуют методы анализа таких газообразных продуктов, как сероводород (*ASTM D 103*, *ASTM D 2385*, *ASTM D 2725*, *ASTM D 4084*, *ASTM D 4810*, *IP 401*), или определения состава газа, которые можно применять для анализа природного газа (*ASTM D 1945*, *ASTM D 2597*, *IP 345*) и анализа состава жидкости по типам углеводородов (*IP 156*). Первоочередными методами, которые следует применять к жидким продуктам, могут быть газохроматографический анализ (глава 10) и высокоэффективная жидкостная хроматография (глава 10) органических жидких продуктов. Могут также оказаться полезными имитированная дистилляция (глава 10) и определение типов классов соединений методом адсорбционной хромато-

графии (глава 10). Все это может сопровождаться элементарным анализом отдельных фракций, а также инфракрасной спектроскопией (глава 7), масс-спектрометрией (глава 7) и потенциально возможным применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

8.4. Окисление

Окисление нефти и ее фракций является, как и гидрирование, предметом исследований в течение нескольких десятилетий, причем в центре внимания находится преимущественно химия окисления асфальтов. Поскольку в асфальтах содержится много асфальтенов, неудивительно, что окисление асфальтенов широко изучено не только с точки зрения производства асфальта, но и с точки зрения структурных исследований.

Окисление нефтяных фракций, в большей своей части, особенно в той, что касается влияния окисления на нестабильность и несовместимость, будет рассмотрено далее (глава 13).

Окисление асфальтенов такими распространенными окислителями, как кислоты, перекиси щелочных металлов, дихроматы и перманганаты, представляет собой медленный процесс. Наличие в инфракрасном спектре продуктов широкой полосы с центром в 3420 см^{-1} и полосы в области 1710 см^{-1} указывает на образование в процессе окисления фенольных и карбоксильных групп. Элементарный анализ продуктов показывает, что существуют два преобладающих направления окисления, а именно:

- 1) окисление нефтяных компонентов до ароматических, а также окисление активных метиленовых групп до кетонов;
- 2) сильное окисление нефтяных и ароматических соединений, приводящее к их расщеплению до карбоновых кислот.

Возможно также окисление воздухом асфальтенов в растворе при наличии или отсутствии солей металлов (*Moschopedis and Speight, 1978*). При этом происходит поглощение кислорода, что можно видеть из увеличения содержания кислорода по отношению к углероду, однако наиболее явным эффектом является увеличение количества вещества, нерастворимого в *n*-гептане.

Кроме того, анализ данных показывает, что именно высшие гетероатомы (более полярные компоненты) асфальтенов более восприимчивы к окислению, что указывает на то, что полярность компонентов может определяться включением гетероатомов в кольцевые системы.

Продувка асфальтенов воздухом при различных температурах влечет за собой существенное поглощение кислорода. Оно сопровождается заметным снижением молекулярной массы (осмометрия давления насыщенных паров бензольного раствора) продукта. Это указывает на то, что внутримолекулярные водородные связи между водород- и кислородсодержащими группами могут вносить вклад в высокую молекулярную массу и физическую структуру нефти (*Moschopedis and Speight, 1978*; см. также *Taft et al., 1996*).

На первый взгляд может показаться, что сера и кислород присутствуют в виде связей между углеводородными сегментами молекул асфальтенов. Хотя отчасти это и может быть так, в свете сказанного выше весьма вероятно, что снижение молеку-

лярных масс отражает изменения в ассоциации молекул, вызванные исключением кислорода и серы.

Под воздействием *формальдегида* ароматические углеводороды подвергаются *конденсации*, давая разнообразные продукты. Этот процесс можно продолжить, включая в молекулы асфальтенов различные функциональные группы путем, например, *сульфометилирования*, т. е. включения группы $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Последний процесс протекает легче, если в молекулах асфальтенов присутствуют другие функциональные группы.

Таким образом, окисление асфальтенов создает необходимые функциональные группы, после чего легко может быть выполнено сульфометилирование. Подтверждением сульфометилирования окисленных асфальтенов являются:

- 1) повышение суммарного содержания серы в продуктах по сравнению с исходным веществом;
- 2) появление новой инфракрасной полосы поглощения в области 1030 см^{-1} , объясняемой присутствием в молекуле(ах) сульфокислотной(ых) группы(п);
- 3) характерная водорастворимость продуктов. Такие сульфометилированные окисленные асфальтены остаются в растворенном состоянии даже после осаждения исходных окисленных асфальтенов из щелочного раствора, путем подкисления его до $\text{pH} = 6,5$.

Легкое протекание реакции сульфометилирования указывает на присутствие в исходных веществах орто- или параактивных участков присоединения фенольно-гидроксильной группы. Возможным процессом для окисленных асфальтенов является также и родственная реакция — сульфирование. Легкость, с которой протекает эта реакция, говорит о наличии в окисленных веществах хинольных структур. С другой стороны, сульфирование облегчает активные метиленовые группы в исходных веществах, так как такие группы сохраняются после длительного окисления.

Химические реакции смол изучены в меньшей степени, чем реакции асфальтенов, и о них обычно имеются лишь отрывочные сведения. Реакции компонентов смол, как и реакции компонентов асфальтенов, служат указаниями на структурные типы, присутствующие в этих компонентах. По этим реакциям также можно судить о том, как изменения в структуре или функциональных группах углеводородов влияют на свойства компонентов смол (подробнее см. *Speight*, 1991).

Одна из областей химии смол, которой уделено большое внимание в литературе — взаимодействие с кислородом. Смолы в бензольном растворе легко окисляются воздухом при наличии или отсутствии солей различных металлов, давая различные асфальтеновые продукты (*Moschopedis and Speight*, 1978). При этом происходит значительное поглощение кислорода; исходя из соотношения содержания гетероатомов и атомов углерода в исходном веществе и продуктах представляется, что реагируют преимущественно более полярные составляющие. Смолы также подвергаются *конденсации под действием формальдегида*, что происходит особенно быстро после включения кислородсодержащих групп путем окисления. Смолы могут быть также *сульфированы* с получением водо- или маслорастворимых сульфонов. Смолы реагируют с *азотной кислотой*, давая сложные смеси продуктов окисления и азотирования. Реакции с *серой* приводят к дегидрированию, а также образованию

сложных сульфидов. Общим результатом является получение высокомолекулярного вещества с низким содержанием водорода.

Смолы также реагируют с *дiazосоединениями*, что не только дает асфальтеновые продукты, но и может быть использовано для введения в молекулы различных функциональных групп. Смолы реагируют с *уксусным ангидридом*, давая множество продуктов ацетилирования.

Масла, как асфальтены и смолы, реагируют с кислородом при низких температурах ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $< 212\text{ }^{\circ}\text{F}$). *Окисление* в бензольном растворе воздухом в присутствии или отсутствии солей металлов происходит гладко и дает асфальтеновые продукты и смолы (*Moschopedis and Speight, 1978*). Как правило, большая часть масла после окисления имеет меньшее отношение числа атомов азота и серы к числу атомов углерода, чем исходное масло; это говорит о том, что к окислению более восприимчивы более полярные компоненты масляной фракции. Очевидно также, что присутствие солей металлов в каталитических количествах увеличивает скорость окисления масляной фракции.

Избирательное окисление периодатом натрия (NaIO_4), катализируемое ионами рутения (Ru^{8+}), может дать более конкретные сведения о природе компонентов асфальтенов. В этом методе алкилзамещенные ароматические углеводороды избирательно окисляются до двуокиси углерода, после чего остаются (1) алкильные заместители в виде монокарбоновых кислот и (2) полиметиленовые перемычки между ароматическими кольцами в виде **-дикарбоновых кислот. Часть конденсированных ароматических колец окисляется до бензолполикарбоновых кислот.** Различные кислоты переводятся в летучую форму этерификацией диазометаном, а эфиры можно анализировать методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии (*Mojelsky et al., 1992*).

Этот метод дает сведения о распределении алкильных заместителей, присоединенных к ароматическим кольцам, распределении парафиновых цепей, соединяющих два ароматических кольца или кольцевые системы, и природе ароматических и нафтеновых кольцевых систем в исходном образце. Этим способом количественно определяется число алкильных цепей. Число определяемых ароматических и нафтеновых колец более условно, так как поведение ароматических гетеросоединений неизвестно, за исключением того, что часть серосодержащих соединений определяются в виде сульфонов.

Окисление применяется также для отделения нейтральных серосодержащих соединений от углеводородов (см., например, *Drushel, 1972; Ruiz et al., 1982; Arpino et al., 1987*). Серосодержащие соединения превращаются в сульфоксиды и сульфоны, которые сильно удерживаются в хроматографических колоннах и поэтому могут быть отделены от углеводородов. После отделения для дальнейшего анализа их можно преобразовать в сульфиды путем восстановления алюмогидридом лития (LiAlH_4). Сочетание таких процессов окисления и восстановления дало возможность распознавать производные тиофена и три различных типа сульфидов.

Разумеется, проблемой всякой химической процедуры, особенно окислительной, являются побочные реакции.

И опять же, как и в случае гидрирования, можно задаться вопросом — какое отношение ко всему этому имеет аналитическая химия? После того как реакция окис-

ления проведена до конца или до нужной стадии, перед химиком-аналитиком встает задача определения путей реакции с использованием различных методов анализа, которые могут быть уместны для ее решения.

Например, первоочередными методами, которые следует применять, могут быть газохроматографический анализ (глава 10) и высокоэффективная жидкостная хроматография (глава 10) органических жидких продуктов. Могут также оказаться полезными имитированная дистилляция (глава 10) либо определение типов классов соединений методом адсорбционной хроматографии (глава 10). Все это может сопровождаться элементным анализом (глава 4) отдельных фракций, а также инфракрасной спектроскопией (глава 7), масс-спектрометрией (глава 7) и потенциально возможным применением спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

8.5. Галогенирование

Галогенирование нефти и ее фракций протекает легко, давая соответствующие галогенопроизводные; причем физические свойства галогенированных и исходных веществ заметно различаются. Существует метод определения различных галогенов (*ASTM E 422*). Непрореагировавшие асфальтены, например, представляют собой вещества темно-коричневые, аморфные и легко растворимые в бензоле, нитробензоле и четыреххлористом углероде, а продукты галогенирования — черные, блестящие и лишь умеренно растворимые, если вообще растворимые в указанных растворителях.

Существует несколько особенностей, отличающих реакции галогенирования друг от друга. Например, при *хлорировании* асфальтенов поглощение хлора через 4 ч прекращается. Аналитические данные свидетельствуют о том, что суммарное содержание хлора в конечном продукте достигает максимума через 4 ч, причем свыше 37% хлора поглощается в течение первых 0,5 ч. Далее соотношение водород-углерод (отношение (H + Cl) к C в хлорированном веществе), равное 1,22 в исходных асфальтенах, остается постоянным в течение первых 2 ч, к истечению которых достигается 88% хлорирования. Следует интерпретировать это как замещение атомов водорода в алкильных составляющих асфальтенов атомами хлора. При этом конденсированные ароматические прослойки остаются неизменными, так как водород арилов легко замещается лишь в присутствии подходящего катализатора, такого как хлорид железа (FeCl_3), либо при повышенных температурах. Лишь после более или менее полной реакции алкильных цепей происходит присоединение к ароматическим кольцам, о чем свидетельствуют повышенные атомные соотношения (H + Cl) к C на конечных стадиях хлорирования.

Поглощение *брома* асфальтенами также завершается за сравнительно короткое время (менее 8 ч). Однако, в отличие от хлорированных продуктов, атомное соотношение (H + галоген) к C в течение длительного времени бромирования (до 24 ч) остается довольно постоянным (1,23 и 1,21 в бромасфальтенах и 1,22 в непрореагировавших асфальтенах).

Йодирование асфальтенов отличается тем, что значительную часть йода, который считался поглощенным, можно удалить путем экстрагирования эфиром или этанолом; при этом если подвергнуть это же вещество длительному воздействию высокого вакуума, то наблюдается лишь небольшая потеря массы. Конечным результатом

является образование после 8 ч реакции продукта с атомным соотношением (H + I) к C, равным 1,24; при более продолжительной реакции образуется продукт с атомным соотношением (H + I) к C, равным 1,17. Последнее может быть результатом йодирования алкильных или нафтеновых составляющих асфальтенов с последующим удалением йодистого водорода. С другой стороны, меньшие отношения (H + I) к C можно объяснить также дегидрированием нафтеновых колец до ароматических систем или спариванием ароматических ядер. Кстати, последнее явление могло бы отчасти служить объяснением нерастворимости продуктов в растворителях, отлично растворяющих необработанные асфальтены. Однако следует принять во внимание то, что вышеупомянутые реакции представляют лишь небольшую часть из множества возможных, и галогенирование асфальтенов, несомненно, значительно сложнее, чем можно предположить изначально.

Можно измерить *йодное число* различных масел и их производных (*ASTM D 1541*, *ASTM D 1959*, *IP 84*) и получить данные, дополняющие бромное число. Галогенирование асфальтенов может быть осуществлено также с использованием сульфонилхлорида, хлористого йода и *n*-бромосукцинимиды или косвенно через реакцию Гомберга. В дополнение следует заметить, что хлористый йод применяется в качестве химического средства определения содержания свинца в бензине (*ASTM D 3341*, *IP 270*).

Галогены реагируют с маслами сравнительно медленно, особенно в отсутствие олефиновых (>C=C<) или ароматических ненасыщенных соединений; происходят преимущественно реакции замещения. При повышенных температурах происходит дегидрогалогенирование с образованием смол и асфальтенов.

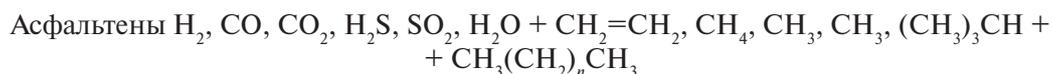
8.6. Термические методы

Простейшими методами термического анализа светлой нефти, тяжелой нефти, битумов, нефтяных остатков и их соответствующих фракций являются, без сомнения, испытания на коксовый остаток (глава 5).

В качестве введения в данный раздел напомним, что коксовый остаток сырой нефти и ее продуктов есть мера склонности пробы образовывать кокс при сжигании в определенных условиях при ограниченном доступе кислорода. Коксовый остаток пробы нефти может рассматриваться как аналог связанного углерода для углей (*ASTM D 3172*, *ASTM D 3173*, *ASTM D 3174*, *ASTM D 3175*).

Существует ряд других термических испытаний (глава 5), однако в центре внимания данного раздела находится фактическая химия процесса термического разложения. Поскольку стандартные методы испытания для выполнения такого рода работы крайне малочисленны, приходится полагаться на данные из работ, опубликованных исследовательскими организациями.

Асфальтены могут быть *термически разложены* в условиях, аналогичных тем, при которых осуществляется висбрекинг (легкий крекинг для понижения вязкости; температуры около 470 °C, 880 °F), с образованием, с одной стороны, легких масел, содержащих высшие парафины (по меньшей мере до C₃₆), с другой стороны — кокса:



Термическое разложение асфальтенов — отличный пример несоответствий при определении структурных типов на основании спектральных данных (т. е. магнитного резонанса), при котором делается вывод, что боковые алкильные цепи содержат примерно четыре атома углерода (*Speight*, 1970, 1971). Пиролиз асфальтенов (350–800 °С, 660–1470 °F) дает значительные количества алканов (содержащих до 40 атомов углерода в молекуле) в дистилляте, что можно считать лишь отражением наличия таких цепей в исходном асфальтене. Исследования трансалкилирования (*Farcasiu et al.*, 1983) также свидетельствуют о большей длине алкиловых цепей. Признание несоответствий данных спектрального метода по отношению к парафиновым составляющим очевидно свидетельствует о том, что и для ароматических ядер будут аналогичные несоответствия.

Применение термических методов для изучения природы летучих термических фрагментов нефтяных асфальтенов дало некоторые интересные сведения относительно полициклических ароматических систем (*Speight*, 1971; *Ritchie et al.*, 1979; *Schucker and Keweshan*, 1980; *Gallegos*, 1981; *Paul*, 1982). Эти термические методы убедительно доказали наличие малых (от одного до четырех колец) полициклических ароматических систем (*Speight and Pancirov*, 1984), и теперь, в применении к различным функциональным фракциям, подтвердили всеобщее присутствие, при неравномерном распределении, этих систем в асфальтенах.

Каждая асфальтеновая фракция давала один и тот же тип полициклических ароматических систем (*Moschopedis and Speight*, 1978) в летучем веществе, однако их распределение не было постоянным. Можно было также рассчитать распределение углеводородов; здесь заслуживает внимания преобладание моноциклических типов (циклопарафинов и алкилбензола), равно как и насыщенных веществ, над ароматическими. Преобладание низкомолекулярного вещества в летучих продуктах не удивительно, так как более сложные системы остаются в виде нелетучего вещества и фактически превращаются в кокс. Один из заслуживающих внимания моментов состоит в том, что изучение с использованием методов пиролиза, газовой хроматографии и масс-спектрометрии не учитывает азот- и кислородсодержащие вещества. Проблема отчасти разрешается тем, что азот и кислород концентрируются в нелетучем веществе (коксе), а суммарная доля этих гетероатомов в исходных асфальтенах низка.

Главный недостаток применения методов пиролиза, газовой хроматографии и масс-спектрометрии к исследованию полициклических ароматических систем в нефтяных асфальтенах — количество вещества, остающегося в виде нелетучего остатка. Оставляя в стороне спекуляции о содержании полициклических ароматических систем в остатке, следует заметить, что большая часть азота (свыше 90%), кислорода (свыше 50%) и серы (свыше 60%) природного асфальтена остается в коксе (*Speight*, 1971; *Speight and Pancirov*, 1984).

Парафины не являются единственными углеводородными продуктами термических реакций асфальтенов. Механизмы реакций чрезвычайно сложны; спектральные исследования свидетельствуют об общем деалкилировании ароматических углеводородов до метильных (преимущественно) или этильных (в меньшей степени) групп. Это согласуется с данными спектральных исследований асфальтеновых фракций (путем непосредственного помещения в ионизационную камеру), кото-

рые свидетельствуют о постепенном увеличении с ростом температуры (50–350 °С, 120–660 °F) числа ионов, которые можно отнести к низкомолекулярным углеводородам. Более высокие температуры (500 °С, 932 °F) способствуют образованию бензольных и нафталиновых ядер в качестве ароматических углеводородов в легкой нефти, но, к сожалению, при этом отмечается увеличение образования кокса.

В заключение следует сказать, что термическое разложение асфальтенов дает легкую нефть, аналогичную по составу получаемой из тяжелой нефти, и углеводородный газ, состоящий из низших парафинов, который после удаления побочных продуктов (воды, аммиака и сероводорода) обладает хорошей горючестью. Образование этих парафинов может быть объяснено образованием водорода в процессе пиролиза конденсированных ароматических структур.

Хотя по *термическому разложению* асфальтенов имеется множество работ, по смолам таких работ меньше. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что смолы, как и асфальтены, могут быть термически разложены с образованием, с одной стороны, дистиллята углеводородного типа, с другой — коксовидного вещества. Относительные доли этих продуктов определяются условиями разложения.

Данные пиролиза и высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектированием показывают, что фрагменты конденсированных ароматических углеводородов в смолах и асфальтенах соответствуют таким же фрагментам в газовой фракции. В настоящее время считается, что компоненты асфальтенов (полициклические ароматические прослойки, содержащие 12 или более конденсированных колец) по типу не отличаются от компонентов нефтяного остатка. Асфальтеновые компоненты по структурным типам совместимы с низкомолекулярными фракциями, а также с продуктами, полученными из природной нефти (*Speight*, 1986, 1994). Составляющие смол и асфальтенов, кроме более высокой молекулярной массы, содержат большее количество гетероатомных функций. Это — основное отличие компонентов смоляных и асфальтеновых фракций от остальных компонентов нефти.

Нелетучая фракция нефти термически стабильна при обычных температурах и довольно устойчива к воздействию многих химических реагентов. При *повышенных температурах* происходит разрыв боковых цепей. В присутствии кислорода (или воздуха) обнаруживаются двуокись углерода, вода и продукты, содержащие карбонильные $>C=O$ и гидроксильные $-O-H$ группы. При достаточно высокой температуре продукты, содержащие кислородсодержащие функциональные группы, нестабильны и подвергаются дегидрированию.

При пиролизе, простейшем методе расщепления, пробу подвергают быстрому нагреванию без доступа воздуха до температуры, достаточно высокой для разрыва некоторых химических связей. Типичными реакциями являются деалкилирование и разрыв (алифатических) связей сера-сера и сера-углерод. Вопрос здесь заключается в нахождении компромисса между специфичностью реакций и выходом продуктов, что означает необходимость тщательного выбора температуры и других условий реакции.

Стандартная процедура — подогрев пробы в трубке до желаемой температуры в течение нескольких часов. Из трубки можно откачать воздух (*Rubinstein and Strausz*, 1987) или продуть ее инертным газом (*McIntire et al.*, 1987). Типичные температуры

этой процедуры, о которых сообщается — 300–400 °С (570–750 °F), а масса пробы — порядка 100 мг или менее. Продукты реакции улавливают различными способами и, как правило, затем анализируют. Оперативный анализ продуктов в процессе реакции методом газовой хроматографии возможен лишь в схеме с продувкой газом.

Флеш-пиролиз на тонкой электрической спирали при правильно выбранной точке Кюри, например 610 °С (1130 °F), обеспечивает быстрое нагревание и кратковременное воздействие высокой температуры в целях подавления побочных реакций. При этой процедуре на провод наносится проба очень малой массы (порядка 100 мкг). Длительность нагревания составляет 0,1 с, а газообразные продукты поступают непосредственно в газовый хроматограф, желательнее с масс-спектрометром в качестве детектора.

Был описан еще один вариант флеш-пиролиза (*Payzant et al.*, 1991), в котором проба (в толуольном растворе) из капельной воронки медленно (менее 1 мл/мин) капает на дно колбы, подогреваемой на песчаной бане с регулируемой температурой, в типичном случае около 430 °С (800 °F). Поток азота выдувает продукты реакции и растворитель в охлаждаемую сборную колбу для последующего концентрирования и анализа. Признаки расщепления толуола не отмечались. Пиролизованную нефть можно разделить на ряд групп соединений посредством сочетания жидкостной хроматографии с другими методами химической или физической идентификации.

8.7. Другие методы

Некоторое внимание уделялось также реакциям асфальтенов с серой, что дало интересные результаты. Например, обработка асфальтенов кислородом или серой при температурах 150–250 °С (300–480 °F) дает конденсированный ароматический продукт ($H/C = 0,97$; H/C (асфальтены) = 1,20), содержащий очень малое количество добавочной серы. Преобладающей реакцией здесь представляется реакция конденсации между ароматическими и алифатическими составляющими асфальтенов, стимулируемая элементарной серой, которая, в свою очередь, переходит в сероводород. Конденсирование происходит вместо молекулярного расщепления, а обработка конденсированных продуктов при температуре 200–300 °С (390–570 °F) в течение 1–5 ч дает коксы хорошего качества ($H/C = 0,54–0,56$). Во всех случаях конечные продукты содержат очень малые количества элементов помимо углерода и водорода ($N + O + S < 5\%$ по массе), что является желательным показателем для кокса высокого качества.

Восстановительное алкилирование применяется обычно для того, чтобы сделать компоненты асфальтенов более растворимыми и менее подверженными агрегированию в углеводородных растворителях. Пробу растворяют в тетрагидрофуране (хотя в нем растворимы не все компоненты асфальтенов) в избытке металлического калия без доступа воздуха. При отсутствии побочных реакций этот метод дает конечный алкилированный продукт. Было показано (*Ebert et al.*, 1989), что нефтяные остатки содержат ароматические углеводороды в количестве, достаточном для протекания реакции без добавления нафталина. Этот реагент желательнее исключить, так как он вызывает побочные реакции.

В противоположность этому утверждалось (*Ignasiak et al.*, 1977), что присутствие нафталина в реакционной смеси увеличивает количество удаляемых атомов серы, а также количество алкильных групп, присоединяемых асфальтеновыми веществами. Однако отсутствие или присутствие нафталина не являлось единственным различием в условиях реакций, и серьезные ошибки экспериментов свели на нет экспериментальные результаты (*Speight and Moschopedis*, 1980).

Основной реакцией этой процедуры является преобразование, посредством диа-нионов, двойных ароматических связей в нафтеновые, с присоединенными к соответствующим атомам углерода алкильными группами. Две другие важные реакции — десульфуризация тиофеновых структур и распад и трансалкилирование (алифатических) сульфидов. При интерпретации данных этими реакциями нельзя пренебрегать.

Для разрыва связей между углеродом и серой разработана более элегантная двухступенчатая схема реакции (*Rose and Francisco*, 1987, 1988). Некоторые углерод-углеродные связи разрываются реакцией со щелочным металлом, затем получающиеся тиолы метят углеродом-13 и группами, обогащенными дейтерием. Магнитно-резонансная спектроскопия углерода-13 и дейтерия в пробах до и после разрыва связей дала сведения о химическом сдвиге для метильных меток, позволив идентифицировать несколько типов серосодержащих соединений в трех следующих основных классах:

- 1) диарилсульфиды от дибензила до бис(1-нафтилметил)сульфида;
- 2) серосодержащие соединения, образующие тиолы при восстановительном протонировании, а именно алкил-арилловые и арил-арилловые сульфиды, а также определенные производные;
- 3) серосодержащие соединения, устойчивые к разрыву связей при восстановительном протонировании, например производные дибензотиофена и диалкилсульфиды.

Процедура позволяет более точно установить химию различных серосодержащих соединений и механизмы их реагирования при различных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Arpino, P. J., Ignatiadis, I., and De Rycke, G. 1987. *J. Chromatog.* 390:329.
2. Beliar, F., and Pelet, Philip, R. P., and Rowland, S. J. 1988. *Org. Geochem.* 12(1):33.
3. Beuther, H., and Schmid, B. K. 1963. *Proc. 6th World Petroleum Cong.* 3:297.
4. Drushel, H. V. 1972. *Preprints Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.* 17:F92.
5. Ebert, L. B., Kastrup, R. V., and Scanlon, J. C. 1989. *Fuel Sci. Technol. Intl.* 7:377.
6. Farcasiu, M., Forbus, T. R., and LaPierre, R. B. 1983. *Preprints. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.* 28:279.
7. Gallegos, E. J. *Chromatogr. Sci.* 19:177.
8. Gray, M. R. 1994. *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils.* Marcel Dekker, New York.
9. Ignasiak, T., Kemp-Jones, A. V., and Strausz, O. P. 1977. *J. Org. Chem.* 42:312.
10. Isoda, T., Nagao, S., Ma, X., Korai, Y., and Mochida, I. 1996a. *Energy Fuels* 10:482.
11. Isoda, T., Nagao, S., Ma, X., Korai, Y., and Mochida, I. 1996b. *Energy Fuels* 10:487.
12. McIntire, D. D., Montgomery, D. S., Strausz, O. P. 1987. *AOSTRA J. Res.* 2:251.
13. Mojelsky, T. W., Ignasiak, T. M., Frakman, Z., McIntyre, D. D., Lown, E., Montgomery, D. S., and Strausz, O. P. 1992. *Energy Fuels* 6:83.

14. Moschopedis, S. E., and Speight, J. G. 1971. *Fuel* 50:58.
15. Moschopedis, S. E., and Speight, J. G. 1976a. *Fuel* 55:187.
16. Moschopedis, S. E., and Speight, J. G. 1976b. *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.* 45:78.
17. Moschopedis, S. E., and Speight, J. G. 1978. *Fuel* 57:235.
18. Ozaki, H., Satomi, Y., and Hisamitsu, T. 1963. *Proc. 6th World Petroleum Cong.* 6:97.
19. Paul, P. R. 1982. *Trends Anal. Chem.* 1:237.
20. Payzant, J. D., Lown, E. M., and Strausz, O. P. 1991. *Energy Fuels* 5:445.
21. Reynolds, J. G. 1998. In: *Petroleum Chemistry and Refining*, Taylor & Francis Publishers, Philadelphia, PA. Chapter 3.
22. Ritchie, R. G. S., Roche, R. S., and Steedman, W. 1979. *Fuel* 58:523.
23. Rose, K. D., and Francisco, M. A. 1987. *Energy Fuels* 1:233.
24. Rose, K. D., and Francisco, M. A. 1988. *J. Am. Chem. Soc.* 110:637.
25. Rubinstein, I., and Strausz, O. P. 1987. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43:1887.
26. Rubinstein, I., Spyckerelle, C., and Strausz, O. P. 1987. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43:1.
27. Ruiz, J.-M., Carden, B. M., Lena, L. J., Vincent, E.-J., and Escalier, J. C. 1982. *Anal. Chem.* 54:689.
28. Schucker, R. C., and Keweshan, C. F. 1980. *Preprints. Div. Fuel Chem. Am. Chem. Soc.* 25:155.
29. Scott, J. W., and Bridge, A. G. 1971. In: *Origin and Refining of Petroleum*. H. G. McGrath and M. E. Charles (Editors). *Advances in Chemistry Series No. 103*. Am. Chem. Soc., Washington, DC. p. 113.
30. Speight, J. G. 1970. *Fuel* 49:76.
31. Speight, J. G. 1971. *Fuel* 50:102.
32. Speight, J. G. 1986. *Preprints. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.* 31(4): 818.
33. Speight, J. G. 1994. In *Asphaltenes and Asphalts. I. Developments in Petroleum Science*, 40. T. F. Yen and G. V. Chilingarian (Editors). Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. Chapter 2.
34. Speight, J. G. 1991. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3rd Edition. Marcel Dekker, New York.
35. Speight, J. G. 1999. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 3rd Edition. Marcel Dekker, New York.
36. Speight, J. G. 2000. *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*. 2nd Edition. Marcel Dekker, New York.
37. Speight, J. G., and Moschopedis, S. E. 1980. *Fuel* 59:440.
38. Speight, J. G., and Pancirov, R. J. 1984. *Liquid Fuels Technol.* 2:287.
39. Speight, J. G., Long, R. B., and Trowbridge, T. D. 1982. *Preprints. Div. Fuel Chem. Am. Chem. Soc.* 27(3/4):268.
40. Taft, R. W., Berthelot, M., Laurence, C., and Leo, A. J. 1996. *Chemtech*. July. p. 20.
41. Yan, J., Plancher, H., and Morrow, N. R. 1997. Paper No. SPE 37232. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Houston, TX.