

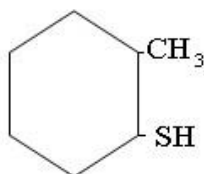
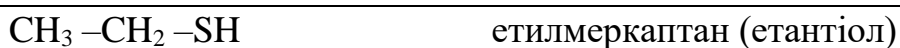
4. Гетероатомні сполуки нафти

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

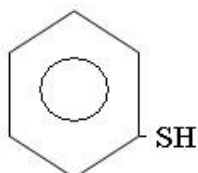
Сірковмісні сполуки нафти. Сірка в нафті може зустрічатися в малих кількостях у вільному стані (у вигляді елементарної сірки), у вигляді сірководню, розчиненого в нафті, і в органічних сполуках. Вміст сполук сірки в 10-12 разів перевищує загальний вміст самої сірки.

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:



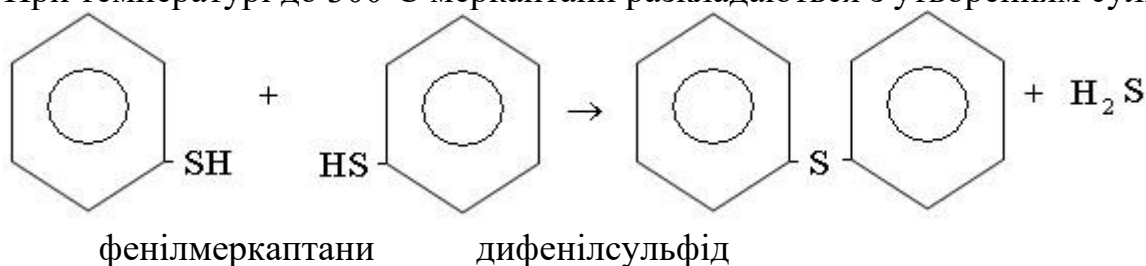
2-метил-циклогексилмеркаптан



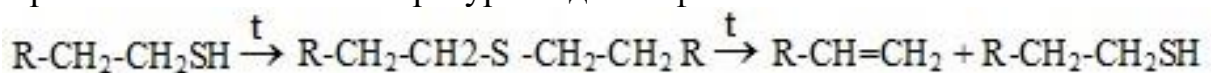
фенілмеркаптан (тіофенол)

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.).

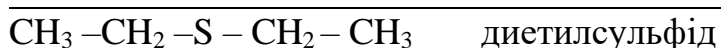
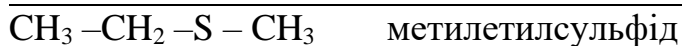
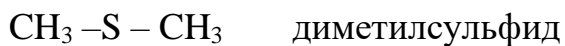
При температурі до 300°C меркаптани розкладаються з утворенням сульфідів.



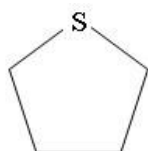
При більш високих температурах - до олефінов



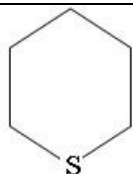
Сульфідн або тіоефіри мають загальну формулу R-S-R:



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

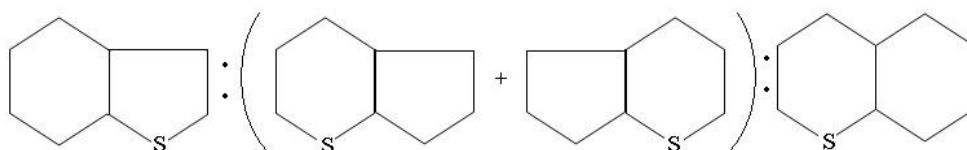


тіациклопентан (тетраметиленсульфід)



тіациклогексан (пентаметиленсульфід)

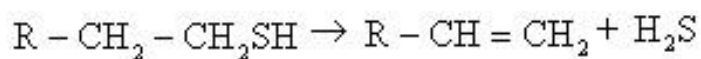
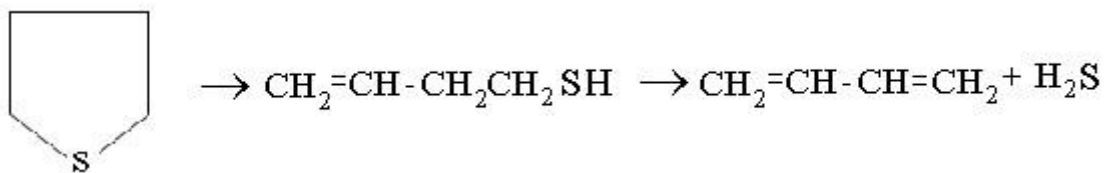
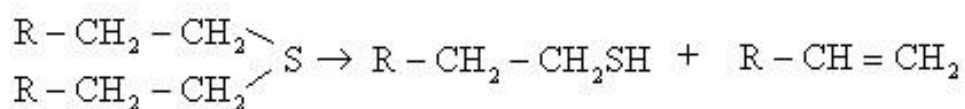
Із нафти були виділено тіофани поліциклічного типу.



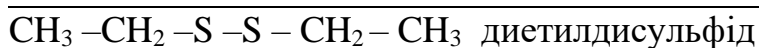
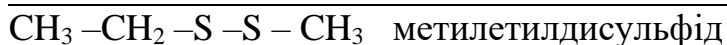
Сульфідн містяться в бензинових и в основному в середніх фракціях нафти, де вони можуть складати більше половини усіх сірковмісних сполуках. У бензиноиых фракціях містяться в основному диалкилсульфідн, в керосино-газойлевих і масляних фракціях – в основному циклічні сульфідн.

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

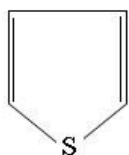
Розкладаються сульфідн спочатку до меркаптанів і олефінів, потім до сірководню і олефінів:



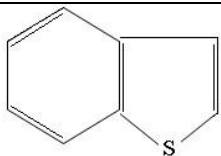
Дисульфіди, загальна формула яких R-S-S-R, містяться в невеликих кількостях, складаючи 7-15% всієї сірки нафти:



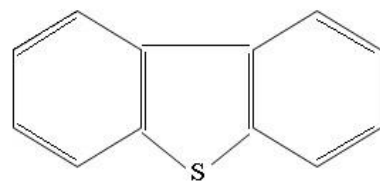
Тіофени мають будову п'ятичленного цикла, що містить атом серки, та має два подвійних зв'язки:



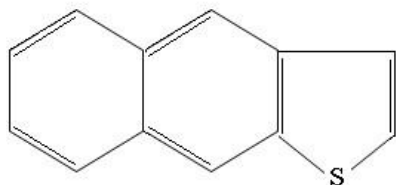
тіофен



бензтіофен



добензтіофен



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

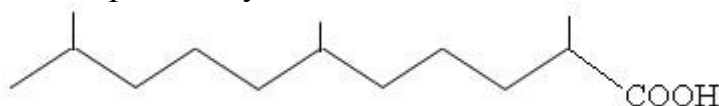
Усі ці сполуки нафти знищуються гідруванням до сірководню.

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 ангідрідами і фурановими сполуками. Термін «нафтові кислоти» охоплює всі аліфатичні, аlicyclic (нафтенові), 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-триметилундеканова



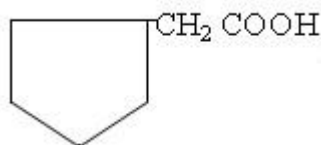
3,7,11,15-тетраметилгексадеканова



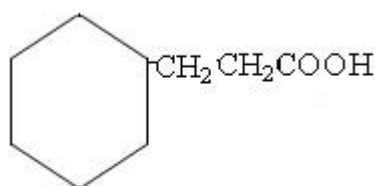
Нафтенові кислоти

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

Наприклад:



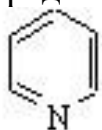
Циклопентилетанова кислота



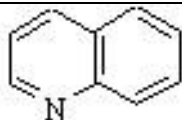
циклогексилпропіонова кислота

Промислове значення мають тільки нафтові 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)



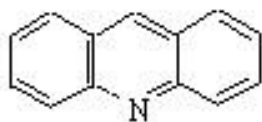
піридин



хінолін

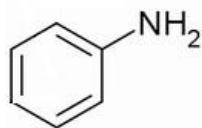


ізохінолін

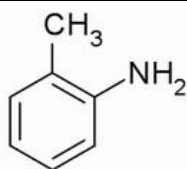


акридин

Значно менше представлені в нафтах гомологи аніліна:

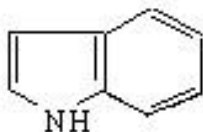


анілін

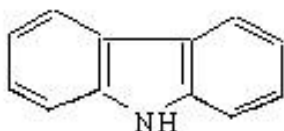


о-толуїдин

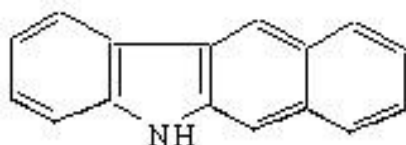
та основні (індоли, окремі піроли, карбазолі):



індол



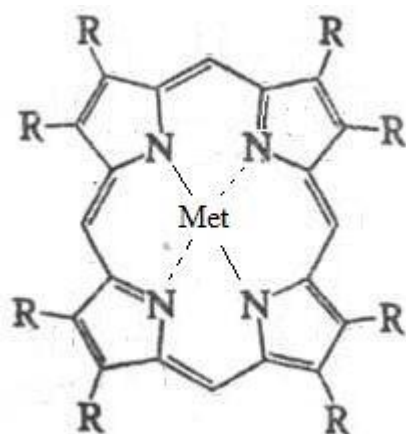
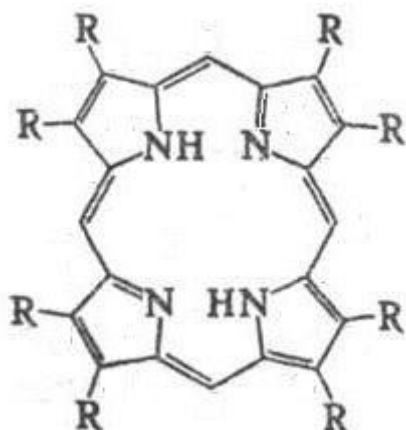
карбазол



бензо карбазол

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 витoku 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 моносульфідів, 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 є 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^{-30} %), цинк Zn (10^{-5} - 10^{-3} %), мідь Cu (10^{-4} - 10^{-50} %), срібло і золото (10^{-8} - 10^{-60} %), радіоактивні елементи – уран (10^{-8} - 10^{-40} %), торій (10^{-6} - 10^{-70} %), радій (10^{-13} - 10^{-120} %).

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 діянням 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.