

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ВНУТРІШНІХ СПРАВ  
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

**Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки**

**ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ**

з навчальної дисципліни  
«Фізико-хімічні методи аналізу та технологія пально-мастильних матеріалів»  
вибіркових компонент  
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

**272 Авіаційний транспорт**  
**(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)**

**за темою № 3 - Хімія нафти**

**Кременчук 2023**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**

Науково-методичною радою  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 30.08.2023 № 7

**СХВАЛЕНО**

Методичною радою  
Кременчуцького льотного коледжу  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 28.08.2023 № 1

**ПОГОДЖЕНО**

Секцією науково-методичної ради  
ХНУВС з технічних дисциплін  
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

**Розробник:**

*Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.*

**Рецензенти:**

- 1. Доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

### План лекції:

1. Склад нафти.
2. Властивості вуглеводнів нафти.
3. Властивості гетероорганічних сполук нафти

### Рекомендована література:

#### Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с. . URL : <https://odnb.odessa.ua/vnn/book/2491> (дата звернення: 19.07.2023).
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.  
URL :<https://vlp.com.ua/node/10089> (дата звернення: 10.07.2023).
3. Суярко В. Г. Прогнозування, пошук та розвідка родовищ вуглеводнів: підручник. Харків: Фоліо, 2015. 296 с. URL :<https://ekhnuir.karazin.ua/items/a82b8326-70c8-49bc-b0a0-a4599ad553c1> (дата звернення: 25.07.2023).
4. Властивості нафти та нафтопродуктів. Ч.1 : навч. посіб. / О.В. Давітая та ін. Кременчук, 2019. 74 с. URL:[http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe) (дата звернення: 25.07.2023).

#### Додаткова

5. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів : монографічний підручник. Івано-Франківськ, 2017. 508с.  
URL:<https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2020/09/Pidruchnyk-Sirenko.pdf> (дата звернення: 07.08.2023).

### Текст лекції

#### 1. Склад нафти.

При розгляді хімічних властивостей нафти розрізняють три види її складів: фракційний, груповий хімічний і елементний.

#### Елементний склад нафти

Елементарним складом нафти називають вміст у ній окремих хімічних елементів, виражений у відсотках по масі .

Аналіз нафти різних родовищ показав, що її елементний склад змінюється мало. Основні елементи, що входять до складу нафти і в продукти її переробки, це вуглець і водень. Вміст вуглецю в середньому 83,5 -87%, а водню 11,5 -14%. За вмістом водню нафта займає проміжне положення серед горючих копалин та вміст збільшується в ряду:

вугілля < нафта < природний газ

Окрім вуглецю і водню, в нафті міститься сірки 0,01-5,8%, кисню 0,1 - 1,3%, азоту 0,03 - 1,7% і сліди металів. Вміст ванадію, нікелю, заліза, алюмінію, міді не перевищує 0,02-0,03% від маси нафти.

Елементарний склад нафти змінюється з часом. Зі збільшенням віку нафти – вміст кисню, азоту, сірки зменшується, а вміст карбону та водню – підвищується (відщеплюються гетероорганічні сполуки у вигляді найпростіших з'єднань –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ).

Сірка може перебувати в нафті у вигляді сірководню, меркаптанів та у вільному стані. Сірка особливо негативно впливає на експлуатаційні властивості продуктів, одержуваних з нафти (меркаптани роз'їдають металеве обладнання), тому її вміст є важливим критерієм для оцінки якості нафти.

Азот утворює з вуглеводнями різних груп азотисті з'єднання з різними властивостями, які концентруються в більшості в важких фракціях нафти, які википають вище  $400^\circ\text{C}$ . Ці сполуки негативно впливають на каталізatori нафтопереробки, а при згорянні палива утворюють окиси азоту.

Кисень представлений такими групами кислих сполук, як карбонові та нафтеніві кислоти та феноли. Небажаний вміст кисню зумовлений високими корозійними властивостями його сполук.

Метали складають широку групу гетероелементів, які утворюють з вуглеводнями складні сполуки. Метали входять до складу високомолекулярних сполук нафти, що википають від  $450^\circ\text{C}$  та вище. При термokatалітичній деструкції вони накопичуються в порах каталізаторів, дезактивує їх, а при регенерації каталізаторів метали утворюють окисні з'єднання, які також мають негативний вплив на каталізatori.

Домішки, що містяться в нафтах, впливають на якість одержуваних з неї палив і мастильних матеріалів. Сучасні методи переробки нафти дозволяють повністю звільнити її від домішок і, в першу чергу, від особливо шкідливих, таких, як сірка та її сполуки, нафтові смоли і ряд інших. Однак слід враховувати, що очищення нафти або отриманих з неї продуктів пов'язані зі значними витратами енергії, реактивів, часу і робочої сили, а деякі способи очищення - і з втратою певної кількості цінних продуктів і забрудненням навколишнього середовища.

### **Фракційний склад нафти та нафтопродуктів**

Нафта і нафтопродукти – це така складна суміш вуглеводневих і не вуглеводневих сполук, що звичайними методами перегонки їх неможливо розділити на індивідуальні сполуки.

Зазвичай нафту і нафтопродукти розділяють шляхом перегонки на окремі частини, кожна з яких є менш складною сумішшю. Такі частини називають фракціями або дистилатами.

Нафтові фракції на відміну від індивідуальних сполук не мають постійної температури кипіння. Вони википають в певних інтервалах температур, тобто мають температури початку кипіння ( $t_{п.к.}$ ) і кінця кипіння ( $t_{к.к.}$ ). Ці обидві температури залежать від хімічного складу фракції.

Фракцією називається група вуглеводнів, що википає в певному інтервалі температур. Бензинова фракція 40–180 °С ( $C_5$ – $C_{10}$ ); газова 120–315 °С ( $C_8$ – $C_{18}$ ); дизельна або газово-газойлева 180–350 °С ( $C_{14}$ – $C_{20}$ ) та різні проміжні погони. З цих дистилятів отримують світлі нафтопродукти: авіаційні та автомобільні бензини, бензини-розчинники, гас, дизельне паливо.

Нафти різних родовищ істотно відрізняються за фракційним складом і, отже, за потенційним вмістом дистилятів моторного палива і мастильних олив. Більшість нафт містить 10-30% бензинових фракцій, що википають до 200 °С і 40–65 % газово-газойлевих фракцій – до 350 °С. Відомі родовища легких нафт з високим вмістом світлих (до 350 °С). Видобуваються також дуже важкі нафти, що складаються в основному з висококиплячих фракцій.

Після відгону фракцій, що википають до 350 °С, залишається в'язка чорна рідина, звана мазутом. Температура перегонки мазутних фракцій вище, ніж температура їх термічного розкладання, тобто розриву молекул на частини під дією температури. Розділити мазут на фракції можливо тільки при зниженому тиску (4–6 кПа). Цей процес, званий вакуумним, дозволив отримати з мазуту дистилятні оливи (легкі, середні і важкі), в тому числі і базові оливи для двигунів внутрішнього згорання, вазелін ( $C_{20}$ – $C_{50}$ ) і суміш твердих вуглеводнів – парафін ( $C_{19}$ – $C_{35}$ ).

Після відгону з мазуту масляних фракції залишається гудрон або напівгудрон, які використовують для отримання залишкових олив та бітуму.

Товарні палива одержують компаундуванням фракцій первинних і вторинних процесів переробки нафтової сировини. Між фракційним і компонентним складом палив існує безпосередній зв'язок (табл. 1.1).

**Таблиця 1.1**

**Фракційний і компонентний склад основних видів палив**

Паливо	Межі википанн я, °С	Основні компоненти
Бензини	35–200	Прямогонна фракція, риформат, ізомеризат, алкілат, леткі вуглеводні
Для реактивних двигунів	150–280	Прямогонна, гідроочищена газово - газойлева фракції
Для дизельних двигунів	200–360	Прямогонна, гідроочищена газойлева фракція, гідроочищений легкий газойль каталітичного крекінгу
Котельні (мазути, гудрони)	Вище 350	Залишки прямої перегонки нафти, газойлі

### **Груповий хімічний склад нафти і продуктів її переробки**

Груповим хімічним складом нафти називають вміст у ній вуглеводнів певних хімічних груп, що характеризуються співвідношенням і структурою сполукиатомів вуглецю і водню.

За вуглеводневим складом нафти поділяють:

- 1) метано-нафтеніві;
- 2) нафтені-метаніві;
- 3) ароматично-нафтеніві;
- 4) нафтені-ароматичні;
- 5) ароматично-метаніві;
- 6) метано-ароматичні;
- 7) метано-ароматично-нафтеніві.

Першим ставиться назва вуглеводню, якого в складі нафти більше.

## 2. Властивості вуглеводнів нафти.

**Алкани** (парафінові, насичені вуглеводні). Загальна формула  $C_nH_{2n+2}$ . Кількість алканів в нафтах залежить від родовища нафти і становить 25-30 %. У нафтах деяких родовищ, з урахуванням розчинених в них газів, вміст алканів досягає 50–70 %. У різних фракціях однієї і тієї ж нафти вміст алканів зазвичай неоднаковий і зменшується в міру збільшення молекулярної маси фракції і температури кінця її кипіння. Наприклад, у фракції нафти, яка википає до 300 °C, вміст алканів досягає 88 %. У залишкових фракціях їх вміст знижується до 5-10%.

За агрегатним станом алкани поділяються на газоподібні, рідкі та тверді. Вуглеводні  $C_1$ – $C_4$ : метан, етан, пропан, бутан, ізобутан, 2,2-диметилпропан при нормальних умовах перебувають в газоподібному стані. Всі вони входять до складу природних і нафтових газів. Газові родовища бувають трьох типів: чисто газові, газоконденсатні і нафтові. Газові родовища першого типу називаються природними. Вони складаються з метану з домішкою його гомологів, а також неуглеводневих компонентів: вуглекислого газу, азоту і іноді сірководню.

Більшість природних газів з переважанням метану і невеликою кількістю вуглеводнів  $C_4$ – $C_5$  відносять до так званих *сухих* газів, зі значним вмістом етану, пропану, бутану і вищих вуглеводнів (в сумі до 50%) отримали назву *жирних*, або *багатих*, газів. Газові родовища називаються попутними нафтовими газами. Ці газів розчинені в нафті і виділяють при виході на поверхню. За складом нафтові попутні газів відносяться до жирних, з цих газів отримують найлегший газовий бензин, який є необхідною добавкою до товарних бензинів, а також стислі рідкі газів, які використовують в якості пального. Етан, пропан і бутан після поділу служать вихідною сировиною для нафтохімічної промисловості.

Газів газоконденсатних родовищ відрізняються від звичайних газових родовищ тим, що метан в них супроводжують великі кількості (2-5 % і більше) гомологів  $C_5$  і вище.

Вуглеводні  $C_5$ – $C_{15}$  – рідкі сполуки. Їх наявність залежно від родовища нафти коливається від 10 до 70%. Більша їх частина нормальної будови, чим більш розгалужена молекула, тим менше цього вуглеводню в нафті.

У процесі вивчення розподілу в нафтах нормальних та ізоалканів виявлено закономірності, пов'язані з типом нафти. У парафінових нафтах переважають нормальні вуглеводні ( до 50 %), у нафтах нафтенової основи містяться переважно ізоалкани ( до 75 % і більше). Оскільки нафти метанового типу належать до старих нафт, переважання в них алканів нормальної будови пояснюється реакцією відщеплення бокових ланцюгів у вуглеводнів ізобудови.

Переважна наявність ізоалканів свідчить про те, що ці нафти належать до молодих, які ще не зазнали значних перетворень.

У разі фракційної розгонки нафти рідкі вуглеводні потрапляють до бензинового ( $C_5$ – $C_{10}$ ) та реактивно-паливного ( $C_{11}$ – $C_{15}$ ) дистилятів. В кожному паливі вони виконують певну функцію. Рідкі парафінові вуглеводні істотно впливають на величину октанового та цетанового числа палива.

Вуглеводні алканового ряду починаючи з гексадекана ( $C_{16}$ ) є твердими речовинами і для них прийнято технічну назву «парафіни»:

- вуглеводні нормальної будови  $C_{16}$  –  $C_{35}$  – парафіни;
- вуглеводні ізо- будови  $>C_{36}$  – ізопарафіни або церезини.

Парафінів в нафтах міститься дуже мало (0,1...5,0 %), але трапляються і високопарафінові нафти, які містять 7...27 % твердих парафінів. У нафтах парафіни містяться в розчиненому або завислому кристалічному стані. Основна їх частина міститься в мазуті, під час перегонки якого вуглеводні з числом вуглеводневих атомів від 17 до 35 потрапляють в масляні дистиляти, а  $C_{36}$ – $C_{53}$  залишаються в гудроні.

За хімічним складом вуглеводні, які добувають з масляних фракцій у разі глибокого охолодження являють собою н-алкани і мають температуру плавлення (товарний парафін) 45...54 °С, молекулярну масу нижче 500.

Менш дослідженою є фракція вуглеводнів, які виділяються з охолодженням гудрону. До її складу входять переважно вуглеводневі радикали ізобудови разом з радикалами циклічної будови (можливо, нафтенові та ароматичні). Такі вуглеводні отримали назву церезинів. Вони мають температуру плавлення 65...68 і молекулярну масу 500...700. На відміну від товарного парафіну – продукту з великими кристалами, церезин – дрібнокристалічний.

Джерелом церезинів, окрім нафти, є ще скелістий віск, або озокерит – мінерал, який є пористою породою, яка насичена сумішшю твердих вуглеводнів, смол і висококиплячих рідких вуглеводнів.

Нафтовий церезин отримують з петролатуму, відходу після депарафінізації високов'язких олив.

Парафіни і церезини знаходять різноманітне технічне застосування в багатьох галузях промисловості: електро- та радіотехнічної, паперової, сірникової, хімічної, шкіряної, парфумерної та ін. Парафін, як загущувач, застосовується також у виробництві консистентних мастил. Особливе значення

рідкі та тверді парафіни мають зараз як сировина для отримання синтетичних жирних кислот і спиртів.

Таким чином, тверді парафіни, виділені з нафти, мають велике практичне значення, і їх споживання сильно зросло. З іншого боку, присутність твердих вуглеводнів в оливах неприпустимо, так як вони підвищують температуру застигання і зменшують їх рухливість при низьких температурах. Тому оливи піддають спеціальному очищенню від парафіну – депарафінізації.

За своєю структурою алкани бувають нормальні і ізоалкани.

Ізомерна структура алканів істотно впливає на їх фізичні та хімічні властивості. Температура кипіння рідких і температура плавлення твердих ізоалканів, як правило, нижче, ніж у нормальних алканів. Нормальні алкани при низьких і помірних температурах зазвичай дуже інертні, в тому числі і по відношенню до кисню. Це сприяє, наприклад, високій хімічній стабільності бензинів, що містять нормальні алкани. Ізоалкани при помірних температурах володіють меншою стабільністю.

З підвищенням температури стабільність нормальних і ізоалканів поступово знижується, причому зниження стабільності у нормальних алканів відбувається спочатку приблизно таким же темпом, як і у ізоалканів, але при температурі 250 - 300 ° С швидкість взаємодії з окислювачем у нормальних алканів різко збільшується і стає значно вище, ніж у ізоалканів з тієї ж молекулярною масою. Цей факт пояснює більш високу детонаційну стійкість ізоалканів в порівнянні з нормальними алканами.

**Циклани** (нафтеніві, циклопарафінові вуглеводні) також є насиченими вуглеводнями. Вони мають циклічну структуру, їх загальна формула  $C_nH_{2n}$ . Вміст цикланів в різних нафтах становить від 25 до 75 %, а в окремих фракціях деяких нафт - до 80 %, тобто це складова частина нафти. Циклани містяться у всіх фракціях нафти, і в міру збільшення молекулярної маси і температури кінця кипіння фракції кількість їх в ній зростає. Уперше їх відкрив у кінці XIX ст. в бакінській нафті відомий російський хімік В. В. Марковніков і назвав «нафтени».

За хімічними властивостями і, особливо, по окислювальній стабільності циклани при нормальних температурах практично так само стабільні, як і нормальні алкани, а при високих температурах (400 °С і вище) наближаються за стійкістю до ізоалканів, тобто мають більшу хімічну стабільність, ніж нормальні алкани.

Нафтени представлені в нафтах моно-, бі- і поліциклічними сполуками. Найпростіші нафтени - циклопропан, циклобутан і їх гомологи в нафтах не виявлені. Особливо великий вміст в бензинових і газових фракціях нафти метилзаміщених циклопентанів і циклогексанів. Поліциклічні конденсовані сполуки містяться в висококиплячих фракціях нафти.

Розподіл нафтових вуглеводнів по фракціям нафти різний. Їх зміст зазвичай зростає в міру обважнення фракцій, і тільки в найбільш висококиплячих масляних фракціях воно падає. У деяких нафтах нафтени розподілені майже рівномірно по фракціям.



За фізичними властивостями нафти займають проміжне положення між парафінові і ароматичними вуглеводнями. За хімічними властивостями вони подібні з парафінами, що пояснюється їх молекулярною будовою.

Нафти благотворно впливають на технологічні властивості масляних дистилатів, так як мають досить високу температуру затвердіння і практично не змінюють коефіцієнт в'язкості з температурою.

**Алкени і алкіни** - це ненасичені вуглеводні, що містять подвійні або потрійні зв'язки. У нафтах вони практично не містяться, але вони утворюються в процесі переробки нафти та являються сировиною для нафтохімічного синтезу.

Існують дві групи процесів отримання ненасичених вуглеводнів з нафти: процеси, в яких вони є побічними продуктами та спеціальні, направлені на їх максимальне отримання. До першої групи належать термічний та каталітичний крекінг, риформінг та коксування, основне призначення яких – отримання палив та нафтового коксу. Друга група включає піроліз, полімеризацію низькомолекулярних алкенів, дегідрування алканів та синтез вищих алкенів в присутності каталізаторів.

Ненасичені вуглеводні нафти являють собою парафінові ланцюги різної довжини. Найчастіше у нафтопродуктах присутні олефінові вуглеводні (алкени) із загальною хімічною формулою  $C_nH_{2n}$ , наприклад, бутен  $C_4H_8$ , який має один подвійний зв'язок, або бутадієн  $C_4H_6$  – із двома подвійними зв'язками.

Специфіка хімічних властивостей ненасичених вуглеводнів визначається наявністю подвійних зв'язків у їхніх молекулах. Подвійний зв'язок, з його здатністю до легкого розриву, обумовлює низьку хімічну стабільність алкенів. Вони легко вступають в реакцію приєднання, що є причиною їхнього швидкого окислювання і окислювальної полімеризації. У результаті таких реакцій у нафтопродуктах, особливо у паливі, накопичуються високомолекулярні смолисто-асфальтові речовини, які різко погіршують їхні властивості. Присутність ненасичених вуглеводнів у нафтопродуктах небажана.

**Арени.** Найпростішим вуглеводнем ароматичного ряду є бензол  $C_6H_6$ . Він має шестикутну кільцеву структуру з трьома подвійними і одинарними зв'язками, що чергуються. Для моноциклічних аренів загальна формула має вигляд  $C_nH_{2n-6}$ . Арени (ароматичні вуглеводні, які містять одну або кілька бензольних кілець) в нафті представлені сполуками наступних рядів:

- бензол і його гомологи,  $C_nH_{2n-6}$ ;
- нафталін і його гомологи,  $C_nH_{2n-12}$ ;
- складні конденсовані системи, що складаються з 3, 4 і 5 конденсованих ядер;
- гібридні, або змішані, вуглеводні, що складаються з нафтоєвих і ароматичних фрагментів.

Експериментально було встановлено, що для кожної з фракцій нафти характерні свої ароматичні вуглеводні. Причому зі збільшенням молекулярної маси фракції вміст аренів в них підвищується.

Виділені з нафти ацени можна використовувати в різних цілях. Головним чином - це цінна сировина для промислового органічного і нафтохімічного синтезу (бензол, толуол, етилбензол, ксилоли, нафталін), включаючи такі важливі галузі хімічної промисловості, як виробництво синтетичних каучуків, пластичних мас, синтетичних волокон, вибухових, аніліно-фарбових і фармацевтичних речовин.

Присутність ароматичних вуглеводнів в бензинах дуже бажана, так як вони мають високі октанові числа. Навпаки, наявність їх в значних кількостях в дизельних паливах (середні фракції нафти) погіршує процес згоряння палива. Поліциклічні ароматичні вуглеводні з короткими бічними ланцюгами, що потрапляють при розгоні нафти в оливні фракції, повинні бути видалені в процесі очищення, так як їх присутність шкідливо впливає на експлуатаційних якостях олив.

### ***Вуглеводні змішаної (гібридної) будови***

До них належать молекули, до складу яких входять ароматичні кільця, п'яти- і

шестичленні нафтенів цикли та алкільні ланцюги. Їх вміст у високомолекулярній частині нафти може досягати 20...50 % від вуглеводнів, які утворюють нафту. Будова гібридних вуглеводнів може бути досить різноманітною, а число ізомерів - великим.

Під вуглеводнями гібридної будови розуміють сполуки, в яких вміст окремих структурних груп приблизно однаковий. Залежно від типу нафти змішані структури, що в ній містяться, можна поділити на кілька груп.

У парафінових і парафіно-нафтових нафтах переважають змішані вуглеводні, які належать до парафіно-нафтових і парафіно-ароматичних груп. Вони являють собою довгі алкільні ланцюги з циклічними замісниками (моно- і поліциклани з бічними аліфатичними ланцюгами або без них). Відношення атомів вуглецю в циклах і аліфатичних ланцюгах для таких структур коливається у широких межах. В ароматичних і нафто-ароматичних нафтах високомолекулярні вуглеводні представлені усіма трьома структурними групами вуглеводнів, які складають нафту.

За своїми фізичними і хімічними властивостями вуглеводні змішаної будови не можна віднести до будь-якого одного класу. Зіставляючи властивості алкано-нафтових і алкано-ароматичних вуглеводнів як найбільш представлених груп сполук змішаної будови, однакової молекулярної маси й аналогічної структури можна відзначити такі закономірності. Найвищими температурами плавлення характеризуються циклозаміщені алкани з довгими нерозгалуженими алкільними замісниками. Розгалуження ланцюга і заміна одного алкільного замісника в циклі кількома з такими самими числами атомів вуглецю у всіх замісниках супроводжується зниженням температури плавлення. Переміщення циклічного ядра по алкільному ланцюгу, а також перехід від ароматичного ядра до нафтового мало впливає на температуру плавлення.

Зміна будови вуглеводня впливає на його в'язкість, яка збільшується зі збільшенням відношення атомів вуглецю в аліфатичному ланцюзі і в циклі, у разі ускладнення ядра і заміни ароматичного ядра на нафтенове. Положення замісників в ядрі, характер ядра, відношення атомів вуглецю, які належать до аліфатичних ланцюгів та циклів, впливає на густину, коефіцієнт заломлення і термічну стабільність вуглеводнів змішаних структур.

### **3. Властивості гетероорганічних сполук нафти**

Крім вуглеводнів, в нафті присутні і гетероорганічні сполуки. До гетероорганічних сполук відносять органічні сполуки, до складу яких, крім вуглецю і водню, входять в більших чи менших кількостях кисень, сірка та азот. Незважаючи на те, що за даними елементного аналізу загальний вміст гетероатомів в нафті невеликий, самі гетероорганічні сполуки можуть становити до 20% від сирової нафти. Кількість усіх гетероорганічних сполук у низькомолекулярній частині нафти невелика, головна їх частина концентрується у високомолекулярній частині нафти.

**Кисневмісні сполуки** у нафті і продуктах її переробки можуть бути двох основних категорій: органічні кислоти та асфальто-смолисті речовини. Основну частину кисневих сполук складають органічні кислоти (головним чином нафтенові кислоти). Ці речовини є складними органічними сполуками з великою молярною масою, до складу яких можуть входити сірка й азот.

Кисень в нафті зустрічається в наступних функціональних групах і сполуках: карбонільна група (в основному кетони), прості етери, естери, феноли, спирти, кислоти, смолисто-асфальтенові речовини.

Переважає кількість кисню міститься в нафті в фенолах (особливо багато фенолів в смолистих нафтах), нафтових і аліфатичних кислотах.

Аліфатичні кислоти представлені в нафтах кислотами нормальної та ізомерної будови. Нафтові кислоти є похідними нафтових вуглеводнів - циклопентана і циклогексана. Ароматичні кислоти є похідними бензолу і поліциклічних аренів.

Нафтові кислоти ( $C_nH_{2n-1}$  і  $COOH$  - карбонові кислоти нафтового ряду) є похідними нафтових вуглеводнів. Вони вилучаються при переробці нафти, так як вони утворюють солі з металами, що веде до руйнування апаратури і трубопроводів. Разом з тим, нафтенати лужних металів - це деемульгатори нафти і використовуються для її зневоднення. Нафтові кислоти у незначній кількості можуть переходити у кінцеві продукти. Основна кількість нафтових кислот міститься у висококиплячих (понад  $200^{\circ}C$ ) фракціях нафти.

#### ***Сірковмісні сполуки***

Вміст сірчистих сполук в нафтах коливається в широких межах - від слідів до 7% мас. Нараховується більше 200 різних сірчистих сполук, знайдених та ідентифікованих в нафтах. В основному сірка в нафті міститься у вигляді: елементної сірки, сірководню, меркаптанів, сульфідів і дисульфідів циклічних з'єднань і їх гомологів.

Вміст сірки у фракціях нафти залежить від температури її кипіння. Найбільша кількість сірчистих сполук (70-90 %) концентрується у залишкових фракціях – мазуті та гудроні.

Сірка негативно впливає на експлуатаційні властивості нафтопродуктів, тому її вміст є важливим критерієм для оцінки якості нафти. Характер сірчистих сполук, що зустрічаються у різних нафтах і навіть у одній нафті, дуже різноманітний. Звичайно ці сполуки тісно пов'язані з ароматичними вуглеводнями.

У складі палив і мастильних матеріалів сірчисті сполуки можуть знаходитися у вигляді активних і неактивних сполук. До активних відносяться вільна сірка і сірчисті сполуки (сірководень  $H_2S$ , меркаптани  $RSH$ , де  $R$  - вуглеводневий радикал), які викликають корозію металів при нормальних умовах. Неактивні сірчисті сполуки (сульфіди, дисульфіді, полісульфіди, тіофани та ін.), які також можуть знаходитися у нафтових паливах, самі не впливають на корозійну агресивність матеріалів, однак продукти їхнього згоряння, в основному діоксид сірки, викликають корозійне зношування деталей двигуна.

Негативна дія неактивних сірчистих сполук проявляється у паливах при їхньому згорянні, коли сірчані і сірчисті ангідриди утворюють з водяною парою корозійно-агресивні продукти - сірчану і сірчисті кислоти. Сірчисті сполуки знижують детонаційну стійкість бензинових фракцій і ефективність дії антидетонаторів. Зі збільшенням вмісту сірчистих сполук збільшується схильність палив до нагароутворення.

Сірка як проста речовина і у вигляді сірководню міститься в нафтах в розчиненому стані. Вміст меркаптанової сірки досягає 15% мас. від її загального вмісту. Знаходяться меркаптани в бензинових фракціях. Сульфіді - в бензинових і лігроїно-гасових фракціях, де вони становлять від 50 до 80% мас. від суми всіх сірчистих з'єднань, а дисульфіді - в гасово-газойлевих фракціях. На них припадає до 15% мас. всієї сірки. Циклічні сполуки-тіациклани (циклічні сульфіді), тіофен і їх гомологи - зосереджені в гасових і масляних фракціях. Вони складають всього лише кілька відсотків від суми сірчистих з'єднань.

В сирій нафти сірка переважає в меркаптанах, сульфідах і дисульфідах, а після термічної обробки входить до складу важких продуктів переробки в основному в ароматичні гетероорганічні з'єднання.

Сірка - найшкідливіший елемент в нафті, так як входить в дуже агресивні сполуки (сірка, сірководень і меркаптани), що призводять до корозії металу і погіршують антидетонаційні властивості палив і якість вторинних продуктів переробки нафти (нафтовий кокс).

#### ***Азотовмісні сполуки***

Велика частина азоту зосереджена в смолистих речовинах, але зустрічається і у вигляді аміногруп ароматичного або аліфатичного характеру. Азотисті сполуки нафт поділяють на дві основні групи: азотисті основи і «нейтральні» (слабоосновні) з'єднання.

Азотисті основи рівномірно розподілені по фракціям нафти і складають від 20 до 40% мас. від загальної кількості азотовмісних з'єднань. Вони являють собою гетероциклічні сполуки з третинним атомом азоту в кільці.

До «нейтральним» азотистих сполук відносять похідні індолу і карбазолу, циклічні аміді і порфірини. Крім того, в нафтах виявлені також гетероциклічні сполуки, що містять, крім азоту, сірку (тіазоли).

Всі азотовмісні сполуки термічно стабільні і не надають помітного впливу на експлуатаційні властивості нафтопродуктів.

### ***Смолисто-асфальтенові речовини***

Найбільш високомолекулярні гетероорганічні сполуки до складу яких входять вуглець, кисень, сірка, а часто азот та метали називаються смолисто-асфальтеновими речовинами. Сумарно вміст в них гетероатомів досягає 14% мас. При розгонці смолисто-асфальтенові речовини концентруються в залишкових нафтопродуктах. Гудрон - залишок після відгону з нафти світлих фракцій і масляних дистилятів, складається з смолисто-асфальтенових з'єднань. В бензиновий дистилят вони не потрапляють. За молекулярною структурою ці сполуки схожі на фрагмент пеку або вугільної речовини.

До складу цих з'єднань входять смоли та асфальтени. Смоли - це конденсовані циклічні сполуки з довгими аліфатичними бічними ланцюгами. Густі та в'язкі речовини бурого кольору. Їх густина більше води ( $1,1 \text{ г/см}^3$ ), і молекулярна маса коливається в межах 600-700 кг/кмоль. Смолисті речовини термічно і хімічно нестійкі і порівняно легко окислюються, конденсуються, а при нагріванні розщеплюються. Як правило, смолисті речовини нейтральні.

В основу класифікації нейтральних смолистих речовин належить їхнє ставлення до різних розчинників. За цією ознакою прийнято розрізняти наступні групи:

- 1) нейтральні смоли, розчинні в легкому бензині (петролейному етері), пентані, гексані;
- 2) асфальтени, нерозчинні в петролейному етері, але розчинні в гарячому бензолі;
- 3) карбени частково розчинні тільки в піридині і сірковуглеці;
- 4) карбоїди - речовини, практично ні в чому нерозчинні.

Основна маса всіх гетероорганічних високомолекулярних речовин відноситься до нейтральних смол. Асфальтенів в нафтах значно менше, ніж нейтральних смол. Карбенів і карбоїдів в сирих нафтах майже немає, вони характерні для залишкових продуктів термokatалітичної переробки нафтових фракцій. Загальний вміст смолисто-асфальтенових речовин в різних нафтах коливається в широких межах від 1-2 до 40-45 %.

Нейтральні смоли добре розчиняються в легкому бензині, в нафтових оливах, а також в бензолі, етері і хлороформі. Смоли, виділені з дистилятів нафти, мають рідку і напіврідку консистенцію; виділені з гудронів майже тверді, але володіють значною пластичністю (мол. вага. від 500 до 1200). Відносна густина від 0,99 до  $1,08 \text{ г/см}^3$ . Вміст гетероатомів (O, S, N) коливається від 3 до 12 %.

Смоли мають сильну фарбувальну здатність. Темне забарвлення дистилятів, як і сирової нафти, обумовлено в основному присутністю в них нейтральних смол. Характерна особливість нейтральних смол - їх здатність ущільнюватися в асфальтени під впливом таких чинників, як нагрівання, обробка адсорбентами або сірчаною кислотою. Особливо легко цей процес протікає при нагріванні і одночасному продуванні повітря.

Асфальтени - це найбільш високомолекулярні гетероорганічні сполуки нафти. За зовнішнім виглядом асфальтени - порошкоподібні речовини бурого або чорного кольору. Відносна густина їх вище одиниці; молекулярна маса 2000-3000 кг / кмоль, а іноді перевищує 6000 кг / кмоль. За елементарним складом асфальтени відрізняються від нейтральних смол меншим вмістом водню (на 1-2%) і відповідно великим вмістом вуглецю і гетероатомів. Асфальтени розчиняються в бензолі, сірковуглеці, хлороформі, в високомолекулярних ароматичних вуглеводнях і в смолах, але не розчиняються в легкому бензині, спирті і етиловому етері, алканах. Молекули асфальтенів можна розглядати як продукт конденсації (поєднання) декількох молекул смол. В силу своєї будови молекули асфальтенів, в свою чергу, здатні об'єднуватися в асоціати. З боку вони виглядають, як стопка з'єднаних між собою майже плоских молекул. Кожна така молекула являє собою систему зконденсованих ароматичних кілець, нафтоєвих і гетероциклічних кілець, обрамлену алкільними бічними ланцюжками. При термічній обробці нафти асфальтени, а точніше їх асоціати, є головними коксоутворювачами.

Всі смолисті речовини і особливо асфальтени, карбени і карбоїди вельми негативно впливають на якість олив. Вони погіршують колір оливи, збільшують нагароутворення, знижують змазуючі властивості, тощо. Тому при очищенні оливних дистилятів одна з головних задач - видалення смолисто-асфальтоєвих речовин. Поряд з цим смолисті речовини мають ряд цінних технічних властивостей і, входячи до складу нафтових бітумів, надають їм якості, що дозволяє широко використовувати залишкові продукти для різноманітного застосування в народному господарстві. Головні напрямки їх використання: дорожні покриття, гідроізоляційні матеріали в будівельній справі, виробництво покрівельних виробів.

Зольна частина - мінеральні сполуки заліза, нікелю, ванадію, що залишаються після спалювання нафти. Нікель в основному концентрується в смолах у вигляді порфіринових комплексів, а ванадій утворює комплекси з ароматичними сполуками, що входять до складу смолисто-асфальтоєвої частини нафти.