

1.3.2 ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ

Во всех нефтях наряду с углеводородами имеются соединения, включающие гетероатомы:

- сера,
- кислород,
- азот.

Содержание этих **элементов** зависит от **возраста** и **происхождения** нефти.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кислородсодержащие соединения в нефтях редко составляют больше 10%.

Содержание кислорода в нефтях убывает с увеличением возраста нефти.

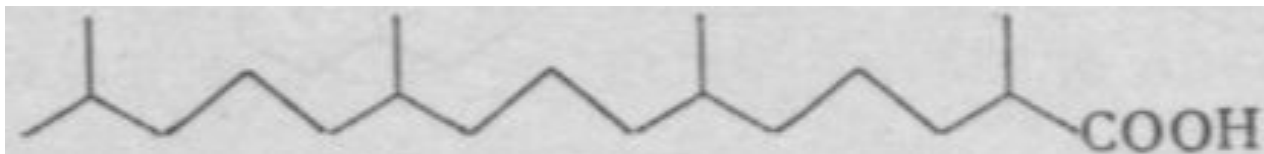
Кислородсодержащие соединения представлены:

- кислотами,
- фенолами,
- кетонами,
- эфирами и другими соединениями.

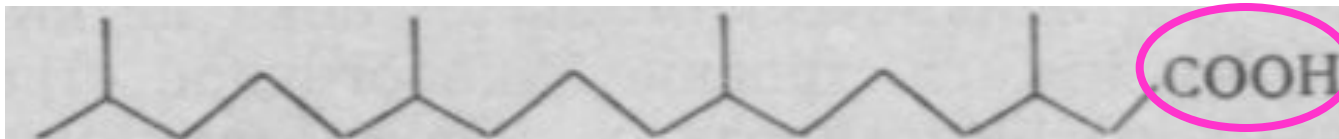


НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

- АЛИФАТИЧЕСКИЕ, в т.ч. изопrenoидные;
- НАФТЕНОВЫЕ;
- АРОМАТИЧЕСКИЕ;
- ГИБРИДНОГО СТРОЕНИЯ.
- АЛИФАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ СОДЕРЖАТ ДО 25 АТОМОВ УГЛЕРОДА В ЦЕПИ;
- УСТАНОВЛЕННЫ КИСЛОТЫ С ИЗОПРЕНОИДНОЙ СТРУКТУРОЙ:



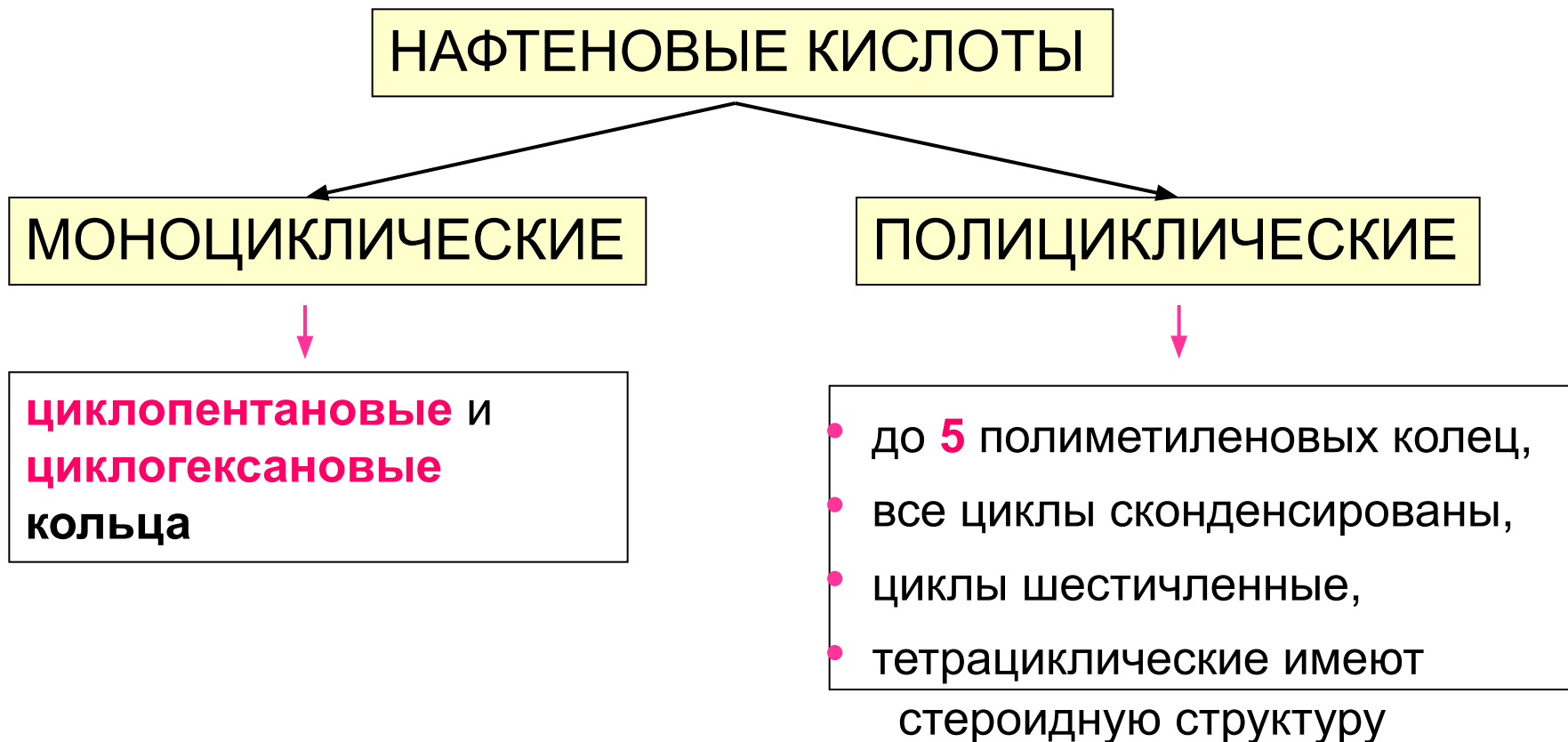
ПРИСТАНОВАЯ



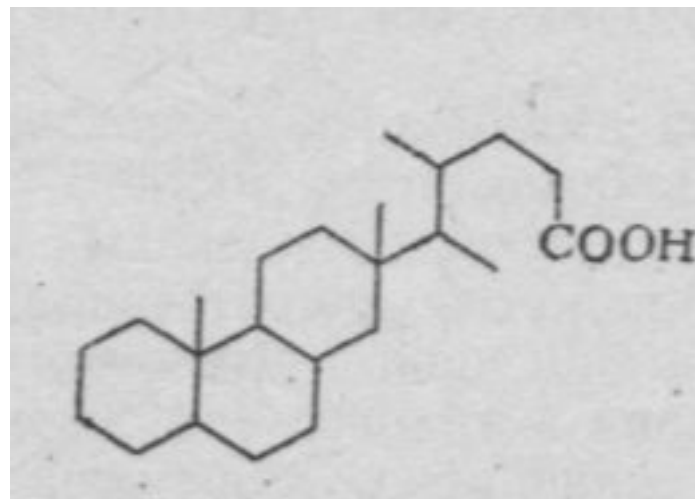
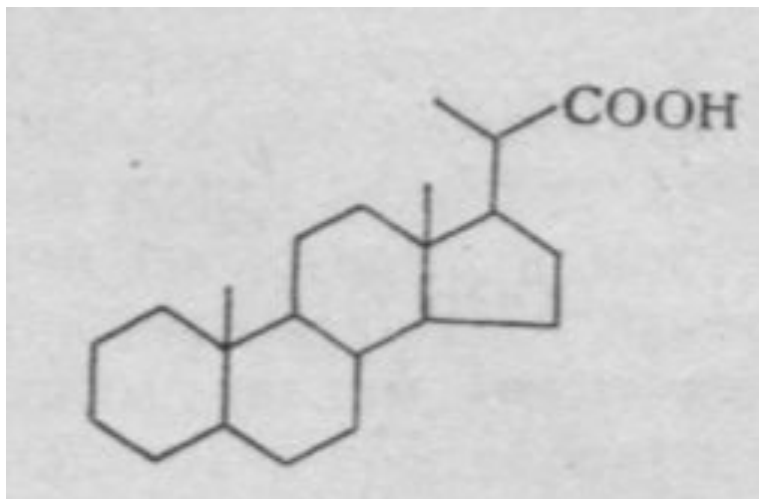
ФИТАНОВАЯ

НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

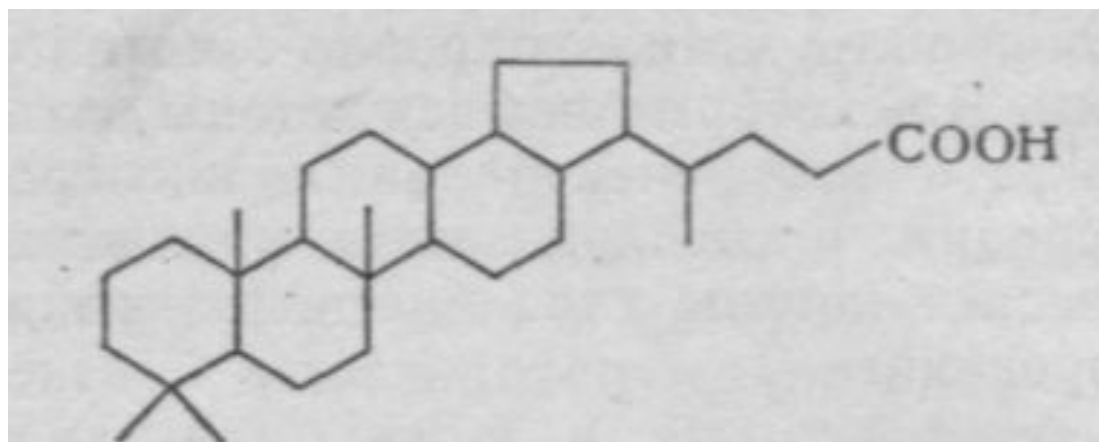
НАФТЕНОВЫЕ кислоты особенно характерны для нефтей нафтенового основания.



Идентифицировано несколько кислот типа:

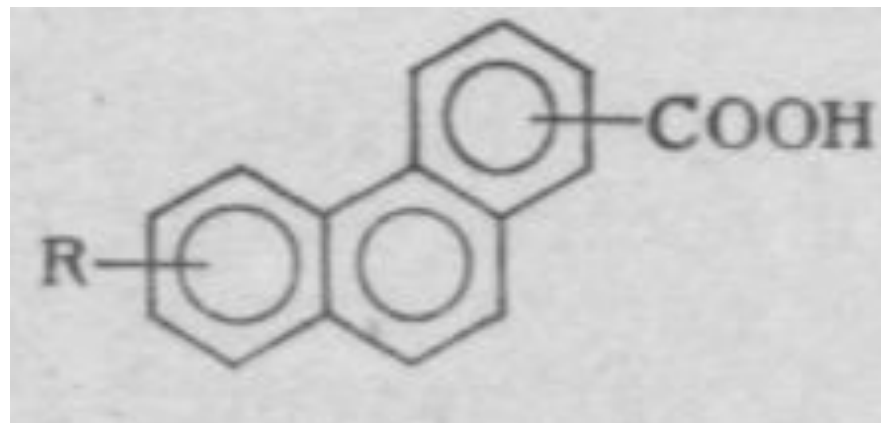
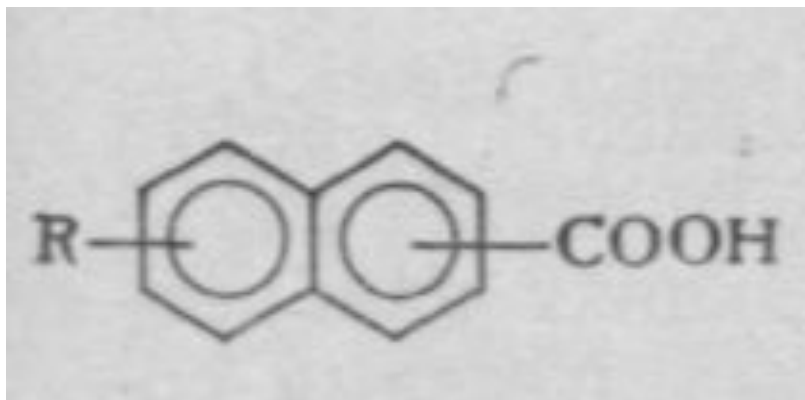


Ни одна из **пентациклических** кислот пока не выделена индивидуально:

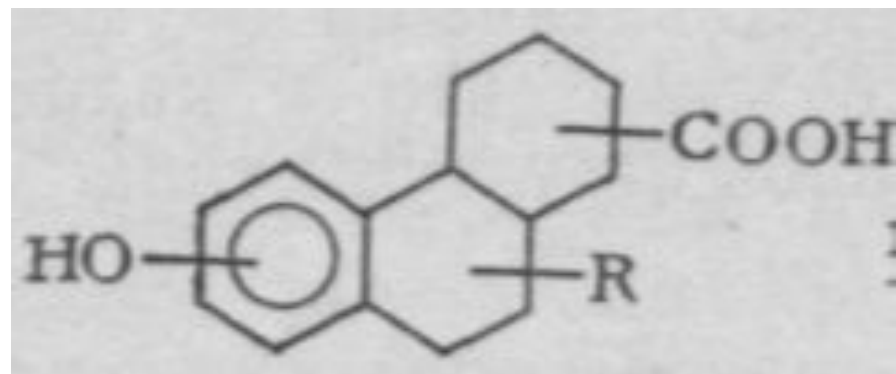
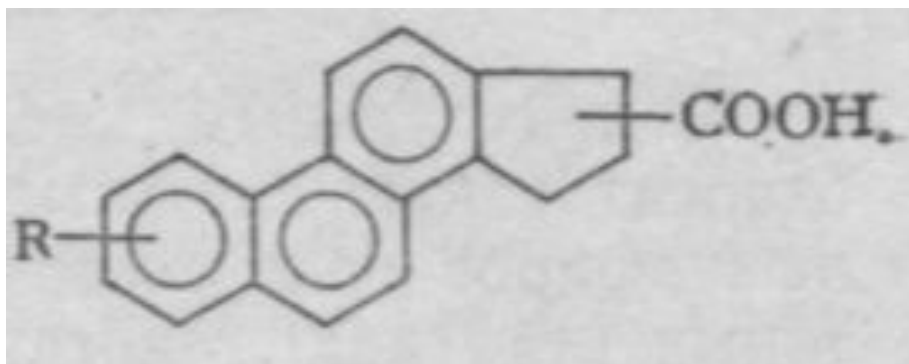


Гопилуксусная кислота

Ароматические кислоты



Нафтоароматические кислоты

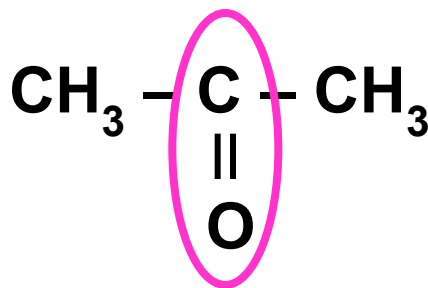


НЕЙТРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

КЕТОНЫ

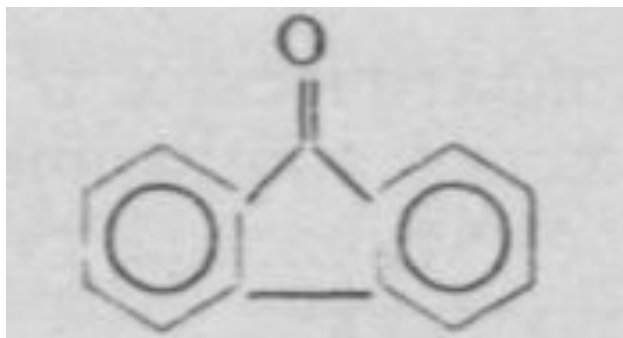
Ацетон

(алифатический)

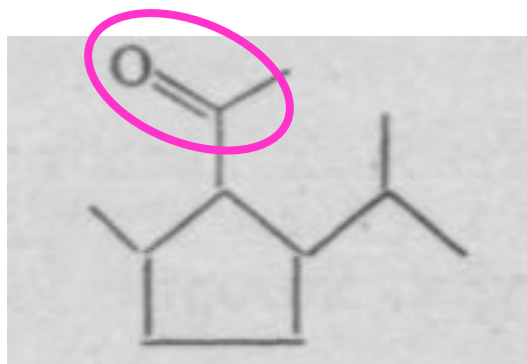


Бензиновая фракция

Циклические кетоны



Флуоренон



Ацетилизопропил-метилциклопентан

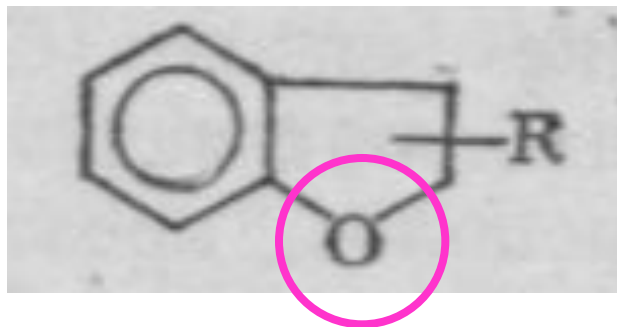
Средние и
высококипящие
фракции

НЕЙТРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Имеют циклическую структуру типа фурановой:

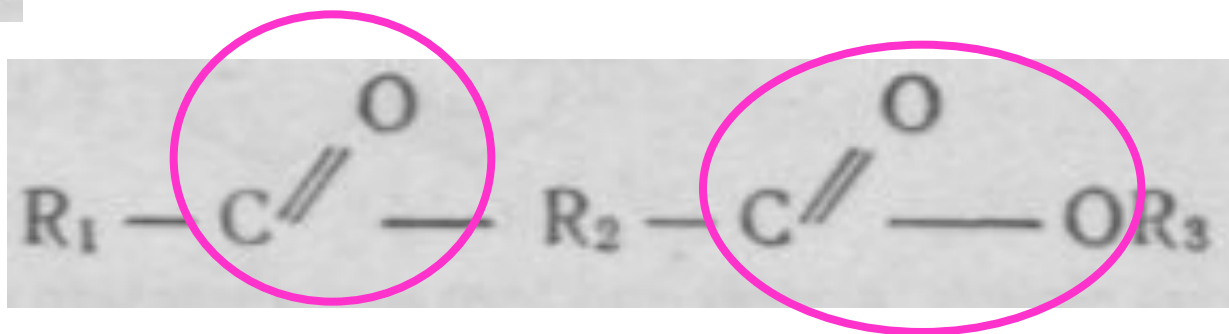
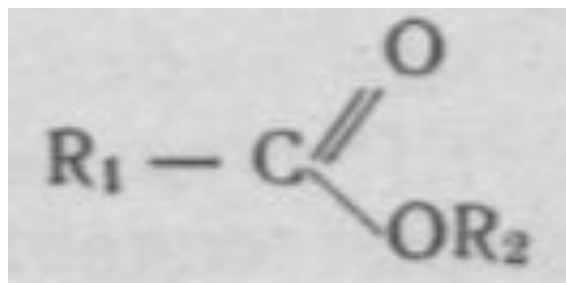


алкилдигидробензофураны (кумароны)

НЕЙТРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Многие из них являются **ароматическими** соединениями. Сложные эфиры могут иметь и **насыщенную** структуру типа:



Большинство **сложных эфиров** содержатся в **высококипящих** фракциях или **нефтяных остатках**.

СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера - наиболее распространенный гетероэлемент в нефтях. Она входит в состав до ~ **60** % углеводородов нефти, превращая их в серосодержащие гетероатомные соединения (ГАС).

ФОРМЫ СЕРЫ

- ☐ Меркаптаны,
- ☐ Сульфиды,
- ☐ Дисульфиды,
- ☐ Тиофен и его производные,
- ☐ Соединения, содержащие одновременно атомы **серы**, **кислорода**, **азота**.

МЕРКАПТАНЫ

(ТИОСПИРТЫ)



R – УГЛЕВОДОРОДНЫЙ РАДИКАЛ.

Пример: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{SH}$, бутилмеркаптан.

НЕФТИ

```
graph TD; A[НЕФТИ] --> B[МЕРКАПТАНОВЫЕ]; A --> C[БЕЗМЕРКАПТАНОВЫЕ]; B --> D[Известняковые коллектора]; C --> E[Терригенные коллектора]
```

МЕРКАПТАНОВЫЕ

Известняковые
коллектора

БЕЗМЕРКАПТАНОВЫЕ

Терригенные коллектора

Меркаптаны сосредоточены в основном в **легких фракциях** нефти: от **40 - 50** до **70 - 75** % от всех серосодержащих соединений фракции.

Выделено более **50** различных меркаптанов:

40 алкилтиолов,

6 циклоалкилтиолов,

тио**фенол**.

СУЛЬФИДЫ

ЛЕГКИЕ ФРАКЦИИ

СРЕДНИЕ ФРАКЦИИ

(ТИОЭФИРЫ)

ДИАЛКИЛСУЛЬФИДЫ



(тиаалканы)

Пример: $H_3C - S - C_3H_7$,
метилпропилсульфид.

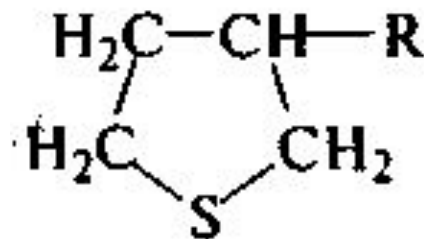
МЕТАНОВЫЕ

НЕФТИ

НАФТЕНОВЫЕ,
НАФТЕНОАРОМАТИЧЕСКИЕ

ЦИКЛИЧЕСКИЕ
СУЛЬФИДЫ

(тиацикланы)



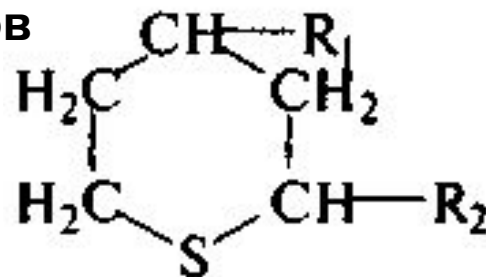
60—70 %

тиациклопентанов

алкилтиофан

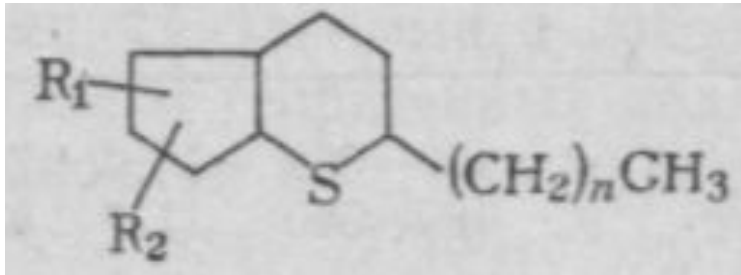
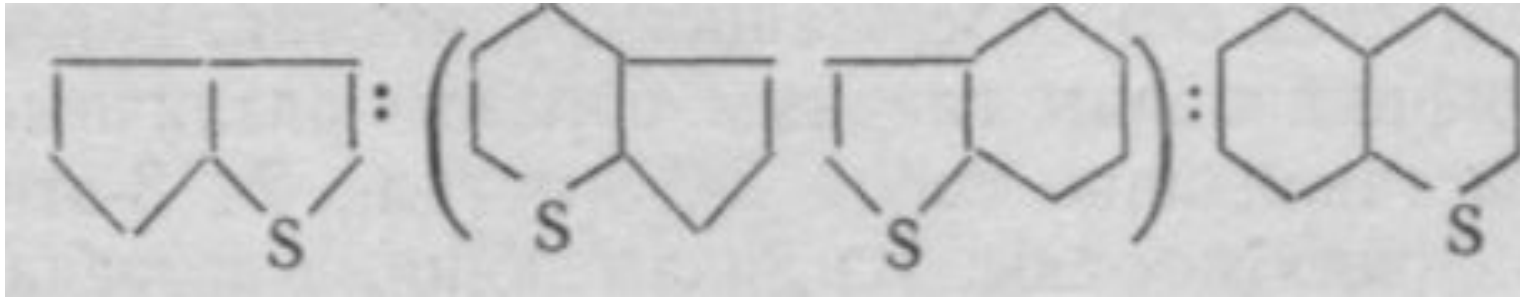
30—40 %

тиациклогексанов



диалкилтиациклогексан

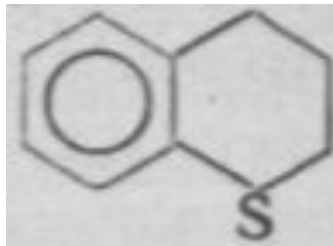
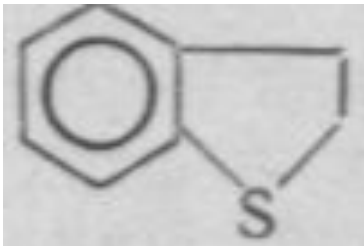
Тиацикланы бициклические. Средние фракции нефти.



35 : 50 : 15

С повышением температуры кипения фракций нефти усложнение молекул тиацикланов происходит за счет **увеличения числа колец** в конденсированной системе.

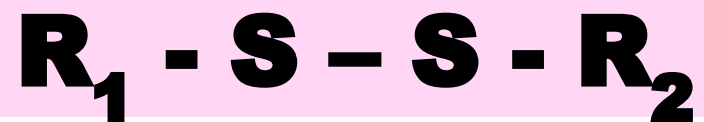
В меньших количествах в нефтях содержатся би- и полициклические соединения, включающие **ароматические** кольца.



На их долю приходится менее **10 %** тиацикланов.

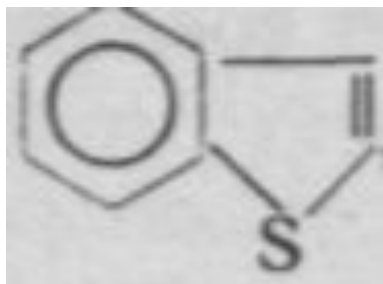
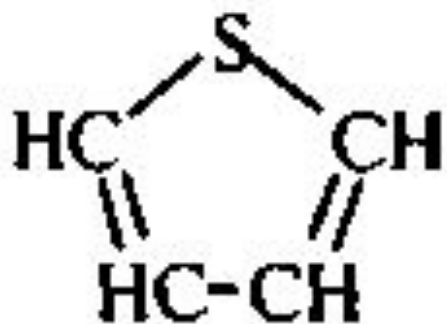
Производные тиаиндана и тиатетралина

ДИСУЛЬФИДЫ



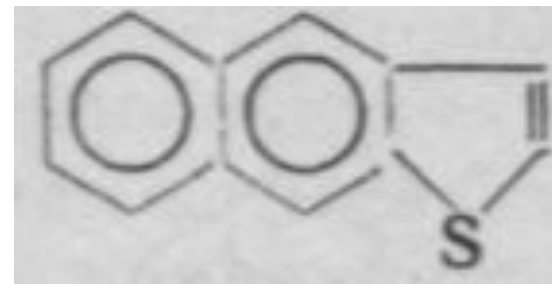
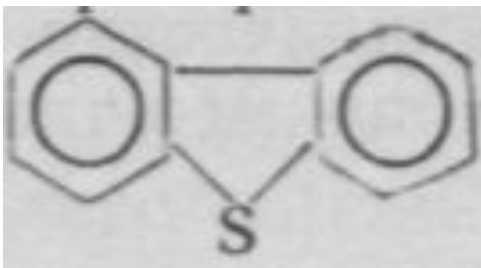
Встречаются в **легких** и **средних** фракциях **безмеркаптановых** нефтей, где их количество может достигать 7 - 15 % от всех серосодержащих соединений этой фракции.

ТИОФЕН и его производные



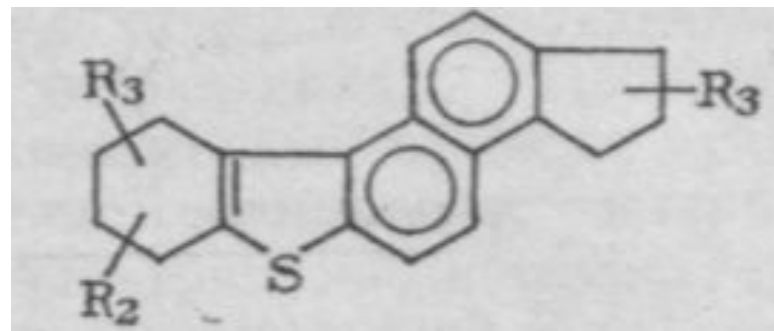
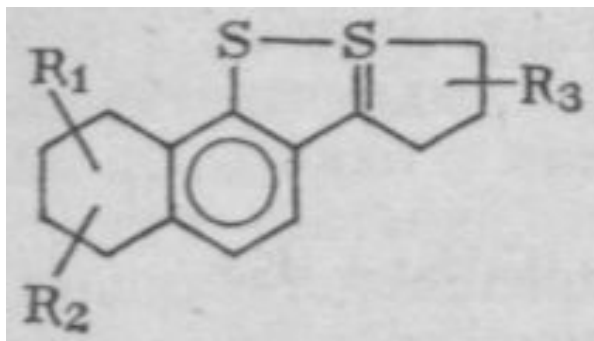
- алкилтиофены;

- арилтиофены: **бензо**тиофен,
дибензотиофен,
нафтотиофен:



Тиофен и его производные содержатся главным образом в **средне-** и **высококипящих фракциях** нефти, в которых они составляют **45 - 84 %** всех серосодержащих соединений.

Тетра- и **пентациклические** системы, включающие **тиофеновое** кольцо, характерны для **тяжелых и остаточных фракций** нефти.



Эти системы, помимо **ароматических**, содержат **нафтеновые** кольца и **алкильные** заместители.

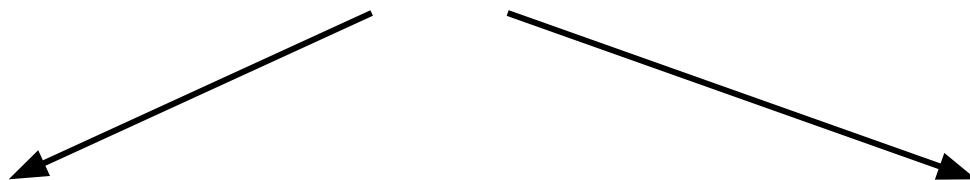
Структурные формулы - гипотетические

Типичное соотношение серосодержащих ГАС, %

Меркаптаны	Сульфиды	Тиофены
0 – 7	7 – 40	50 - 90

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Азотистые соединения сосредоточены в **высококипящих** фракциях и в **тяжелых остатках**.



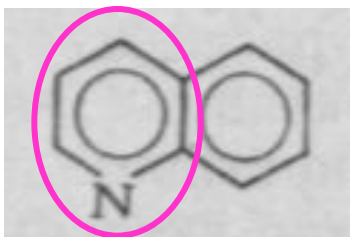
**АЗОТИСТЫЕ
ОСНОВАНИЯ**

**НЕЙТРАЛЬНЫЕ
АЗОТИСТЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

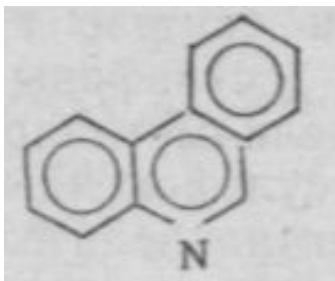
от 10 до 58 %

АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ

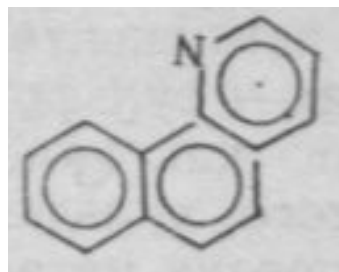
- ароматические гомологи пиридина.



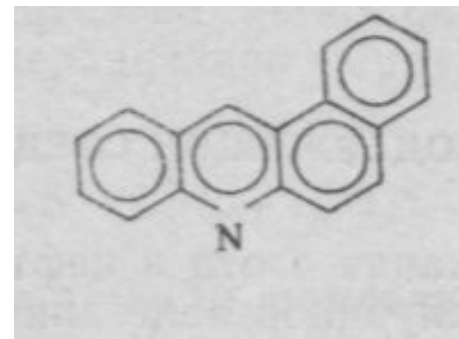
ХИНОЛИН



фенантридин



7,8-бензохинолин

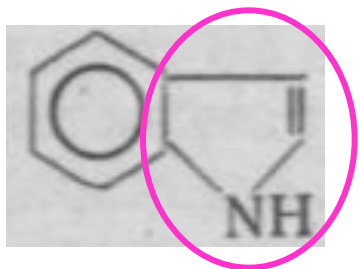


3,4-бензакридин

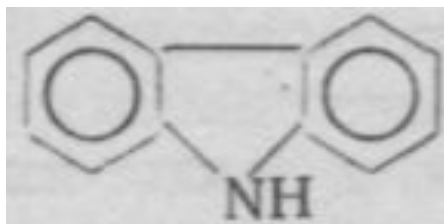
- бициклические;
- трициклические;
- тетрациклические структуры.

НЕЙТРАЛЬНЫЕ АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

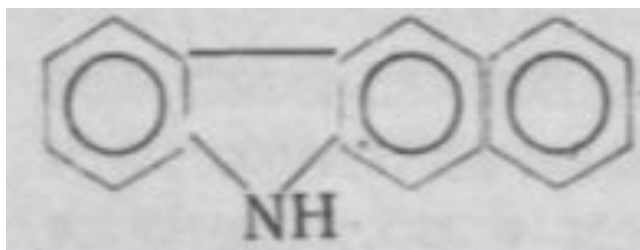
- ароматические производные пиррола и амиды кислот ($-\text{CONH}_2$).



индол



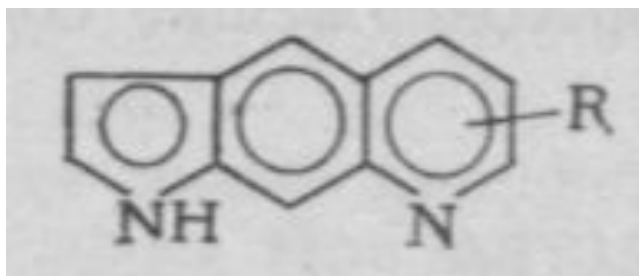
карбазол



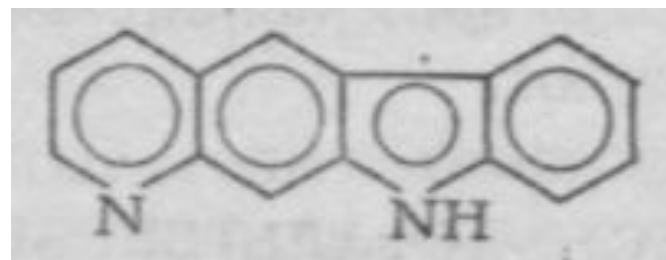
бензокарбазол

Основа нейтральных азотсодержащих соединений нефти.

Обнаружены соединения, содержащие **два атома азота** в одной молекуле. Обычно один из них несет **основную** функцию, а другой **нейтрален**:

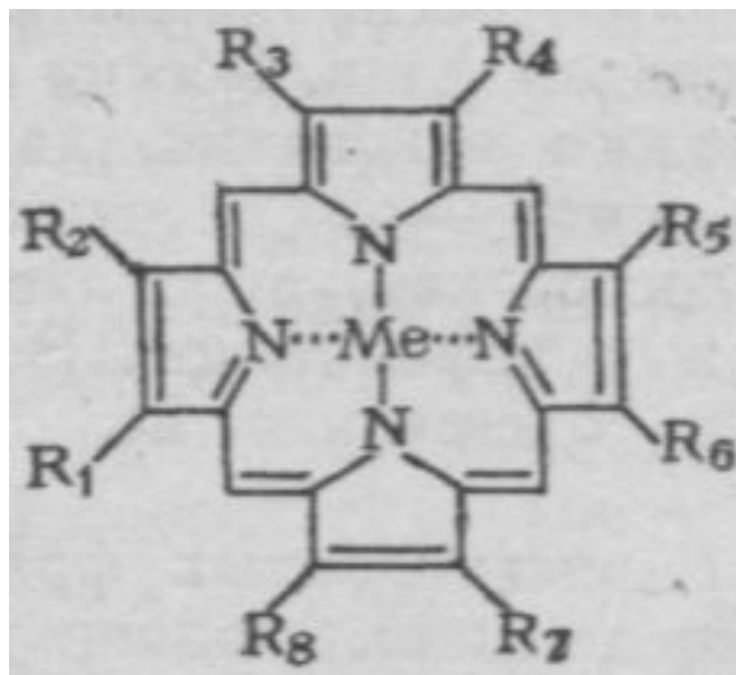


Пирролохинолин



Карбазолохинолин

ПОРФИРИНЫ



Азотсодержащие соединения – являются ядами катализаторов процессов нефтепереработки, в дизельных топливах интенсифицируют осмоление и потемнение.

Азотсодержащие соединения - природные **ПАВ** и определяют:

- **поверхностную активность** на границах раздела жидких фаз;
- **смачивающую способность** нефти на границах раздела порода – нефть, металл – нефть;
- обладают свойствами **ингибиторов коррозии** металлов.

СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Остатки после отбора дистиллятных фракций **нефти** (мазут, гудрон) разделяют на **групповые компоненты:**

СМОЛЫ,

асфальтены,

масла.

В нефтяных остатках от **40** до **70** % составляют **смолисто-асфальтеновые** вещества.



Асфальтенами называют фракции нефти, нерастворимые в нормальных алканах, таких как n-пентан, при нормальных условиях, но растворимые в избытке ароматических соединений, таких, как бензол или толуол.



Смолы – фракции нефти, растворимые в n-пентане, толуоле и бензоле при комнатной температуре.

СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ

НЕФТЬ (НЕФТЯНЫЕ ОСТАТКИ)

n-пентан

АСФАЛЬТЕНЫ

(осадок)

**МАСЛА+СМОЛЫ
(МАЛЬТЕНЫ)**

Al_2O_3

МАСЛА
(остаточные)

(*n*-пентан)

СМОЛЫ

(бензол, толуол,
спиртотолуол)

парафино-нафтеновые
моноциклические-
бициклические
ароматические соедин.

Физико-химическая характеристика смол

Нефть	М	ρ_4^{20}	Элементный состав, %					Н : С
			С	Н	С	Н	О	
Бавлинская	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	1,3
Ромашкинская	816	1,055	81,91	9,38	8,7			1,4
Туймазинская	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1		1,4
Битковская	501	1,021	84,30	10,36	2,79	2,55		1,4
Сагайдакская	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31		1,4
Радченковская	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	1,5

Смолы - вязкие малоподвижные жидкости (или аморфные твердые тела) от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. **Молекулярная масса** смол: от **700** до **1000** а. е. м. Смолы **нестабильны**, выделенные из нефти или ее тяжелых остатков превращаются в **асфальтены**.

Элементный состав асфальтенов

Нефть	Содержание в нефти, %	Элементный состав, %					Н : С
		С	Н	S	N	O	
Бавлинская	2,0	83,50	7,76	3,78	1,15	3,81	1,19
Ромашкинская	3,8	83,66	7,87	4,52	1,19	2,76	1,13
Туймазинская	3,9	84,40	7,87	4,45	1,24	2,04	1,13
Битковская	2,2	85,97	8,49	1,65	0	3,99	1,18
Советская	1,4	83,87	8,67	1,64	1,56	4 62	1,22
Самотлорская	1,4	85,93	9,19	1,76	1,69	2,43	1,16

Асфальтены — аморфные твердые вещества темно-бурого или черного цвета. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), при более высокой температуре разлагаются с образованием газа, жидких веществ и твердого остатка.

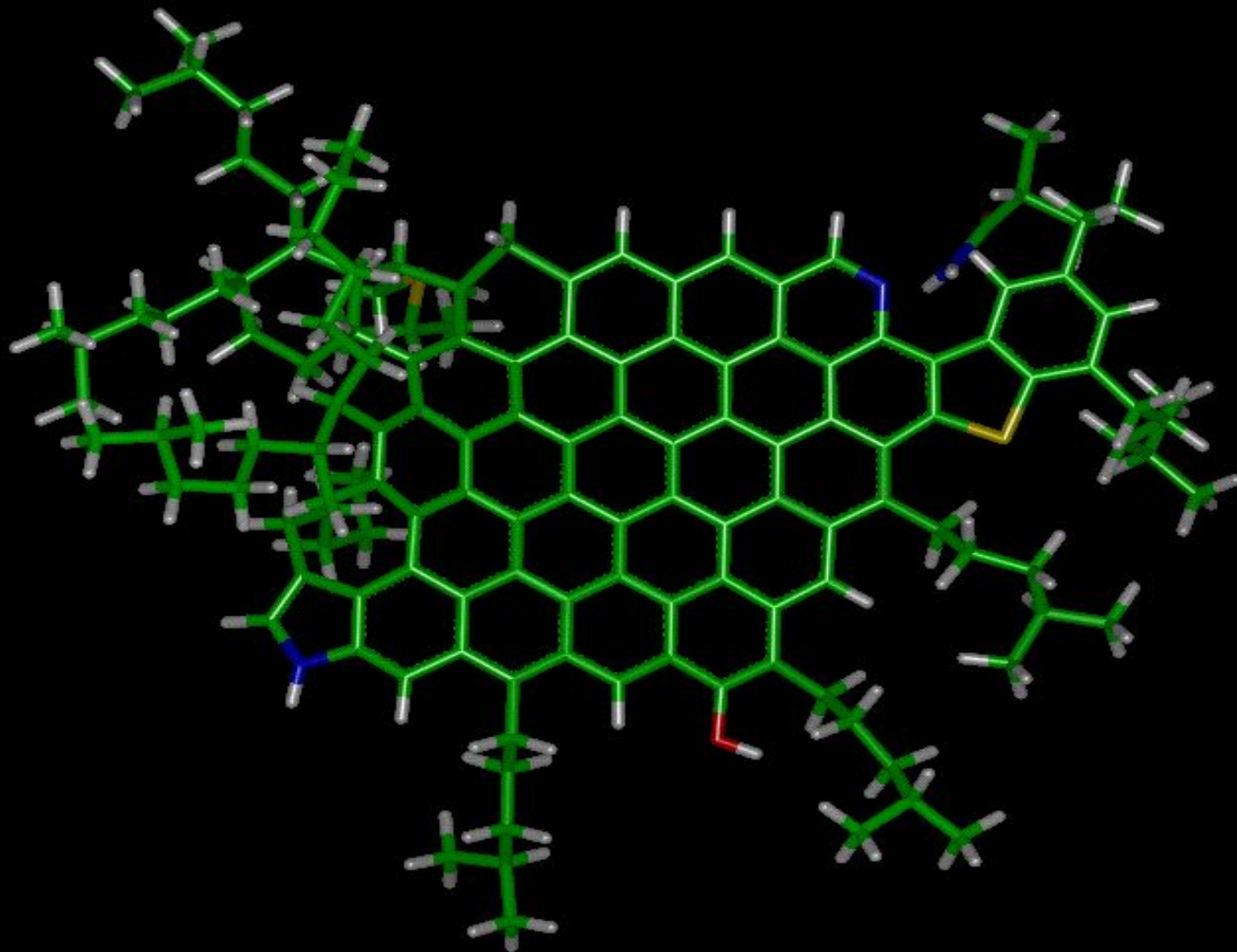
Плотность асфальтенов больше единицы.

Характеристики состава и строения смол и асфальтенов

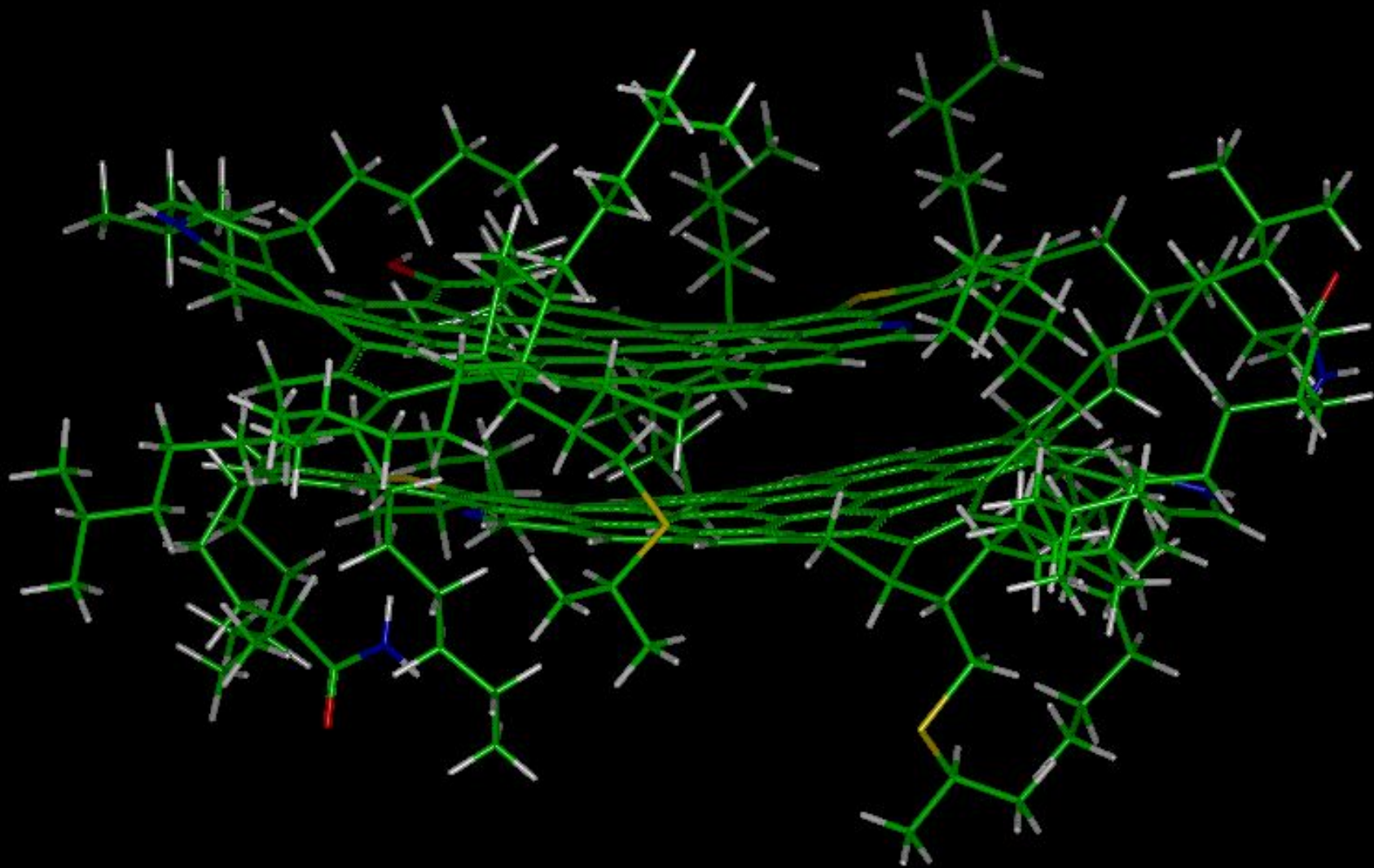
Параметр	Пределы изменения	
	для смол	для асфальтенов
Молекулярная масса	465-1080	1200-3250
Содержание гетероатомов, % (мас.) ;		
азота	0,6-3,2	0,4-2,0
серы	0,7-3,7	0,5-10,3
кислорода	0,2-7,7	0,5-4,9
Распределение углерода, % :		
С аром	28-46	40-54
С нафт	0-56	9-45
С алк	12-62	6-43
Число ароматических ядер в молекуле	1,3-2,7	2,1-4,7

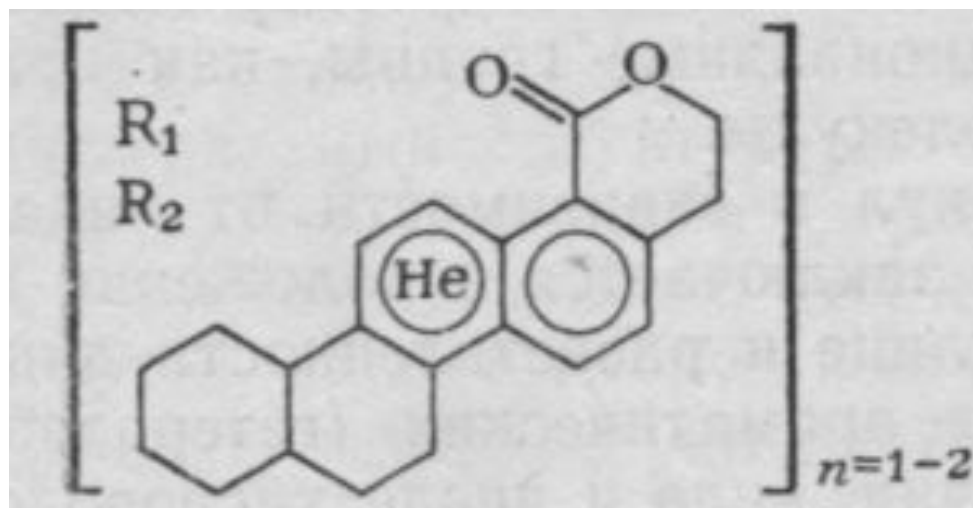
Молекулы **смол и асфальтенов** представляют собой **гибридные соединения**. Основой таких молекул является **полициклическое ядро**, содержащее: **4 - 6 колец** (преимущественно шестичленных), несколько **метильных** и один длинный **алкильный заместитель** ($C_3—C_{12}$). В циклическую часть молекулы могут входить кольца, содержащие **серу** или **азот**, **кислородные** функциональные группы.

АСФАЛЬТЕНЫ

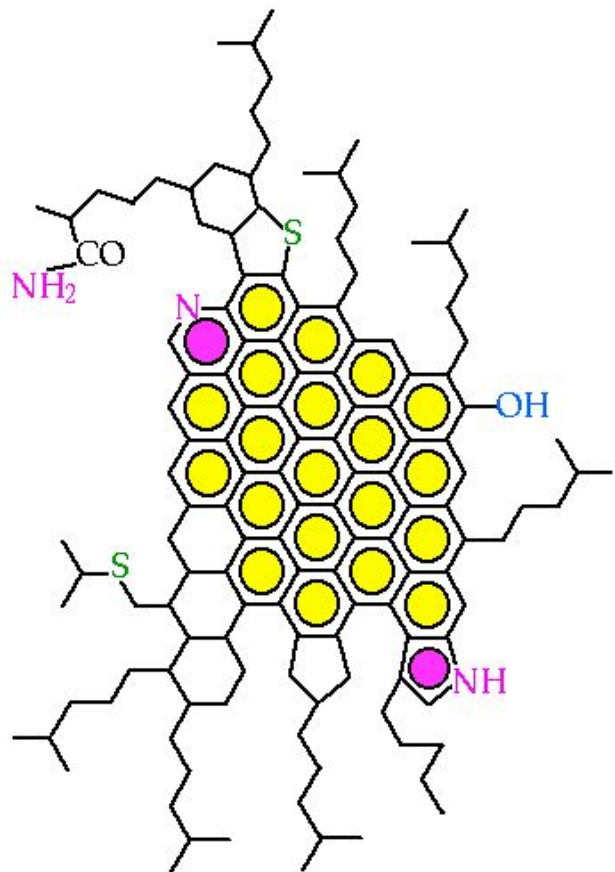


АСФАЛЬТЕНЫ И СМОЛЫ

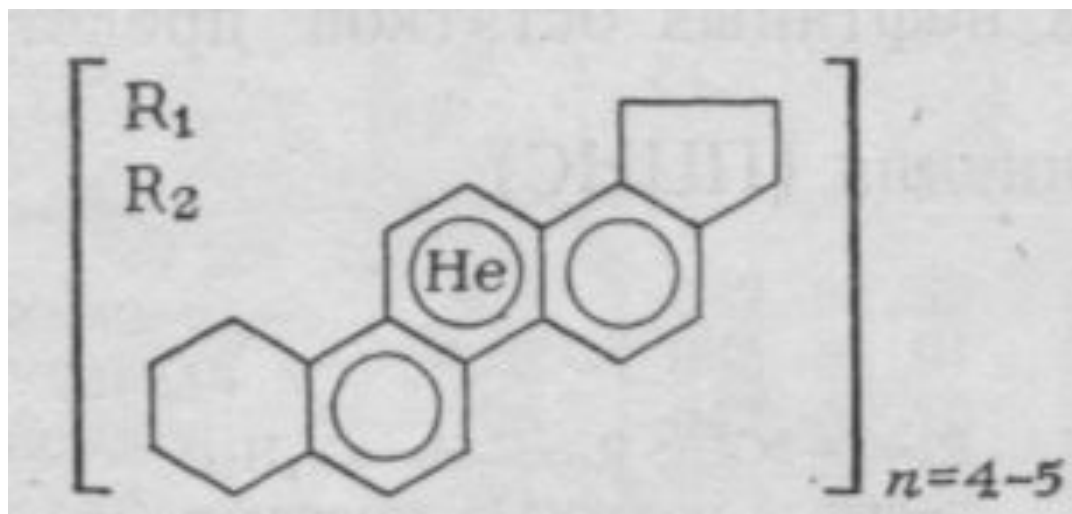




Спиртотолульные СМОЛЫ



Асфальтены



R_i — алкильные заместители. He — ароматическое кольцо с гетероатомом

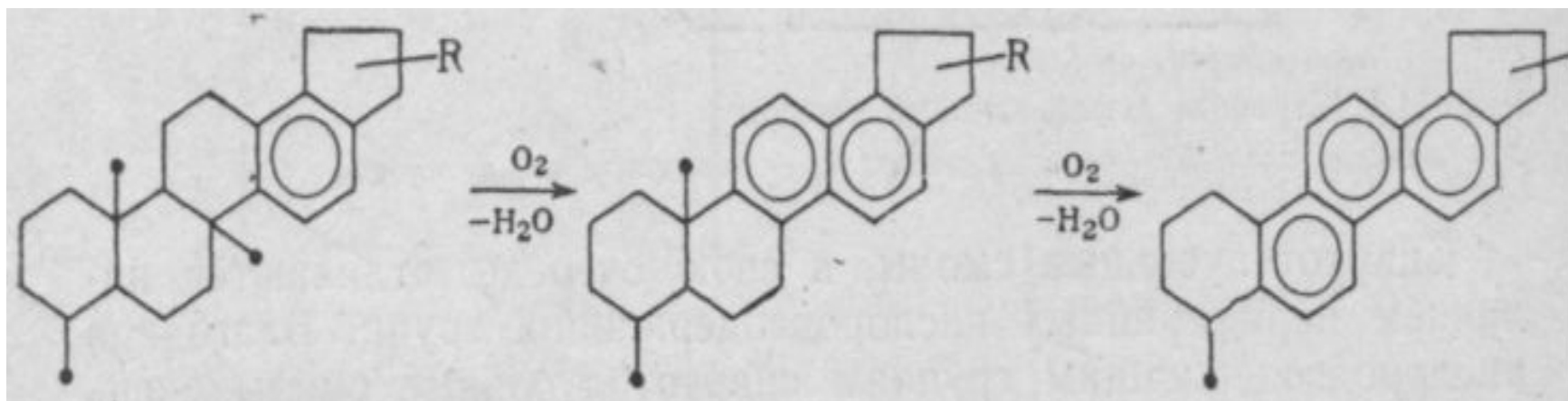
**Асфальтены очень склонны к ассоциации,
поэтому молекулярная масса в зависимости
от метода определения может различаться
на несколько порядков (от 2000 до 140000 а.
е. м.).**

Наиболее богаты смолами и асфальтенами **молодые** нефти **нафтно-ароматического** или **ароматического** основания, особенно смолистые (до 50%).

В нефтях **метанового** основания их содержание не превышает нескольких процентов.

Старые **парафинистые** нефти (метанового основания), как правило, содержат значительно меньше смол - от десятых долей до 2 - 4% и **совсем не содержат асфальтенов.**

Асфальтены легко образуются при **окислении** гудронов кислородом воздуха при **180 - 280°C** по реакции **окислительного дегидрирования масел и смол:**



масла

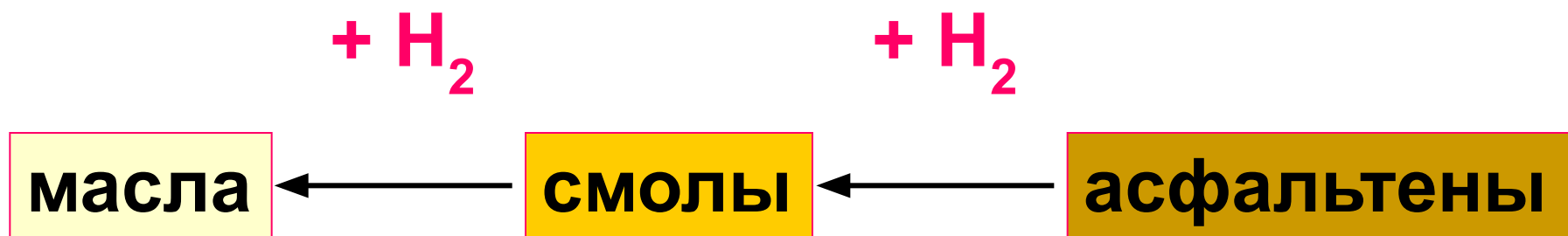


смолы



асфальтены

Выделенные асфальтены обладают высокой реакционной способностью: легко окисляются, конденсируются, гидрируются до смол и масел:



На основании указанных реакций из асфальтенов можно получить сорбенты, ионообменные вещества и другие продукты.

Образование **асфальтенов** в ходе **окисления** нефтяных **остатков** с целью получения **битумов** является многотоннажным промышленным процессом.

В зависимости от совокупности определенных показателей **битумы** подразделяют на:

- **дорожные,**
- **строительные,**
- **кровельные и**
- **специальные.**

МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

- ❖ соли,
- ❖ комплексы металлов,
- ❖ коллоидно-диспергированные минеральные вещества.

Элементы, входящие в состав этих веществ, называют **микроэлементами**, т.к. их содержание колеблется от 10^{-8} до 10^{-2} %.

МЕТАЛЛЫ НЕФТИ

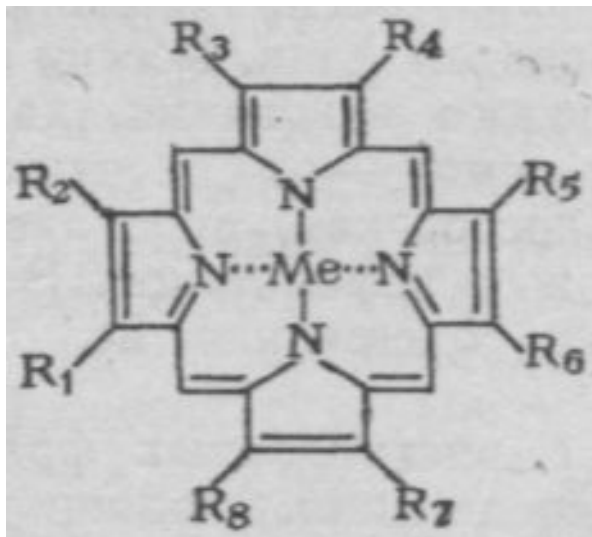
- ❖ щелочные и щелочноземельные (**Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg**),
- ❖ металлы подгруппы меди (**Cu, Ag, Au**),
- ❖ подгруппы цинка (**Zn, Cd, Hg**),
- ❖ подгруппы бора (**B, Al, Ga, In, Ti**),
- ❖ подгруппы ванадия (**V, Nb, Ta**),
- ❖ металлы переменной валентности (**Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn** и др.)

НЕМЕТАЛЛЫ НЕФТИ

Si, P, As, Cl, Br, I и др.

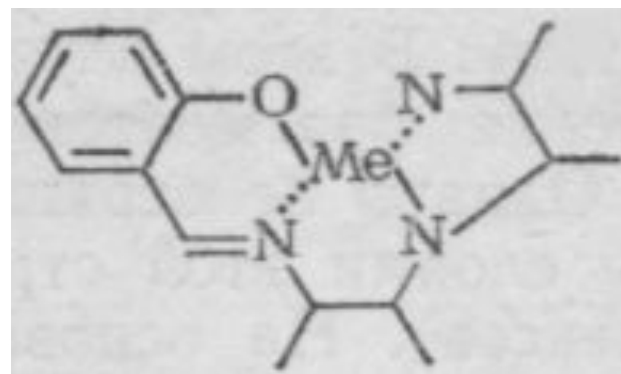
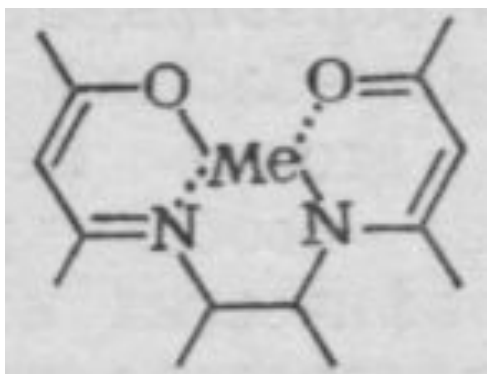
Содержание различных элементов в золе нефтей в расчете на нефть, (%)

Элемент	Тажигалинская нефть, 0,95 %	Караарнинская нефть, 2,75 %	Атовская нефть, 0,04 %	Белозерская нефть, 1,8 %
Na	-	$5,3 \cdot 10^{-3}$	-	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$
Ca	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
V	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Ni	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Si	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Al	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Zn	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Co	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Sr	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Pb	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	-
Sn	-	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Mn	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Cu	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Ti	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
Cr	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$



Внутримолекулярные комплексы относительно хорошо изучены на примере порфириновых комплексов **ванадия** (VO^{2+}) и **никеля**. Невыяснено, почему в нефти встречаются только ванадил- и никельпорфирины.

Более сложные **внутримолекулярные комплексы** встречаются в **смолах** и **асфальтенах**:



Здесь помимо **азота** в комплексообразовании принимают участие атомы **кислорода** и **серы**. Такие комплексы могут образовывать **медь, свинец, молибден** и другие металлы.

Характерной особенностью нефти является то, что в ней **ванадий** и **никель** встречаются в значительно больших концентрациях, чем другие элементы. Обычно в **сернистых** нефтях превалирует **ванадий**, а в **малосернистых** нефтях (с большим содержанием азота) — **никель**.

Наиболее изученными соединениями этих металлов являются **порфириновые комплексы**. В зависимости от летучести порфириновых комплексов эти металлы могут быть обнаружены в дистилятных фракциях, но, как правило, концентрируются в **смолах** (никельпорфирины) и **асфальтенах** (ванадилпорфирины).

В порфириновых комплексах связано от **4** до **20** % ванадия и никеля, находящихся в нефти. Остальное количество обнаружено в более сложных соединениях, которые пока не идентифицированы.