

2. Склад і класифікація нафти

Нафта – це дисперсна система зі складною внутрішньою організацією, суміш низько- й високомолекулярних вуглеводневих і неуглеводневих сполук, яка здатна змінюватися під дією зовнішніх чинників. Являє собою маслянисту, в'язку рідину темного кольору з густиною від 0,82 до 0,9 т/м³. У її складі виявлено сотні вуглеводнів різної будови, безліч гетероорганічних сполук.

Нафта складається в основному з п'яти хімічних елементів: *вуглецю, водню, сірки, кисню й азоту*. Найбільше міститься вуглецю й водню: відповідно в нафтах – 83-88 і 11-14,5%, у вуглеводневій частині природних газів – 75-82 і 18-25%. Частка інших елементів здебільшого не перевищує 2% і тільки в окремих випадках може сягати 7-9%. Так, вміст сірки в нафті переважно становить 0,1-2% й іноді сягає 5-7%, кисню до 1% і тільки в деяких випадках – 3-4%. Частка азоту в нафті рідко перевищує 0,5%.

Окрім названих, у нафті наявні ще понад сорок хімічних елементів у кількості 10⁻²-10⁻⁷%. Їх називають *мікроелементами нафти*. Серед усіх елементів найбільше зацікавлення викликають метали, зокрема ванадій і нікель, бо їх вміст є відносно високим і вони утворюють металоорганічні сполуки. У нафті на рівні кларків присутні й радіоактивні елементи: уран, торій та радій (*кларк* – нормальний вміст елемента в системі, який дає змогу фіксувати будь-яке відхилення від норми).

Ізотопний склад елементів, що входять у нафту й газ, визначають на мас-спектрометрі, а виражають переважно через відхилення від стандарту *промиле* (тисячна частинка чого-небудь; 1‰=0,1%) або в процентах.

У нафті й газі зустрічаються два стабільних ізотопи вуглецю – ¹²C і ¹³C із середнім вмістом відповідно 98,93 і 1,07%. Нафта характеризується відхиленням вмісту ¹³C переважно в межах від -35 до -22‰, величина якого залежить від віку, складу, походження товщ, у яких залягає нафта, та деяких інших факторів.

Водень нафти й газу має два стабільних ізотопи: протій (¹H) і дейтерій (Д або ²H) із середнім вмістом відповідно 99,985 і 0,015%. Нафта переважно збагачена дейтерієм порівняно з поверхневими водами.

Сірка в нафті й газі має чотири стабільні ізотопи: ³²S – 95,02; ³³S – 0,75; ³⁴S – 4,21; ³⁶S – 0,02%. У нафті і газі зустрічаються три стабільні ізотопи кисню: ¹⁶O – 99,76; ¹⁷O – 0,04 і ¹⁸O – 0,2%.

Нафта це суміш різних вуглеводневих і не вуглеводневих (гетероатомних) сполук. Склад кожної нафти представлений декількома серіями гомологічних рядів, а кожний ряд – декількома групами ізомерів. Перші члени гомологічних рядів завжди знаходяться в менших концентраціях, ніж вищі гомологи, а в деяких нафтах ці перші члени можуть бути відсутніми.

Основну масу нафти складають вуглеводні трьох гомологічних рядів – алкани (парафінові чи метанові вуглеводні), циклоалкани (нафтенові вуглеводні) й арени (ароматичні вуглеводні). Співвідношення цих класів сполук у нафтах може бути різним, найбільш широко представлені вуглеводні змішаної

(гібридної) будови. Алкени й алкадієни, як правило, в нафтах не містяться, хоча у дуже рідкісних випадках їх було виявлено.

Класифікація нафт

Класифікація нафт — розподіл нафт на класи, типи, групи і види. У світі існують різні хімічні, генетичні, промислові та товарні класифікації нафт, які знайшли своє відображення у відповідних нормативних документах.

В основу технологічної класифікації нафт покладено вміст сірки в нафтах і світлих нафтопродуктах, вихід фракцій, що википають при температурах до 350°C, потенційний вміст та індекс в'язкості базових мастил і вміст парафіну.

За складом дистилятної частини нафти ділять на п'ять класів:

метанова, метано-нафтенова, нафтенова, метано-нафтенно-ароматична і нафтенно-ароматична.

За вмістом сірки нафту ділять на:

малосірчисту (до 0,5 %),
сірчисту (0,5-2 %),
високосірчисту (понад 2 %).

За вмістом фракцій, що википають при перегонці до температури 350°C, її ділять на типи:

T1 (понад 45 %), T2 (30-45 %), T3 (менше 30 %).

За вмістом базових мастил нафти ділять на чотири групи:

M1 (понад 25 %), M2 (20-25 %), M3 (15-20 %) і M4 (менше 15 %).

За вмістом твердих парафінів її ділять на три види: П1 (менше 1,5 %), П2 (1,5-6 %), П3 (понад 6 %).

За вмістом смол і асфальтенів нафту ділять на:

малосмолисту (до 10 %), смолисту (10-20 %) і високосмолисту (понад 20 %).

За переважним вмістом у нафті одного чи кількох класів вуглеводнів, виділяють п'ять типів нафт:

- парафіновий (метановий);
- парафіно-нафтовий;
- нафтовий;
- парафіно-нафтенно-ароматичний;
- нафтенно-ароматичний; ароматичний.

У парафінових нафтах усі фракції містять значну кількість алканів: бензинові – не менше 50%, оливні – 20% і більше.

У парафіно-нафтових нафтах містяться поряд із алканами в значних кількостях циклоалкани, вміст аренів невеликий.

Для нафтових нафт характерним є високий (до 60% і більше) вміст циклоалканів у всіх фракціях; алканів у цих нафтах мало, як і смол та асфальтенів.

У парафіно-нафтенно-ароматичних нафтах вуглеводні всіх трьох класів містяться приблизно в рівних кількостях, твердих парафінів мало (не більше 1,5%), а кількість смол та асфальтенів сягає 10%.

Нафтно-ароматичні нафти характеризуються переважним вмістом циклоалканів і аренів, особливо у важких фракціях, алкани є тільки в легких фракціях, причому в невеликій кількості, вміст твердого парафіну не перевищує 0,3%, а смол і асфальтенів – 15-20%.

Ароматичні нафти характеризуються високою густиною, у всіх фракціях міститься багато аренів.

У практиці застосовується умовний поділ нафти на легку, середню і важку відповідно до густини до 850, 850—950 і понад 950 кг/м³.

У нафтовій промисловості, найчастіше застосовується класифікація нафти за місцем видобутку, густиною та вмістом сірки.

Нафти із певних джерел та із встановленим хімічним складом поділяються на марки або сорти, найвідомішими серед яких є три елітні сорти (також маркерні):

- West Texas Intermediate (WTI)
- Brent Crude
- Dubai Crude

Загалом виділяється близько 160 марок нафти, що підлягають міжнародній торгівлі, три вказані вище сорти використовуються як головні.

. Методи аналізу нафт, нафтових фракцій і нафтопродуктів

Виокремлюють декілька видів аналізу нафт і нафтових фракцій у відповідності зі способами вираження їх складу:

1) груповий аналіз вуглеводнів за типом молекул з виділенням вмісту аренів, алкенів, циклоалканів й алканів;

2) структурно-груповий аналіз складу з визначенням середнього вмісту структурних груп як таких, що побудовані з ароматичних кілець, насичених вуглеводневих кілець і алканових ланцюгів;

3) аналіз індивідуального складу;

4) елементний аналіз складу нафт за кількістю вуглецю, водню, сірки, азоту, кисню і мікроелементів.

Для аналізу нафт і нафтопродуктів застосовують різні методи їх попереднього виділення й розділення як за молекулярними масами, так і за хімічним складом.

Хімічні методи основані на неоднаковій реакційній здатності окремих компонентів, а *фізичні* (чи фізико-хімічні) – на різниці концентрацій компонентів у співіснуючих рівноважних фазах.

Серед методів виділення вуглеводневих компонентів маємо методи перегонки і ректифікації (звичайної, азеотропної, екстрактивної), екстракції, абсорбції, кристалізації (звичайної, екстрактивної), адсорбційної хроматографії, термодифузії, дифузії через мембрани, утворення аддуктів та комплексів, а також в деякій мірі хімічні методи.

Так, *алкани і циклоалкани виділяють* методами ректифікації, адсорбції на цеолітах, карбамідної депарафінізації, мікробіологічної депарафінізації, каталітичної гідродепарафінізації, екстрактивної кристалізації, термодифузії,

комплексоутворення з тіокарбамідом, а *арени* - методами екстракції, екстрактивної ректифікації, адсорбційної рідинної хроматографії.

Сірковмісні сполуки виділяють методами екстракції, адсорбційної хроматографії, утворення солей і комплексів; *азотовмісні* - методами екстракції, адсорбційної хроматографії, утворення комплексів; *кисневмісні* – лужного виділення, оброблення різними реагентами, адсорбційної хроматографії, комплексоутворення, екстракцією; *асфальтено-смолисті* речовини –методами сольвентними, адсорбційними, термокаталітичними, хімічними та ін.

Фракційний склад нафти

Важливим показником якості нафти є її фракційний склад, який встановлюють шляхом перегону нафти при поступовому підвищенні температури. У результаті отримують такі окремі частини-фракції нафти, котрі характеризуються температурами початку й кінця кипіння і назви яким присвоєно залежно від напряму подальшого використання:

1) світлі дистиляти або фракції (температура кипіння до 350°C; тиск перегонки дещо перевищує атмосферний):

початок кипіння (п.к.) – 140°C – бензинова фракція;

140-180°C – лігроїнова фракція (важка нафта);

140-220°C (180-240°C) – гасова фракція;

180-350°C (220-350°C; 240-350°C) – дизельна фракція (легкий або атмосферний газойль, соляровий дистилят);

2) темні фракції – мазут (як залишок після світлих дистилятів) й отримані з нього фракції (температура кипіння понад 350°C; переганяють під вакуумом):

а) для отримання палив 350-500°C – вакуумний газойль (вакуумний дистилят) понад 500°C – вакуумний залишок (гудрон);

б) для отримання олив:

•300-400°C (350-420°C) – легка оливна фракція (трансформаторний дистилят);

•400-450°C (420-490°C) – середня оливна фракція (машинний дистилят);

•450-490°C – важка оливна фракція (циліндровий дистилят);

•понад 490°C – гудрон.

Для визначення фракційного складу нафт у лабораторній практиці поширення одержали наступні методи перегонки:

1) низькотемпературна ректифікація – для зріджених газів і фракцій вуглеводнів, що киплять при температурі менше 20°C;

2) середньотемпературна перегонка – для нафтопродуктів, що википають до 350°C;

3) вакуумна перегонка – для рідин, що википають при температурі вище 350°C;

4) молекулярна дистиляція – для високомолекулярних речовин;

5) перегонка методом одноразового випарювання.

Звичайно нафти густиною менше $0,9 \text{ г/см}^3$ починають кипіти при температурі нижче 100°C . Температура початку кипіння нафти залежить від її хімічного складу, причому при одній і тій же густині нафтенові й ароматичні вуглеводні киплять при більш низькій температурі, ніж метанові.

При переробці нафти в лабораторних умовах відбирають такі фракції:

- 1) від 40 до $180\text{-}200^\circ\text{C}$ – бензинові фракції, у яких можуть виділяти вузькі відгони: від 40 до $70\text{-}90^\circ\text{C}$ – петролейний етер; від 160 до 205°C – лігроїн;
- 2) від 200 до 300°C – гасові фракції;
- 3) $270\text{-}350^\circ\text{C}$ – газойлева фракція;
- 4) $300\text{-}370^\circ\text{C}$ – солярна фракція;
- 5) залишок після відгону усіх фракцій називається мазутом.

У промислових умовах перегонка нафти здійснюється одноразовим випарюванням з подальшою ректифікацією, при якій відбирають наступні світлі фракції: бензинову (до 180°C), гасову ($120\text{-}315^\circ\text{C}$), дизельну чи гасогазойлеву ($180\text{-}350^\circ\text{C}$) і різні проміжні відгони. Світлі фракції за допомогою наступного очищення, змішування, а іноді і після вторинного перегону перетворюються в продукти прямого гону нафти.

До *світлих товарних нафтопродуктів* прямого перегону відносять бензин (автомобільний і авіаційний), розчинник у лакофарбовому виробництві, що заміняє скипидар («уайт-спірит»), розчинник для гумової промисловості, екстракційний, петролейний етер, лігроїн (приладовий), гас (освітлювальний, для технічних цілей).

Мазут переробляється перегонком під вакуумом для одержання масляних фракцій. Дистиляційні масла (авіаційні, автомобільні, дизельні, індустриальні і білі), що утворюються після перегону мазуту, відбираються за в'язкістю, а не за температурою кипіння і густиною.

Залишок після перегону мазуту (вище 500°C) називається гудроном, чи напівгудроном, у залежності від в'язкості. Використовується для приготування високов'язких мастил, будівельних і дорожніх нафтових бітумів. «Залишковими оліями» називають продукти, що одержують з гудронів екстракцією органічними розчинниками.

Хімічні і фізико-хімічні методи переробки нафти

Переробка нафти на нафтопереробних заводах включає такі основні технологічні процеси:

- 1) первинна переробка нафти – знесолення нафти (видалення солей і води), первинна перегонка нафти (розділення на фракції для наступної переробки або використання як товарної продукції), вторинна перегонка отриманих фракцій, бензину (розділення на вузькі погони);

2) термічні процеси – термічний крекінг (додаткове отримання світлих нафтопродуктів термічним розкладанням залишків від перегонки), вісбрекінг (покращення якості котельного палива), коксування (отримання нафтового коксу, виробництво додаткових кількостей світлих нафтопродуктів із важких залишків);

3) термокаталітичні процеси – каталітичний крекінг (додаткове отримання високооктанового бензину й дизпального термічним розкладанням важких фракцій при наявності каталізатора), каталітичний риформінг (каталітичне перетворення бензинових фракцій для отримання високооктанових вуглеводнів, індивідуальних ароматичних вуглеводнів і водню), гідроочищення дистилятів, мазутових і гудронових сірчистих залишків, гідрокрекінг (додаткове отримання світлих нафтопродуктів каталітичним розкладанням важких залишків при наявності водню);

4) очищення світлих нафтопродуктів – сірчаноокислотне й лужне очищення, демеркаптанізація (очищення від меркаптанів), каталітична деароматизація (для отримання де ароматизованих реактивних палив і бензинів-розчинників);

5) виробництво ароматичних вуглеводнів – екстрація ароматичних вуглеводнів, ізомеризація та розділення ксилолів, деалкілування ароматичних вуглеводнів, диспропорціонування й трансалкілування;

6) виробництво олив – сірчаноокисотно-лужне очищення, деасфальтизація гудрону, очищення селективними розчинниками, парними розчинниками, депарафінізація, гідрокрекінг, адсорбційне очищення, контактне і перколяційне доочищення, гідроочищення; 7) виробництво парафінів;

8) виробництво інших різних нафтопродуктів (бітумів, технічного вуглецю, присадок до олив тощо).

Основні фізичні і хімічні властивості нафти, які детермінують її переробку та використання

Усі процеси переробки нафти пов'язані з нагріванням чи охолодженням, що вимагає всебічного вивчення теплових властивостей нафт і нафтопродуктів. Чим легша нафта чи її фракція, тим більше значення її коефіцієнта теплового розширення. Питома теплоємність нафт при температурах від 0 до 50°C коливається у вузьких межах – від 1,7 до 2,1 Дж/кг. Найчастіше з підвищенням густини нафти вона зменшується.

Теплоємність окремих відгонів однієї і тієї ж нафти зменшується в міру підвищення густини, молекулярної маси фракцій і залежить від хімічного складу нафтопродукту і температури.

Теплота випару нафтових дистилатів при атмосферному тиску складає 160-320 кДж/кг.

Теплота згоряння нафт коливається від 40 до 45 МДж/кг, причому вона тим більша, чим менша густина нафти чи фракцій.

При переробці нафти основна маса процесів супроводжується хімічними реакціями, розчиненням, адсорбцією, абсорбцією і змочуванням поверхонь реакторів, що протікають з поглинанням чи виділенням тепла. Тепловий ефект процесу в цілому складається з теплот цих етапів.

Розчинення вуглеводневих газів і нафтової пари у рідких нафтопродуктах супроводжується виділенням тепла, яке дорівнює теплоті їх конденсації. Розчинення твердих вуглеводнів у рідких нафтопродуктах звичайно супроводжується поглинанням тепла.

При адсорбції газів і нафтової пари на поверхні твердих тіл виділяється теплота, кількість якої залежить від природи речовини, яка адсорбується, й адсорбенту.

При зануренні твердої речовини в рідкий нафтопродукт виділяється теплота змочування, величина якої залежить від природи речовини і хімічного складу нафтопродукту.

Для різних нафт поверхневий натяг на межі з повітрям становить 25-30 мН/м. Нафтопродукти, погано очищені від полярних домішок, також мають низький поверхневий натяг на межі з водою. Для добре очищених бензинів і масел поверхневий натяг становить до 50 мН/м. Найбільший поверхневий натяг при температурі 20°C мають ароматичні вуглеводні, найменший – алкани, а нафтени й олефіни займають проміжне положення. Поверхневий натяг вуглеводнів і нафтових фракцій лінійно зменшується з підвищенням температури і при критичній температурі дорівнює нулю. Зі збільшенням тиску поверхневий натяг у системі газ-рідина зменшується.

Для нафт і нафтопродуктів, як для складних сумішей, немає однієї точки затвердіння чи точки плавлення, а характерна наявність температурних інтервалів затвердіння і плавлення. Рідка нафта звичайно застигає при температурі близько -20°C, але іноді і при +10°C, що залежить від вмісту в ній твердих парафінів. Найбільш низьку температуру затвердіння (до -80°C) мають бензини.

Температурою спалахування називають температуру, при якій з нафтопродукту, що нагрівається в стандартних умовах, виділяється стільки пари, що вона при піднесенні відкритого полум'я і доступності повітря загоряється з коротким спалахом, утворюючи легке полум'я, яке перебігає й відразу ж гасне. Чим вища температура кипіння нафтопродуктів, тим вища температура спалахування. Бензинові фракції мають температуру спалахування до -40 °C, гасові – понад 28 °C, масляні від 130 до 350 °C.

Температура спалахування дає уявлення про те, наскільки продукти багаті легколеткими фракціями, і вказує на ступінь пожежонебезпечності і вибухонебезпечності нафтопродуктів.

Температура самозаймання – це та температура, при якій нафтопродукт при наявності кисню повітря загоряється без зіткнення рідини чи її пари з полум'ям або іскрою, а тільки внаслідок підігріву ззовні (через стінку). Для бензину вона дорівнює 420-530°C, гасу – 380-440°C, газойлю – 340-360°C, реактивного палива – 380°C. Алкани мають найнижчу температуру

самозаймання (пентан – 284,4 °С), нафтени – середню (циклопентан -385°С) і ацени – найвищу (бензол – 591,7°С).

Колір нафти змінюється від жовтого до чорного зі збільшенням густини. Нафтові вуглеводні (бензин, лігроїн, гас і деякі висококиплячі продукти), як правило, безбарвні, якщо добре очищені. Однак найчастіше крекінг-бензини, гаси, висококиплячі продукти прямої перегонки нафти, в залежності від ступеня очищення, мають ясно-жовтий і жовтий колір.

Для більшості нафт і їх фракцій характерна флуоресценція: вони мають синюватий чи зеленкуватий колір у відбитому світлі, що пов'язано з присутністю в них хризену, октилнафталіну й інших багатоядерних вуглеводнів ароматичного ряду.

Нафти і нафтові фракції з температурою кипіння понад 300°С наділені люмінесценцією – світінням, що виникає при опроміненні ультрафіолетовими променями. До люмогенних речовин входять нафтові кислоти, поліциклічні ароматичні вуглеводні і смоли. Показник заломлення нафтопродуктів визначають при проходженні світлового променя з повітря в нафтопродукт, і тому він завжди більший одиниці. Для вуглеводнів різних класів, при однаковій кількості атомів вуглецю в молекулах, найменшою рефракцією наділені алкани, потім – олефіни, нафтени й ацени. Показник заломлення суміші вуглеводнів є адитивною функцією її складу, тому використовується при визначенні структурно-групового вуглеводного складу масел.

Оптична активність. Майже усі нафти і їх важкі відгони мають здатність обертати площину поляризації променів світла, причому для більшості з них характерне слабе праве обертання. Оптична активність зростає з підвищенням температури кипіння фракції. Штучні нафти, на відміну від природних, оптичної активності не виявляють. Оптичну активність природних нафт пояснюють наявністю в них продуктів розкладу холестерину і фітостерину, тобто характерних стеринів, що містяться в рослинах і тваринах. Це наводять як один з доказів органічного походження нафти.

Діелектричні властивості. Безводні нафти і нафтопродукти є діелектриками, тому деякі з них застосовуються як електроізоляційний матеріал (парафін) чи ізолююче середовище (трансформаторне масло) у трансформаторах, масляних реостатах і вимикачах. Діелектрична проникність нафт і нафтопродуктів у порівнянні з іншими діелектриками невелика, їх діелектрична стала коливається в межах 1,86-2,5. Вивчення діелектричних властивостей масел різного групового складу показало, що найбільш стійкими є електричні параметри масел, що не мають ароматичних вуглеводнів, асфальто-смолистих речовин і твердих парафінів.

Електризація. Нафта і нафтопродукти при терті (заповненні сховищ і перекачуванні з великою швидкістю по трубах, а також фільтрації тощо) сильно електризуються, на їх поверхні можуть накопичуватися заряди статичної електрики, у зв'язку з чим можливі вибухи і пожежі. Найбільш небезпечні в цьому відношенні світлі нафтопродукти, що особливо сильно електризуються. Для запобігання цьому апаратуру, трубопроводи і резервуари заземлюють, а також застосовують спеціальні антистатичні присадки до нафтопродуктів.

Взаємна розчинність води і нафтопродуктів. З водою ані нафти, ані нафтопродукти практично не змішуються, а їхня взаємна розчинність дуже мала і не перевищує сотих часток відсотка. У нафтових вуглеводнях вода розчиняється в невеликих кількостях – від 0,003 до 0,13% при 40 °С. Розчинність води підвищується з ростом температури і зниженням молекулярної маси вуглеводнів. Взаємна розчинність води і нафтопродуктів має велике практичне значення у зв'язку з можливістю виділення з моторного палива мікрокрапельок чи кристаликів води, що може ускладнювати роботу двигунів.

Дія органічних розчинників. Важливе значення в хімії нафти має питання про дію на нафту і нафтопродукти різних органічних розчинників. Аполярні розчинники цілком розчиняють нафту і нафтопродукти, крім твердих парафінів і церезинів. Спирти розчиняють нафтопродукти вибірково. Полярні органічні розчинники (анілін, нітробензол, фенол) добре розчиняють ароматичні вуглеводні і не розчиняють алкани і нафтени.

Повна розчинність нафтових вуглеводнів настає тільки при певній температурі, яку називають *критичною температурою розчинення* (КТР). У практиці дослідження хімічного складу нафтопродуктів велике поширення одержали КТР у аніліні – так звані анілінові точки (АТ). Найбільш низькі анілінові точки в аренів, середні в нафтенів і олефінів і максимальні в алканів.

Вибірковість дії розчинників покладена в основу методу "холодного фракціонування нафти". Метод вибіркового холодного розчинення й осадження застосовується при очищенні масел.

Нафтопродукти є добрими розчинниками жирів, масел, йоду, сірки, каучуку, причому розчинна здатність до жирів тим вища, чим більший вміст аренів.

Нафта за складом є сумішшю компонентів, які залежно від будови й зовнішніх термобаричних умов перебувають у різних агрегатних станах: смоли і парафіни – у молекулярному, асфальтени – у колоїдному.

Зниження температури нафти до точки насичення і далі викликає зміну агрегатного стану компонентів, які призводять до утворення центрів кристалізації та росту кристалів, що мають упорядковане розташування молекул.

Відомо *дві алотропні форми кристалів парафіну*. Для першої форми є характерною пластичність і злипання частинок парафіну під час стискання. Друга форма утворюється в ході зниження температури нафти і відрізняється твердістю та крихкістю кристалів. Відмінності фізичних властивостей можна пояснити будовою кристалів. Перша форма виражається довгими ниткоподібними кристалами, друга – тонкими пластинками. Склад нафти зумовлює під час охолодження утворення не тільки кристалічної, але й аморфної структури, оскільки довгі вуглеводневі ланцюги не набувають правильної орієнтації.

Фізико-хімічною характеристикою стану системи нафта-парафін є температура насичення нафти парафіном. Її визначають як експериментальними методами, так й аналітично.

У пластових умовах тверді вуглеводні ($C_{17}H_{36} - C_{60}H_{122}$), що виявляються в складі парафінових відкладів, як правило, розчинені в нафті. При зниженні температури, тиску й разгазуванні розчинна здатність нафти стосовно парафіну погіршується. Це призводить до перенасичення нафти парафіном і переходу частини його в кристалічний стан. Кристалізація парафіну відбувається на стінках устаткування й механічних частинках у потоці нафти.

Вирішальну роль у формуванні відкладів відіграють кристали парафіну і їх скупчення, що виникли безпосередньо на стінках устаткування. Завислі в потоці нафти кристали парафіну у формуванні відкладів участі практично не беруть. За рахунок кристалів такого типу відклади утворюються в основному на дні резервуарів.

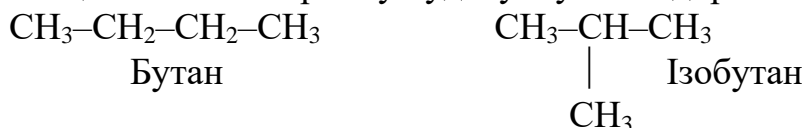
Випадання парафіну й відкладання асфальтено-смолистих речовин у привибійній зоні відбувається під час видобування нафти з високим вмістом цих компонентів (понад 3-5 %) за умов близькості пластової температури й температури насичення нафти парафіном (кристалізації парафіну) та охолодження привибійної зони нижче цієї температури. Охолодження її можливе в процесі розкриття нафтового пласта бурінням, під час припливу у свердловину газованої нафти (суміші нафти і вільного газу) або запомповування води (газу) при експлуатації свердловин, під час проведення ремонтних робіт, пов'язаних із запомповуванням у продуктивний пласт великих об'ємів холодних рідин.

Для нафтових родовищ характерним є закономірне збільшення густини нафти в напрямку від склепіння структури до крил, яке супроводжується зростанням вмісту парафіну, силікагелевих смол, асфальтенів і зменшенням виходу легких фракцій, які википають до $200^{\circ}C$. У результаті гравітаційної диференціації вуглеводнів, котра спостерігається в нафтах і розчинених газах, відбувається закономірне зниження коефіцієнта розчинності й збільшення температури насичення пластової нафти парафіном у напрямку від склепінних частин покладу до периферійних.

Алкани, циклоалкани та ацени

Алкани. Парафінові вуглеводні (інші назви – метанові, алкани) мають загальну формулу C_nH_{2n+2} , де n – кількість атомів вуглецю. Чотири перших представники цього ряду (метан, етан, пропан і бутан) у нормальних умовах є газами, вуглеводні, які мають від 5 до 15 атомів вуглецю, – рідинами; а більш високомолекулярні – твердими тілами.

Алкани можуть мати нормальну будову у вигляді нерозгалуженого ланцюга або ізомеричну будову – у вигляді розгалуженого ланцюга.



Алкани від C_5 до C_9 , які входять до складу бензинових фракцій, у звичайних умовах є рідинами. У середніх фракціях нафти виявлено алкани від C_{11} (ундекан) до C_{20} (ейкозан).

Нафтові парафіни являють собою суміш переважно алканів із числом вуглецевих атомів у молекулі понад C_{16} (температура плавлення вище 27°C), а основним компонентом церезинів є нафтеніві вуглеводні (високомолекулярні ацени) з малою кількістю алканів.

Алкани є достатньо інертними до багатьох хімічних реагентів. Алкани природного газу при температурі біля 600°C розщеплюються з розривом зв'язків та утворенням алкенів та алканів, але з меншою кількістю вуглецевих атомів у молекулі, ніж у вхідних. Реакції проводяться при високій температурі (піроліз) або при нижчій температурі, але над каталізатором (дегідрування), у результаті отримують етилен, пропілен, бутілені, бутадієн, ізопрен – основну сировину для виробництва спиртів, пластмас, синтетичного каучуку.

Крекінг (від англ. *cracking* – розщеплення) – це процес хімічного розщеплення нафтових вуглеводнів при високих температурах чи у присутності каталізаторів, внаслідок чого відбувається розрив зв'язків між атомами і утворюються вуглеводні, які можуть мати меншу кількість атомів вуглецю в молекулі, кратні зв'язки чи розгалужений ланцюг.

Залежно від умов проведення процесу розрізняють:

– високотемпературний крекінг ($T = 530\text{--}600^\circ\text{C}$; $0,12\text{--}0,60\text{МПа}$, тривалість процесу $0,5\text{--}3\text{с}$);

– низькотемпературний крекінг ($T = 440\text{--}500^\circ\text{C}$; $1,9\text{--}3,0\text{МПа}$; тривалість процесу $90\text{--}200\text{с}$);

– каталітичний крекінг ($T = 470\text{--}530^\circ\text{C}$; $70\text{--}370\text{кПа}$; тривалість $2,5\text{--}5\text{с}$; алюмосилікатні каталізатори);

– електрокрекінг – розщеплення алканів (найчастіше метану і етану) під дією електричного розряду ($T = 1000\text{--}1300^\circ\text{C}$, $P = 0,14\text{МПа}$, тривалість $0,010,1\text{с}$);

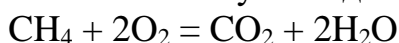
– піроліз – розкладання вуглеводнів нафти при температурах вище 900° , при якому одночасно розривається більшість зв'язків C--C і C--H і утворюється газова сажа і коксовий залишок, а також ненасичені вуглеводні.

Ізомеризацією низькомолекулярних алканів над каталізатором отримують ізобутан та ізопентан – високооктанові компоненти бензинів, дегідроциклізацією алканів C₆-C₇ отримують ацени і циклопентани, електрокрекінгом, термічним крекінгом й окислювальним крекінгом із метану отримують ацетилен, окисненням газоподібних, рідинних і твердих алканів отримують метанол, ізопропіловий спирт, етилетиленкетон, оцтову кислоту, оцтовий ангідрид, формальдегід, етанол, етиленгліколь, дихлоретан, жирні кислоти, жирні спирти, гідроперокси, алкілперокси та ін.

Нормальні алкани, які містять не більше 10 атомів вуглецю в молекулі, сульфуються в сульфокислоти. Фотохімічним, каталітичним і термічним хлоруванням газоподібних і рідинних алканів отримують алкілхлориди, які використовують для різних синтезів.

Алкани вступають у реакції сульфохлорування, флуорування, нітрування, фосфонілювання, у результаті яких отримують продукти, котрі служать сировиною для отримання інших продуктів (миючі засоби, пластифікатори, деемульгатори, бактерициди, поверхнево-активні речовини, розчинники, вибухові речовини, кормові білки та ін.).

Усі насичені вуглеводні горять і можуть бути використані як паливо.



Суміш метану з повітрям є дуже вибухонебезпечною (особливо при співвідношенні 1:10).

Деякі вуглеводні схильні до детонації, тобто до надзвичайно швидкого, раптового розкладання (вибуху) при стисканні горючої суміші (у суміші з повітрям) у циліндрі двигуна, що не дає змоги досягнути високого ступеня стиску горючої суміші (збільшення ступеня стиску підвищує потужність двигуна). Ізомери з дуже розгалуженим ланцюгом детонують значно трудніше, ніж ізомери з нерозгалуженим ланцюгом.

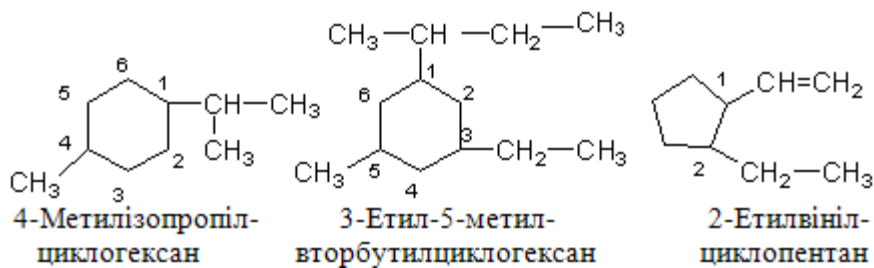
Циклоалкани (циклопарафіни) – це насичені вуглеводні із замкнутим карбоновим ланцюгом, які утворюють гомологічний ряд C_nH_{2n}, де n ≥ 3.

Циклоалкани – дуже характерний для природних нафт клас вуглеводнів. Їх вміст у нафті складає від 25 до 75%. Для нафтових нафт характерним є високий (до 60% і більше) вміст циклоалканів у всіх фракціях; алканів у цих нафтах мало, смоли й асфальтени також наявні в обмежених кількостях.

Залежно від розміру цикла циклоалкани поділяють на групи:

- **малі цикли**, головний ланцюг яких складається із трьох чи чотирьох атомів вуглецю – їх називають відповідно *три-* та *чотиричленними* циклами;
- **нафтени**, до яких належать *n*-*яти-* і *шестичленні* цикли;
- **великі цикли** – замкнуті насичені вуглеводні, цикли яких утворені із 7 та більше атомів вуглецю.

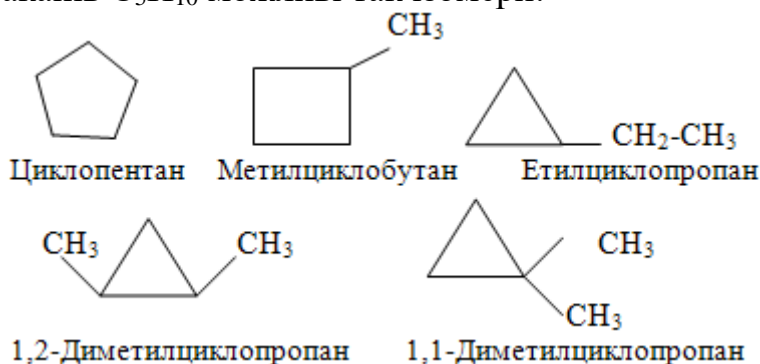
Назви циклоалканів формуються на основі назв відповідних алканів з додаванням префіксу *цикло*. При наявності замісників нумерацію починають від радикалу з більшою кількістю атомів С чи від більш розгалуженого радикалу:



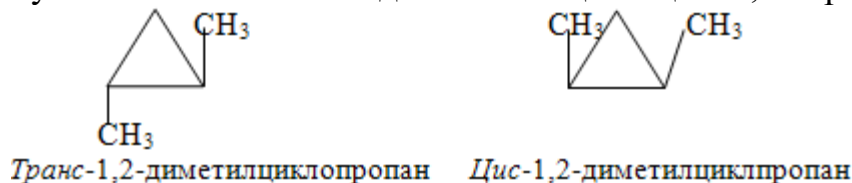
Ізомерія

Циклоалкани виявляють два види внутрішньокласової ізомерії.

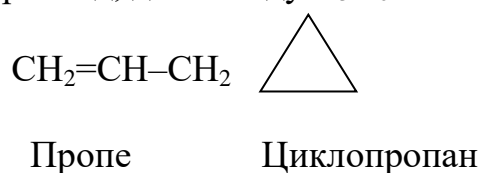
Структурна ізомерія зумовлюється різними розмірами циклу, кількістю, характером і взаємним розташуванням замісників, наприклад, для циклоаканів C_5H_{10} можливі такі ізомери:



Просторова (або геометрична) ізомерія пов'язана із різним розташуванням замісників відносно площини цикла, наприклад:



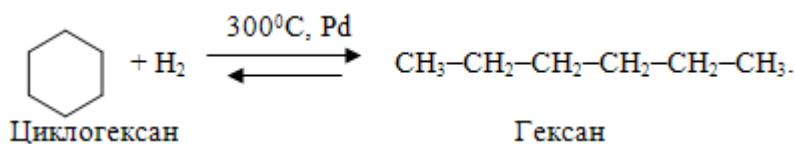
Крім того, циклоалкани мають і міжкласові ізомери – **метамери** – з алкенами, наприклад, для складу C_3H_6 :



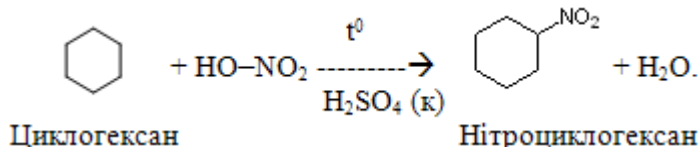
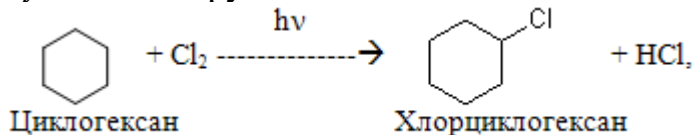
Фізичні властивості

За звичайних умов циклоалкани C_3-C_4 – гази, C_5-C_{16} – рідини, а починаючи з C_{17} – тверді речовини. Температури плавлення та кипіння циклоалканів вищі, ніж у алканів з тією ж кількістю атомів вуглецю. У воді вони практично не розчиняються, але все ж таки ледь краще, ніж алкани. Всі циклоалкани горючі. Циклопропан має досить приємний запах і виявляє слабку наркотичну дію.

Нафтени – це п'яти і шестичленні цикли, які завдяки стійкості будови виявляють, в основному, здатність до реакції заміщення. Однак у жорстких умовах вони піддаються і *гідруванню*, яке дає низький вихід продукту:

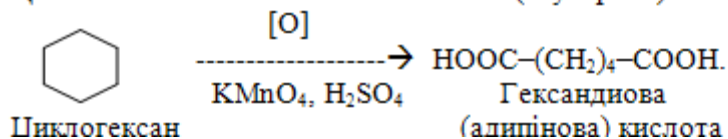
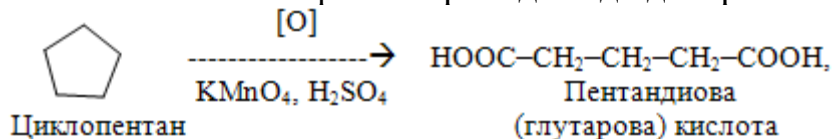


Серед реакцій заміщення найбільш важливими є процеси галогенування і нітрування:



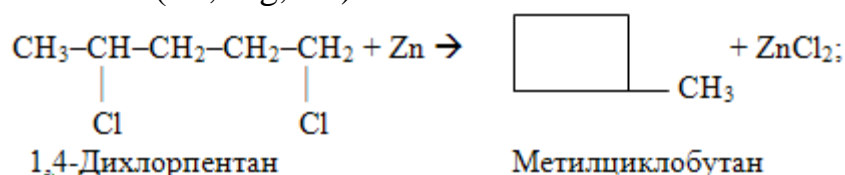
Нітроциклогексан добувають у великих промислових кількостях, оскільки його використовують як напівпродукт у виробництві капролактаму.

Окиснення нафтенів приводить до дикарбонових кислот:

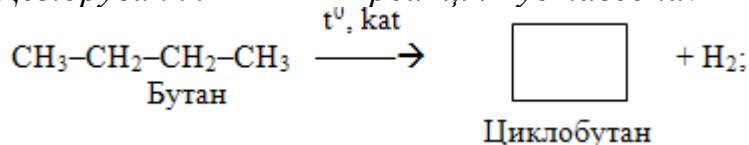


Одержання циклоалканів

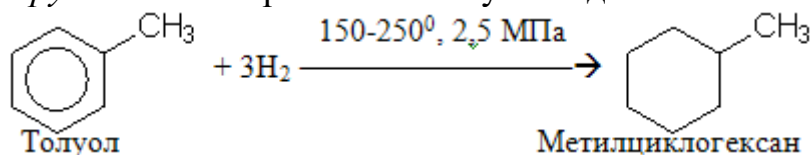
1. Дегалогенування ізольованих дигалогеналканів при дії на них активними металами (Zn, Mg, Na):



2. Дегідрування алканів – реакція Густавсона:



3. Гідування моноароматичних вуглеводнів



Головний напрямок використання циклоалканів – одержання на їх основі дикарбонових кислот, які є напівпродуктами у багатьох виробництвах органічних сполук. Так, циклопропан у великих кількостях витрачається на добування оцтової кислоти, циклогексан – у виробництві капролактама. Циклоалкани нафтових фракцій є основним джерелом для отримання ароматичних вуглеводнів (риформінг), капролактаму, адипінової кислоти та ін.

Арени. Ароматичні вуглеводні (інші назви – бензольні, арени) мають одне або більше бензольних кілець. До цих кілець можуть бути приєднані (із заміщенням атомів водню) інші радикали. Загальна формула цих вуглеводнів C_nH_{2n-x} , де $x \geq 6$.

Арени відносяться до ряду органічних сполук із замкнутим ланцюгом атомів вуглецю (або карбоциклічних сполук) і характеризуються наявністю в молекулах особливого циклічного групування із шести атомів вуглецю – бензольного ароматичного ядра. Таке групування надає цим сполукам особливих хімічних властивостей, які називають ароматичними властивостями.

Простішими з карбоциклічних сполук є циклічні вуглеводні ароматичного ряду – бензол C_6H_6 і його гомологи, наприклад, толуол (метилбензол) $C_6H_5-CH_3$ й етилбензол $C_6H_5-CH_2-CH_3$, склад яких відповідає загальній формулі C_nH_{2n-6} .

Вміст аренив у різних нафтах змінюється в широких межах і становить, як правило, від 15 до 50%; належать вони до різних гомологічних рядів, але представлені в нафтах бензолом і його гомологами, а також похідними бі- й поліциклічних вуглеводнів.

У нафтах містяться й гібридні вуглеводні, які містять не тільки ароматичні цикли та алканові ланцюги, але й насичені цикли.

Для аренив найбільш характерними є реакції заміщення: нітрування, сульфування, гологенірування, алкілірування й ацилірування, нітрозування тощо.

Арени, перш за все бензол, толуол, ксилоли, відносяться до найбільш великотонажних нафтохімічних продуктів.

Гетероатомні сполуки нафти

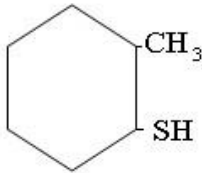
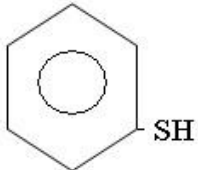
Це органічні сполуки сірки, кисню, азоту або всіх разом узятих.

Сірковмісні сполуки нафти. Сірка в нафті може зустрічатися в малих кількостях у вільному стані (у вигляді елементарної сірки), у вигляді сірководню, розчиненого в нафті, і в органічних сполуках. Вміст сполук сірки в 10-12 разів перевищує загальний вміст самої сірки.

Серед сполук сірки відомі меркаптани, сульфіді (тіоефіри), дисульфіді та циклічні сполуки (тіофани й тіоефіри), а також складні сполуки, що містять одночасно атоми сірки, кисню, азоту в різних поєднаннях.

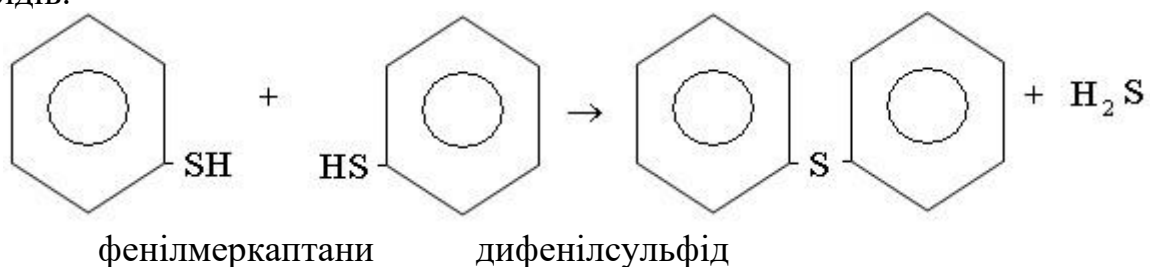
Меркаптани (тіоспирти або тіоли) мають загальну формулу RSH , радикали можуть бути аліфатичні, нафтеніві, ароматичні:



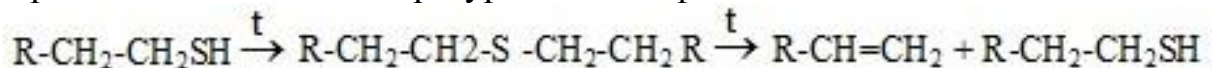
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$	етилмеркаптан (етантиол)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ізопропілмеркаптан
	2-метил- циклогексилмеркаптан
	фенілмеркаптан (тіофенол)

Вміст меркаптанової сірки зазвичай 0,1% - 15% від сумарного вмісту сірки у нафті. Однак відомі винятки з цієї закономірності, коли нафта при загальному вмісті сірки 0,96% містить 0,77% меркаптанової сірки. Меркаптани мають корозійної агресивністю до міді та її сплавів, досить інертні до чорних металів і легованих сплавів, схильні до утворення смол, що випадають з розчину і прилипають до металевих поверхонь. Нижчі меркаптани (метилмеркаптан і етилмеркаптан) використовують в якості одорантів побутового газу (їх присутність відчувається при концентрації $0,6 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-6}\%$ мас.).

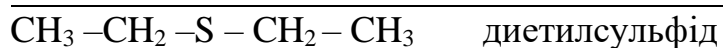
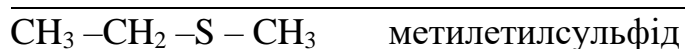
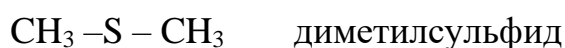
При температурі до 300°C меркаптани розкладаються з утворенням сульфідів.



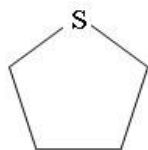
При більш високих температурах - до олефінов



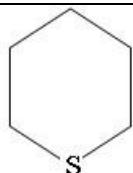
Сульфіди або тіоефіри мають загальну формулу R-S-R:



Тіофанами називаються моноциклічні сульфіді, що мають п'яти або шестичленний цикл, з атомом сульфуру в циклі:

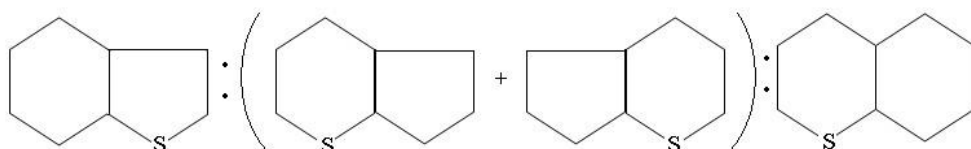


тіациклопентан (тетраметиленсульфід)



тіациклогексан (пентаметиленсульфід)

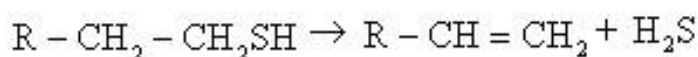
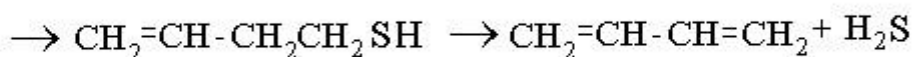
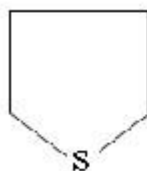
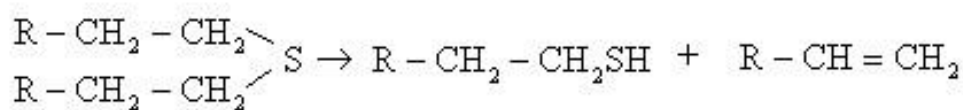
Із нафти були виділено тіофани поліциклічного типу.



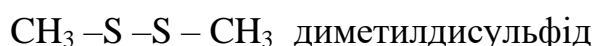
Сульфіді містяться в бензинових и в основному в середніх фракціях нафти, де вони можуть складати більше половини усіх сірковмісних сполуках. У бензиноиых фракціях містяться в основному диалкилсульфіды, в керосиногазойлевих і масляних фракціях – в основному циклічні сульфіді.

У термічному відношенні сульфіді стійкіше меркаптанів, чим пояснюється присутність їх в середніх і вищих фракціях нафти. Циклічні сульфіді стійкіше аліфатичних.

Розкладаються сульфіді спочатку до меркаптанів і олефінів, потім до сірководню і олефінів:



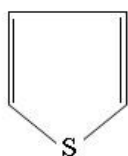
Дисульфіді, загальна формула яких R-S-S-R, містяться в невеликих кількостях, складаючи 7-15% всієї сірки нафти:



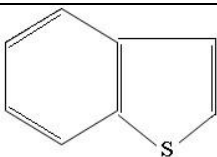
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$ метилетилдисульфід

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ диетилдисульфід

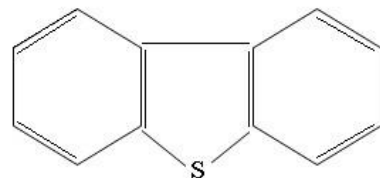
Тіофени мають будову п'ятичленного цикла, що містить атом серки, та має два подвійних зв'язки:



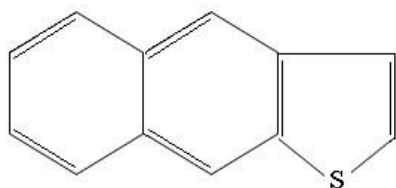
тіоф



бензтіофен



дибензтіофен



нафтотіофен

Тіофени відрізняються високою термічною стабільністю та містяться у середніх і вищих фракціях нафти.

Загалом сполуки сірки у нафті та газі вважаються шкідливими домішками, які знижують якість продуктів нафтогазопереробки, викликають корозію обладнання і спричиняють отруєння повітряного басейну

Усі ці сполуки нафти знищуються гідруванням до сірководню.

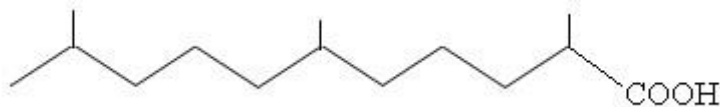
Кисневмісні сполуки. Вміст кисню в нафті зазвичай нижче, ніж вміст сірки і азоту, він становить від декількох десятих відсотка в смолистих нафтах - до 1%, в високосмолистих - до 2%. Основна частина кисню нафти (до 90%) входить до складу смол і асфальтенів.

Кисневмісні сполуки нафти представлені нафтовими кислотами, фенолами, кетонами, ефірами і лактонами, рідше ангідридами і фурановими сполуками.

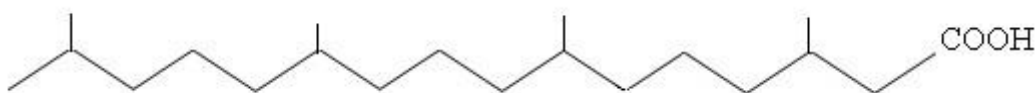
Термін «нафтові кислоти» охоплює всі аліфатичні, аlicyclic (нафтеніві), ароматичні, гібридні (змішаної будови вуглеводневого радикала) кислоти, які входять до складу нафти.

Аліфатичні кислоти. Загальна формула аліфатичних одноосновних кислот $C_nH_{2n+1}COOH$.

2,6,10-триметилундекановая



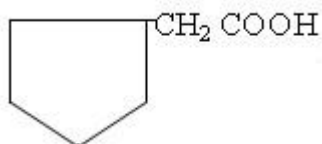
3,7,11,15-тетраметилгексадекановая



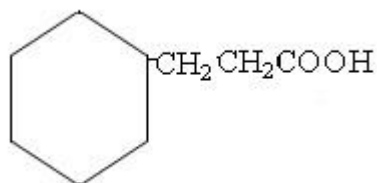
Нафтенові кислоти

Загальна формула нафтенових одноосновних кислот $C_nH_{2n-1}COOH$. Моноциклокарбоніві кислоти – це похідні циклопентана и циклогексана; поліцикличні кислоти можуть мати до 5 колец.

Наприклад:



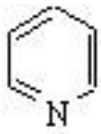
Циклопентилетанова кислота



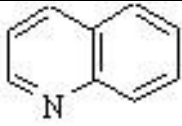
циклогексилпропіонова кислота

Промислове значення мають тільки нафтенові кислоти, а точніше їх солі – нафтенати (миючі речовини, емульгатори, деемульгатори, загущувачі, диспергуючі присадки, сикативи, лаки тощо).

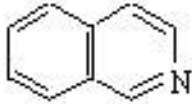
Азотні сполуки найменш вивчені порівняно з іншими сполуками нафти. Серед них виділяють нейтральні (аміни, піридини, хіноліни)



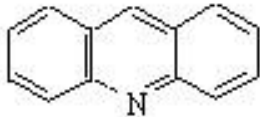
пирид



хинол

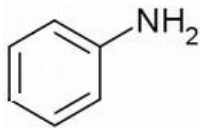


изохинолин

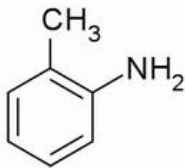


акрид

Значно менше представлені в нафтах гомологи аніліна:

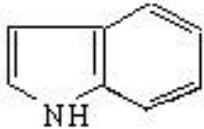


анілі

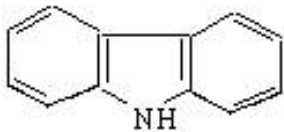


толуиди

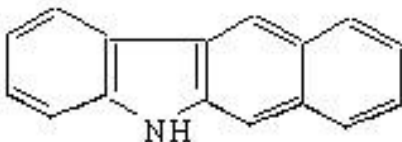
та основні (індоли, окремі піроли, карбазоли):



ин

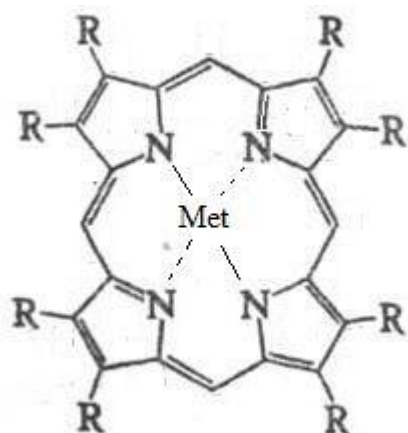
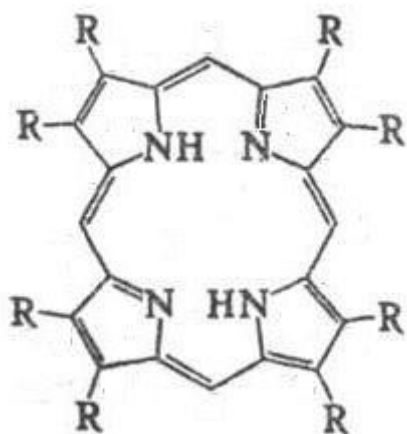


карбаз



б карбаз

Серед азотних сполук є група порфіринів, які вважаються продуктами перетворення хлорофілу рослин та гемоглобіну крові. Вони мають складну будову, куди входять і метали, зокрема ванадій та нікель. Їх наявність у нафті вважають доказом біогенного походження нафти.



КС

Вміст азоту в нафтах рідко перевищує 1%. Виділено в нафтах понад 50 індивідуальних азотистих (піридинових і хінолінових) основ, а також нейтральних азотистих сполук (амідів, порфіринів, піролів, карбазолів та ін.). Промислового використання азотовмісні сполуки нафти не отримали

У нафтах виявлено понад 1000 індивідуальних сполук, більша частина яких відноситься до вуглеводнів, близько 250 – до сірко-, близько 85 – до кисне- і понад 30 – до азотовмісних сполук.

До кисневих сполук нафти відносять нафтенові і жирні кислоти, феноли. Нафтенові кислоти є у всіх нафтах (0,07-5%), однак найбільше їх у нафтових нафтах. *Нафтенові кислоти утворюють солі з металами, і таким чином руйнують їх.* У зв'язку з цим нафтенові кислоти з нафтопродуктів намагаються видалити у вигляді лужних солей, наприклад, натрієвих мил, відомих під назвою "милонафт". Жирних кислот і фенолів у нафтах дуже мало, за винятком бориславської нафти, у якій частка цих речовин складає до 30% від усіх кислих сполук.

Сірка в нафті присутня у різній формі, від елементної сірки і сірководню до сірчистої органіки, що включає понад 120 сполук. Меркаптани (тіоспирти) R-SH є в нафтах у малих кількостях, але можуть утворюватися при переробці нафтової сировини за рахунок розкладання інших сірчистих сполук. Перші члени

ряду меркаптанів, починаючи з етилмеркаптану C_2H_5SH , – легкокиплячі рідини із сильним неприємним запахом, що відчувається вже при концентрації їх у повітрі $1 \cdot 10^{-7}$ мас.%. Вони використовуються для виявлення витоків побутового газу за запахом, наприклад, етилмеркаптан.

Моно- і дисульфідів, аналогічно етерам, можуть бути у вигляді тіоетерів R-S-R1 і дитіоетерів R-S-S-R1. Тіоетери нейтральні рідини без запаху, містяться як у сирій нафті, так і в продуктах її перегонки, складаючи в легких і середніх фракціях 50-80% загальної сірки. Дитіоетери – важкі нейтральні рідини з неприємним запахом, містяться в нафтах у невеликих кількостях. Вміст циклічних моносулфідів, тіофанів і тіофенів, у нафтах незначний, але в продуктах термічної переробки вони часто присутні у великій кількості. Вміст сірчистих сполук у нафтах і нафтопродуктах визначають різноманітними методами якісного і кількісного аналізу. Найчастіше визначають загальний вміст сірки, для чого застосовують методи спалення проби в калориметричній бомбі, ламповий метод для легких нафтопродуктів, спалювання в трубчастій печі і метод Ешка. Вміст загальної сірки в нафтах звичайно менший 1%, однак він коливається в межах 0,05-6%. *Сірчисті сполуки в нафтах і нафтопродуктах шкідливими компонентами, що кородують метали, крім того, вони надають нафтопродуктам неприємний запах і токсичні властивості, а також погіршують антидетонаційні властивості бензинів.*

Загальний вміст азоту в різних нафтах становить 0,03-0,52%. Азотисті сполуки в нафтах зв'язані головним чином зі смолистими речовинами. Як правило, чим більша густина нафти, тим більше в ній міститься смолистих речовин, сірчистих і азотистих сполук. У складі азотистих сполук переважають органічні гетероциклічні луги: піридин, хінолін, їх метиловані гомологи і гідровані форми, аміни, а при перегонці нафт виділяється аміак. Витяг з нафти азотистих сполук здійснюється у вигляді солей шляхом обробки її сумішшю, що складається зі слабкої сірчаної кислоти і спирту при температурі близько 50 °С. При розкладанні солей, що випали в осад, лугом виділяються основи (піридин, хінолін і ін.).

Під мінеральними речовинами нафти розуміють речовини, що входять до складу золи від спалювання нафти, і воду. При зберіганні нафти більша частина води і механічних мінеральних домішок відстоюються, проте вода (до 4%) з розчиненими в ній солями і домішки залишаються в нафті. Мінеральні домішки, що залишаються після відстоювання в нафті, називають "внутрішньою золою", про кількість якої судять по горючим прожареним залишком після спалювання наважки відфільтрованої нафти.

Внутрішня зольність нафти невелика – від тисячних до десятих часток відсотка, причому, чим більш насичена нафта кислотними компонентами і смолистими речовинами, тим більша її зольність.

Вода в нафтах є однією з її складових частин і для визначення її вмісту найчастіше застосовують метод Діна-Старка.

Мікроелементи. У нафті різних родовищ виявлено понад 30 елементів-металів і біля 20 елементів-неметалів. Серед мікроелементів назовемо ванадій V (вміст 10^{-5} - 10^{-20} %), нікель Ni (10^{-4} - 10^{-3} %), залізо Fe (10^{-4} - 10^{-3} %), цинк Zn (10^{-5} -

$10^{-3}\%$), мідь Cu (10^{-4} - $10^{-5}\%$), срібло і золото (10^{-8} - $10^{-6}\%$), радіоактивні елементи – уран (10^{-8} - $10^{-4}\%$), торій (10^{-6} - $10^{-7}\%$), радій (10^{-13} - $10^{-12}\%$).

До складу нафт входить та чи інша кількість високомолекулярних сполук – парафінів, смол, асфальтенів тощо.

Смолисто-асфальтенові речовини

Вони є сумішшю високомолекулярних сполук, які, в основному, концентруються в нафтах й асфальтено-смоло-парафінових відкладах (АСПВ) при видобування нафти у вигляді колоїдних систем. Загальний вміст смолистих і асфальтових речовин у нафтах коливається від 1 до 40%, причому кількість смолистих речовин найбільша у нафтах високої густини, багатих ароматичними вуглеводнями Інколи їх вміст сягає 50%.

Смолисто-асфальтенові речовини мають велику молекулярну масу й не переганяються навіть з допомогою вакуумної перегонки.

Вони нейтральні, хімічно й термічно нестійкі, у процесі нагрівання розщеплюються й легко окислюються перманганатом калію в піридиновому розчині. Смоли під дією різних факторів (при нагріванні, під дією світла, сірчаної кислоти) можуть перейти в асфальтени. Смоли й асфальтени визначають колір нафти. Використовуються вони для одержання різних бітумів і для технічних цілей.

Смолисто-асфальтенові речовини складаються з конденсованих циклічних структур, які містять нафтеніві, ароматичні й гетероциклічні кільця з декількома боковими аліфатичними ланцюгами, тому їх розділення на компоненти практично є неможливим.

Смолисто-асфальтенові речовини розділяються на такі групи:

а) смоли – речовини, які не розчиняються в кислотах та лугах і розчиняються в органічних розчинах, алканах, ароматичних вуглеводнях, хлорпохідних та ін.;

б) асфальтени – речовини, які не розчиняються в легких алканах і повністю розчиняються в ароматичних вуглеводнях, сірковуглеці, хлорпохідних та ін.;

в) карбени – коксоподібні речовини, які розчиняються в піридині і сірковуглеці;

г) карбоїди – коксоподібні нерозчинні речовини.

Основну масу смолисто-асфальтенових речовин складають смоли, частка асфальтенів є невеликою (у нафтах деяких родовищ вони відсутні).

За зовнішнім виглядом смоли – рідинні або тверді речовини, які мають високу пластичність і в'язкість, забарвлені в бурій або чорний колір різної інтенсивності (темно-коричневі). Молекулярна маса смол коливається від 450 до 1500, густина близько 1000 кг/м^3 . Смоли містять 3-12 % кисню, сірки, азоту, а також 9-11 % водню. З підвищенням молекулярної маси смол вміст кисню, сірки та азоту знижується.

Смоли добре розчиняються в різних органічних розчинниках, тому їх порівняно легко можна розділити на вузькі фракції. Для цього застосовують колонкову адсорбційну хроматографію на силікагелі з використанням для десорбції смол бензолу, ацетону, чотирихлористого вуглецю, хлороформу тощо.

Смоли добре розчиняються в рідинних парафінових вуглеводнях, починаючи з пентану й вище, а також у нафтових й ароматичних вуглеводнях. Зі зменшенням молекулярної маси парафінових вуглеводнів їх розчинна здатність щодо смол зменшується. Вміст смол у нафтах може сягати 30 % мас.

Смоли легко сульфуються сірчаною кислотою, що часто застосовується в аналітичній практиці. Однак у цьому випадку смоли можуть перейти в асфальтени, особливо в процесі нагрівання в атмосферному середовищі, тому провести чітку межу між смолами й асфальтенами важко.

Асфальтенами називають нерозчинні в петролійному ефірікомпоненти нафти. За зовнішнім виглядом асфальтени – це порошкоподібні речовини бурого або чорного кольору з густиною понад 1000 кг/м³.

Вміст асфальтенів у нафтах коливається від 0 до 20 %, молекулярна маса 1500-10000. Асфальтени розчинні в ароматичних вуглеводнях, нафті, хлороформі та сірковуглеці й не розчиняються в парафінових вуглеводнях. Вміст вуглецю 80-86 %, водню 7-9 %, сірки 0-9 %, кисню 1-9 %, азоту 0-1,5 %. Фазовий стан асфальтенів у нафтах не встановлено.

Асфальтени за хімічним складом близькі до смол, але відрізняються вищою молекулярною масою. На активних адсорбентах під дією теплоти і світла відбувається перехід частини смол в асфальтени. Вважається, що асфальтени є продуктом ущільнення смол і мають нижчу розчинність у вуглеводнях, ніж смоли.

Хімічні властивості асфальтенів і смол є подібними: вони легко окиснюються, сульфуються, галогенізуються, гідруються, а з ортофосфорною кислотою і хлоридами металів утворюють комплекси.

За температури вище 300°C асфальтени перетворюються в кокс із виділенням газів. У процесі нагрівання і діяння сірчаної кислоти асфальтени ущільнюються і переходять у карбени, що розчиняються в піридині й сірковуглеці, але не розчиняються в ефірі, бензолі, хлороформі.

Смоли, асфальтени і карбени можуть перетворюватися в карбоїди, які не розчиняються в органічних і неорганічних розчинниках.

Вважається, що асфальтени в нафті мають дуже високий ступінь дисперсності, який залежить від властивостей навколишнього середовища.

Асфальтени й високомолекулярні вуглеводні за нормальних умов мають властивості твердих тіл. У пластових умовах ці компоненти перебувають у нафті в дуже диспергованому стані, внаслідок чого їх седиментація не відбувається. За ступенем дисперсійності компонентів нафта належить до колоїдних систем, в яких тверді компоненти є дисперсною фазою, а рідинні вуглеводні з розчиненими в них газами – дисперсійним середовищем. Зі зростанням концентрації дисперсних компонентів нафта проявляє яскравіше виражені властивості колоїдних розчинів.

Смолисті й асфальтові речовини використовуються в дорожньому будівництві, виробництві лаків, в будівельній справі і для інших цілей.

