

## Выделение УВ нефти

Основную массу нефтей составляют УВ. Их содержание колеблется в основном от 60 до 80 %, достигая в некоторых нефтях 90%.

УВ - парафиновые (алкановые, метановые)  $C_nH_{2n+2}$ . Изомеры алканов делятся на нормальные и изо - строения (изо-алканы, разветвленные алканы).

n – Алканы являются основным компонентом твердого парафина. Количество УВ ряда метана в нефтях зависит от типа нефти и колеблется в пределах 20-60 %.

УВ – нафтеновые (насыщенные алициклические компоненты)  $C_nH_{2n}$ .  
Нафтеновые УВ делят на циклопентановые и циклогексановые производные.  
Нафтены могут содержать в молекуле несколько колец, в связи с чем подразделяются на моно -, би-, три- и т.д. циклические соединения.

УВ – ароматические (арены) – соединения, в которых присутствуют циклические полисопряженные системы. Содержание ароматических УВ находится в пределах 10- 30%, но встречаются нефти с содержанием до 50% ароматических УВ. В нефтях найдены арены, содержащие от 1 до 5-6 бензольных колец в молекуле.

Наряду с алкилароматическими УВ в нефтях присутствуют нафтеноароматические УВ, сочетающие в своей структуре нафтеновые и ароматические циклы, сконденсированные между собой.

Все нефти земного шара (с точки зрения их УВ состава ) условно делятся на следующие основные группы:

**А-1** – метановые нефти, наиболее распространенные (алканы 15-60%, циклоалканы 15-45%). Это парафинистые нефти палеозоя и мезозоя. К этому типу относятся также большинство газоконденсатов. В нефтях высокое содержание н-алканов. В разветвленных алканах заметно преобладают монометилзамещенные изомеры. Содержится значительное кол-во легких фракций.

**А-2** – близко к типу А-1, но содержит много нафтенов и меньше нормальных алканов (25-40% алканов, изоалканов 1-6%, циклических до 45%)

**Б-2** – нафтеновые нефти (циклоалканов 60-70%, ароматических 20-40%).

**Б-1** - ароматические нефти (ароматика 80%, циклоалканы 20%).

Легкие фракции нефти (до 200 С) содержат УВ С5 –С10, преимущественно метилзамещенные алканы и циклоалканы, отсутствуют С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub> – заместители.

## 1. Перегонка:

А) при атмосферном давлении (до 300°C). Определяют фракционный состав нефти:

Н.к. – 140°C – бензиновая фракция

140 – 180 °C – лигроиновая фракция

180 – 220°C (240°C) – керосиновая фракция

240 – 350°C – дизельная фракция (соляровый дистиллят)

более 350°C – мазут

Б) с водяным паром  $T$  больше 300°C (выделяется масляная фракция)

В) При пониженном давлении (200 – 490 °C) (1-5 мм.рт.ст)

Г) Азеотропная с растворителями (метанол, ацетон) – для выделения аренов из смесей с насыщенными УВ и для очистки аренов. Алкены, алкины и арены (в отличие от насыщенных УВ) являются донорами пи-электронов и способны к образованию пи-комплексов с молекулами электроноакцепторных растворителей типа метанол, ацетон.

**2. Ректификация** – метод разделения нефтей (нефтяных фракций и нефтепродуктов) на составляющие компоненты по  $T$  кипения. Сущность заключается в многократном обмене компонентами между жидкостью и паром на поверхности насадок. Разделительная способность ректификационных колонок характеризуется числом теоретических тарелок. Число тарелок 20000-30000. Позволяет выделить УВ в индивидуальном виде.

**3. Клатратообразование** - основано на различии размеров молекулы “гостя” и “хозяина”. Карбамид - “хозяин” (шестиугольная структура  $d=0,49$  нм), алкан - “гость” ( $d=0,42$  нм). Поэтому алканы свободно входят в ячейки карбамида, а ароматические УВ ( $d >0,49$  нм) – не входят. С повышением  $T$  кип нефтяной фракции эффективность клатратообразования снижается.

### **3. Экстракция.**

А) кислотная (экстрагент – серная кислота), ароматические УВ переходят в серную кислоту (сульфирование, сульфюокисление). Используется в основном для извлечения ароматических и непредельных УВ.

Б) селективная, ионогенными растворителями. Ионогенные растворители - вещества, диссоциирующие в воде на ионы: фенол, фурфурол. Используют смеси фенол+крезол

**5. Термодиффузия** - осуществляется при наличии температурного градиента, колонки состоят из 2-х цилиндров, один внутри другого с зазором 0,25-0,50 мм. В смеси возникает градиент концентраций. Отделяются циклоалканы от изоалканов.

**6. Комплексообразование.** В основном выделяются ароматические УВ. Особенно полициклические УВ дают комплексы (за счет взаимодействия пи-электронов ароматического ядра и свободных электронов комплексообразователя. Обычно комплексы выделяются вымораживанием.

**ЖАХ.** На силикагеле отделяют насыщенные УВ от ароматических, на окиси алюминия – делят ароматические УВ по числу циклов. Недостатки: нельзя разделить алканы, изо- и циклоалканы. Ароматические УВ элюируются вместе с сернистыми соединениями

## СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ

Серусодержащие соединения (СС) относятся к наиболее представительной группе гетероатомных компонентов нефти. Их содержание в нефтях различных месторождений находится в пределах от 0,01 до 10 % мас. Наибольшее количество СС содержится в нефтях, которые расположены на глубине 1,5-2,0 км., на больших глубинах залегают нефти с меньшим содержанием СС, так как протекают больше деструктивные процессы (высокие Т и Р). В связи с той огромной ролью, которую играет S и СС нефти подразделяют на следующие классы:

Малосернистые  $S \leq 0,60 \%$

Сернистые  $0,61 \% \leq S \leq 1,80 \%$

Высокосернистые  $1,81 \% \leq S \leq 3,50 \%$

Особо высокосернистые  $S \geq 3,50 \%$

СС в нефтях представлены следующими типами соединений: меркаптаны (R-S-H), сульфиды R-S-R', дисульфиды R-S-S-R', тиофены C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S, свободная сера S и сероводород H<sub>2</sub>S. Общее содержание серы в дистиллятах обычно увеличивается с повышением Т выкипания фракции.

Меркаптаны распределены по фракциям неравномерно: в низкокипящих фракциях нефтей содержится больше меркаптанов. Максимальное количество меркаптанов приходится на фракцию 120-200°C, где их содержание достигает 50-70% от общего количества СС. С возрастанием Т кипения фракций содержание меркаптанов резко уменьшается.

Содержание сульфидов повышается с возрастанием Т кип. фракций, причем наибольшую долю от суммы СС сульфиды составляют обычно во фракциях 200-250°C в молодых нефтях или в фракциях 120-200°C более древних нефтей. Значительная часть от общего количества сульфидов приходится на долю циклических сульфидов.

Дисульфидная сера обнаруживается в меньших количествах (до 0,005%) в фракциях 120-200°C. С повышением Т кипения среднее содержание дисульфидов во фракциях уменьшается.

Концентрация тиофенов в нефтяных дистиллятах возрастает с увеличением Т кипения фракции.

Элементарная сера S обнаружена в дистиллятах всех нефтей. Среднее содержание S элем. в дистиллятах уменьшается с увеличением возраста и глубины залегания нефтей. Сероводорода более всего в легких фракциях нефтей.

Содержание Sобщ, Sсульф, Sмерк., Sтиофен. в нефтях из карбонатных отложений всегда больше, чем в терригенных отложениях

## **Методы выделения и концентрирования сернистых соединений**

Существующие методы выделения и концентрирования СС базируются на следующих принципах:

- различной растворимости отдельных групп или классов соединений в различных средах и растворителях (экстракция);
- образовании слабых лабильных химических связей (хроматография, образование донорно-акцепторных связей);
- химическом воздействии различных реагентов, в результате чего образуются новые химические соединения (окисление сульфидов в сульфоксиды и сульфоны)

### **1. Экстракция**

Это простой производительный метод, позволяющий регенерировать растворители, но выделение СС из нефтей при этом является сложной задачей.

Существует кислотная, щелочная и экстракция неионогенными растворителями. При кислотной экстракции сульфидов образуются сульфониевые соли. Например, при экстракции серной кислотой сульфиды нацело извлекаются из легкой и средней фракций. Метод не применим к тяжелым фракциям, т.к. вызывает осмоление.

При помощи щелочной экстракции из нефтей и фракций выделяют меркаптаны. Для высококипящих фракций более эффективно использовать спиртовые растворы щелочи.

Экстракция в настоящее время не получает широкого распространения из-за низкой степени концентрирования и невысокой селективности для выделения СС (в концентратах присутствуют N- и O-соединения). В промышленности чаще используется в процессах деароматизации и очистки нефтепродуктов.

## 2. Комплексообразование

Метод комплексообразования основан на донорно-акцепторном взаимодействии, является селективным методом выделения СС. Сернистые соединения являются донорами электронов. В качестве комплексообразователей использовали хлорид, нитрат, ацетат ртути, хлориды олова, титана, никеля, палладия. Наиболее селективным комплексообразователем для сульфидов является нитрат серебра. Хорошие результаты были получены при выделении меркаптанов путем комплексообразования с карбонилами железа. Применение комплексообразователей в водных растворах резко ограничивает использование метода для высокосмолистых нефтей и фракций, выкипающих более 300°C, вследствие высокой гидрофобности молекул СС высокой молекулярной массы.

## 3. Жидкостно-адсорбционная хроматография ЖАХ

Существенную роль в химии СС играет хроматографическое разделение; ЖАХ реализуется в 2-х видах: а) ТСХ и б) колоночной хроматографии.

При разделении нефти и нефтяных фракций на SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> элюирование ведут различными растворителями увеличивающейся полярности. При этом на SiO<sub>2</sub> выделяется САК, т.к. немодифицированный силикагель не чувствует полярности ГАС (в частности СС) и ароматических соединений нефти. Метод позволяет отделить СС от менее полярных парафино-нафтеновых УВ.

### 3.а. Жидкостно-адсорбционная хроматография комплексов (ЖАХК)

ЖАХК СС и соединений ароматического характера основана на более высокой склонности к адсорбции на сорбентах комплексов по сравнению с адсорбируемостью свободных соединений. В последнее время наиболее эффективным проявил себя метод выделения с использованием жидкостной адсорбционной хроматографии комплексов. Поскольку большая часть ССН образует комплексы, растворимые в углеводородной среде, то для их выделения была использована хроматография на полярном адсорбенте (силикагеле). По эффективности выделения хлориды металлов располагаются в ряд:



Комплексы образуются за счет наличия неподеленных электронов на атоме S и пи-электронов системы ароматических ядер. Установлено, что использование в качестве комплексообразователя  $\text{SnCl}_4$  СС выделяются независимо от верхнего предела выкипания фракции.  $\text{SnCl}_4$  как наиболее эффективный комплексообразователь среди изученных хлоридов металлов используется также для модифицирования силикагеля. Помимо  $\text{SnCl}_4$  можно использовать для модификации  $\text{PdCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ . Соли металлов взаимодействуют с ОН-группами на поверхности силикагеля, при этом появляются сильные электроноакцепторные центры, связанные с атомами Sn, Pd, Ti.

### 3.6. Методы, связанные с химической модификацией молекул СС

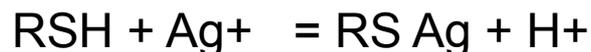
Основная цель – в получении соединений, резко отличающихся от других компонентов нефти по адсорбционной активности и полярности. СС превращают путем окисления в сульфоксиды и сульфоны. При этом ароматические соединения не окисляются.

#### Методы группового анализа сернистых соединений

1. Определение содержания  $S_{общ}$  общей серы (элементный анализ серы). Метод Шенигера - основан на сжигании в присутствии катализатора (Pt) пробы в колбе, наполненной кислородом, с последующим поглощением двуокиси серы ( $SO_2$ ) раствором перекиси водорода (превращении  $SO_2$  в  $SO_4$ ) и титровании сульфата раствором азотнокислого бария в присутствии индикатора. Чувствительность метода 0,01 % мас. серы. Погрешность 0,03 - 0,3 % (1-10%).
2. Определение серы сульфидной  $S_{сульф}$ . Потенциометрическое йодатометрическое титрование. Титрант –  $KJO_3$  в среде ледяной уксусной кислоты, электроды – Pt (измерительный) и электрод сравнения хлорсеребряный (каломельный). При этом происходит окисление сульфидов до сульфоксидов. Определяют изменение скачка потенциала на потенциометре. Строят кривую титрования.



3. Определение серы меркаптановой Sмерк. Потенциометрическое титрование раствором  $\text{AgNO}_3$ ; электроды – сульфидсеребряный (измерительный) и стеклянный (электрод сравнения). Происходит изменение скачка потенциала, строят кривую титрования.



4. Определение серы тиофеновой Стиоф. Тиофеновая сера является достаточно нейтральной, определить титрованием невозможно. Ведут по разности:

$$\text{Стиоф} = \text{Sобщ} - \text{Ссульф}.$$

если присутствует меркаптановая S, то по разности:

$$\text{Стиоф.} = \text{Sобщ} - (\text{Ссульф} + \text{Sмерк.})$$

## **ИК-спектроскопия**

В ИК-спектрах меркаптанов можно идентифицировать полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связи S-H при  $2600\text{ см}^{-1}$ . Т.к. связи S-S, S-C в ИК-спектроскопии не имеют характерных полос, то сульфиды и дисульфиды идентифицировать нельзя. Чтобы доказать их наличие, необходимо провести окисление, образующиеся сульфоксиды имеют полосу поглощения около  $1050\text{ см}^{-1}$ , а сульфоны в области  $1120\text{-}1160$ ,  $1300\text{-}1350\text{ см}^{-1}$

Для тиофенов существует малоинтенсивная полоса в области  $720\text{ см}^{-1}$ , которая подтверждает их присутствие.

## **Электронная спектроскопия**

Сульфиды поглощают в области  $210\text{-}219\text{ нм}$ , дисульфиды –  $250\text{ нм}$ .

Для тиофенов характерна полоса поглощения в области  $234\text{ нм}$ , но здесь мешают ароматические соединения, которые имеют полосы поглощения в этой области.