

Abşeron yatağı əmtə neftinin turşu xassəli oksigenli birləşmələrinin tədqiqi

B.Ə. Hüseynova, k.e.d.,
B.M. Əliyev, f.-r.e.n.,
E.A. Bexmetova,
A.F. Şahverdiyeva
 Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

e-mail: lab.21@mail.ru

Açar sözlər: neft, turşu, fenol, turşu ədədi, mürəkkəb efir, proton maqnit rezonans spektroskopiyası, aromatiklik dərəcəsi, izoparafın indeksi, terminal qruplar, naften quruluşlar.

Исследование кислородных соединений кислого характера сортовой нефти месторождения Абшерон

Б.А. Гусейнова, д.х.н., Б.М. Алиев, к.ф.-м.н.,
Э.А. Бехметова, А.Ф. Шахвердиева
 Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: нефть, кислота, фенол, кислотное число, сложный эфир, протонная магнитно-резонансная спектроскопия, степень ароматичности, изопарафинный индекс, терминальные группы, нафтеноструктуры.

Приведены результаты изучения структурно-группового состава кислот и фенолов сортовой нефти месторождения Абшерон. Изученная нефть – тяжелая, малопарафинистая и смолистая, богатая кислыми кислородсодержащими соединениями. Кислоты и фенолы, выделенные из нефти с их дифференциацией на свободные и связанные (в виде сложных эфиров) формы.

Свободные кислоты, фенолы выделяли из нефти щелочной экстракцией. Связанные их формы выделяли после омыления освободившихся от свободных образцов нефти.

Для изучения структурно-группового состава кислот и фенолов использовали метод ПМР-спектроскопии. Полученные результаты показали, что свободные кислоты, также как связанные фенолы, характеризуются более парафинистыми структурами. Свободные фенолы, подобно связанным кислотам, состоят из аромато-нафтеноструктур.

Investigation of acidic nature oxygen compounds of commercial oil from Absheron field

B.A. Huseynova, Dr. in Ch. Sc.,
B.M. Aliyev, Cand. in Phy.-Math. Sc.,
E.A. Bekhmetova, A.F. Shahverdiyeva
 Institute of Petrochemical Processes

Keywords: oil, acid, phenol, acid index, ester, proton magnetic-resonance-spectroscopy, aromaticity degree, isoparaffin index, terminal groups, naphthenic structures.

The paper deals with the research results of the structural-group content of acids and phenols of Absheron field commercial oil. Studied oil is heavy, less paraffinic and tarry, rich with acidic oxygen containing compounds as well. Acids and phenols isolated from the oil sample via extraction method with differentiation into free and bound (as esters) forms, their structure and composition have been studied by proton magnetic-resonance spectroscopy.

Free acids and phenols have been isolated from the oil via alkaline extraction. Their associated forms were isolated after saponification of the oil released from free oil samples.

For the investigation of structural-group composition of the acids and phenols, PMR-spectroscopy method has been used. Obtained results justified that free acids, as well as associated phenols are characterized with more paraffinic structures. Similar to associated acids, free phenols consist of aromatic-naphthenic structures.

Neftin tərkibində turşu xassəli oksigenli birləşmələr – turşu və fenollar sərbəst və bağlı formada (mürəkkəb efirlər şəklində) olur. Onların miqdarı neftin yerləşmə dərinliyi və fiziki-kimyəvi xassələridən asılıdır. Neft turşuları xüsusən çoxqatranlı, azparafinli, kütləsinə görə ağır və az dərinliklərdən (2000 m-dək) çıxarılan neftlərdə daha çoxdur (3 %-ə kimi). Onlar tərkibinə görə mürəkkəb, radikalları alifatik, naften, aromatik və kondensləşmiş alifatik zəncirli halqalardan ibarət olur [1–5].

Neftin tərkibində olan efir əlaqəli asfalt-qatran komponentləri davamsızlıq nəticəsində parçalanaraq asfaltogen turşuları əmələ gətirir. Bu turşular quruluşuna görə parafin-naften, naften-aromatik və poli-aromatik tipli olmaqla, molekulunda heteroatomlu fragmentlər saxlayır.

Turşu oksigenli birləşmələrin tərkibində miqdarına görə turşulardan sonra ikinci yerdə duran fenolların çoxu xam neftdə bağlı formada əsas xassəli azotlu birləşmələrlə əlaqəli şəkildə olub, neftin distilləsi zamanı temperaturun təsirindən turşu-əsasli əlaqələrinin qırılması ilə ayrılaraq sərbəst fenollar halına keçir.

Neft turşuları iqtisadiyyatda istifadə olunan texniki əhəmiyyətli maddələrin (boya maddəsi, emulqator, deemulqator, aşqarlar, plastifikator, metal ekstragenti, herbisid, antioksidant, stimulyator və s.) alınmasında qiymətli ilkin xammal kimi istifadə olunmaqla yanaşı bəzi xoşagəlməz təsirlərə də malikdir. Onlar neftin emalı zamanı avadanlığı korroziyaya uğratmaqla qəzalara səbəb olur, tullantı çirkab sularında neft turşularının qatılığı 2.5–5.0 mq/l dən artıq olduqda və belə sular su hövzələrinə atıldıqda suda yaşayan canlıların məhvinə gətirib çıxara bilir, neftdən

Cədvəl 1

Türşü ədədi, mq KOH/q	Miqdarı, % kütlə						
	Türşü oksigenli birləşmələr	Karbon turşuları			Fenollar		
		sərbəst	mürəkkəb efir şəklində	cəmi	sərbəst	mürəkkəb efir şəklində	cəmi
1.90	1.4295	0.094	0.084	0.178	0.053	1.1985	1.2515

Cədvəl 2

Nümunənin adı	Hidrogen atomlarının müxtəlif qruplar üzrə paylanması, %					Aromatiklik dərəcəsi f_a	İzoparafın indeksi I
	H_A	H_a	H_{naft}	H_{paraf}	H_f		
Sərbəst turşular	3.0	7.6	21.8	34.0	27.9	3.0	0.55
Sərbəst fenollar	3.2	10.5	22.5	35.3	24.8	3.0	0.47
Bağlı turşular	5.3	15.8	23.7	27.6	22.7	2.9	0.55
Bağlı fenollar	2.3	4.6	19.3	39.4	27.0	5.4	0.46

Qeyd: burada H_A , H_a , H_{naft} , H_{paraf} , H_f – aromatik halqalarda, aromatik halqaların α -vəziyyətindəki radikalarda, naften halqalarda, parafin zəncirlərində və halqalara nəzərən γ -vəziyyətdə yerləşən hidrogen atomlarının payı.

alınan əmtəə məhsullarının keyfiyyətini aşağı salır.

Odur ki, turşu xarakterli birləşmələrin neft və neft məhsullarında miqdarı, quruluşu, eləcə də tərkibinin öyrənilməsi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir [1–6].

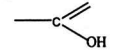
Xəzərin Azərbaycan sektorunun perspektivli sayılan Abşeron, Azəri-Çıraq-Günəşli və Şahdəniz yataqları oxşardır. Bu neft ağır, qatranlı, azparafinli olduğundan onun turşu ədədi – 1.90 mq KOH/q, turşu oksigenli birləşmələrinin miqdarı – 1.4295 % təşkil edir [4].

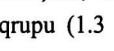
Metodik hissə

Neft nümunəsində turşu və fenollar sərbəst və bağlı formalara ayrılmaqla diferensiasiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir [1, 5, 7]. Belə ki, əvvəlcə sərbəst turşu və fenollar neftdən soyuq sabunlaşma üsulu ilə 5 % NaHCO₃, 10 % KOH [4, 7] məhlulları ilə qələvi metal duzlarına çevrilir, sabunlaşmayanlardan təmizlənir, sonra mineral turşu vasitəsilə müvafiq turşu və fenollara çevrilir. Həmin neft nümunəsindən isti sabunlaşma üsulu ilə bağlı formada olan (mürəkkəb efirlər şəklində) turşu və fenollar efir şəklindən K-duzlarına, K-duzları isə bağlı turşu və fenollara çevrilir. Beləliklə, ümumilikdə neftdən 1.4295 % turşu oksigenli birləşmələr ayrılır. Bunun da 0.094 %-i sərbəst turşular, 0.053 %-i sərbəst fenollar, 0.084 %-i bağlı turşular, 1.1985 %-i bağlı fenollardır (cədvəl 1).

Müəyyən edilmişdir ki, mürəkkəb efirlər şəklində olan bağlı turşu və fenollar 1.2825 % kütlə olmaqla sərbəst şəkildə (0.147 % kütlə) olanlardan doqquz dəfə çoxdur.

Neftdən ayrılmış sərbəst və bağlı turşuların, fenolların qrup-quruluş tərkibini öyrənmək məqsədilə proton maqnit rezonans (PMR) spektrləri “Bruker” firmasının istehsalı olan 300.18 MHz tezlikli Furye spektrometrində çəkilmişdir. Qruplara məxsus protonların payı rezonans udma zolaqlarının inteqrallarına əsasən hesablanmışdır (cədvəl 2) [8–10].

Burada neftin tərkibində sərbəst turşuların orta molekulunda parafin quruluşları terminal –CH₃ qrupları (H_f) və  qrupu mürəkkəb efirlərin sabunlaşması ilə alınan bağ-

lı turşulara nisbətən (0.7 fərqlə) çoxdur. Bağlı turşularda aromatik halqalar, onların α -vəziyyətindəki radikalarda, naften quruluşları və aromatiklik dərəcəsi sərbəst turşulardakından, sərbəst fenollarda isə bağlı fenollardakından çoxdur. Bağlı fenollarda parafin quruluşları, terminal –CH₃ qrupları,  qrupu (1.3 fərqlə)

sərbəst fenollara nisbətən çoxdur. İzoparafın indeksi sərbəst və bağlı turşu, fenollarda demək olar ki, eyni miqdardadır.

Beləliklə, alınan nəticələrdən müəyyən edilir ki, Abşeron əmtəə neftinin turşu oksigenli birləşmələri 6.6 % sərbəst turşu, 3.7 % sərbəst fenol

və 5.9 % mürəkkəb efir şəklində olan bağlı turşu, 83.8 % bağlı fenollardan təşkil olunub. Sərbəst turşular bağlı fenollar kimi ən çox parafin

quruluşları ilə xarakterizə olunursa, sərbəst fenollar bağlı turşular kimi ən çox aromatik-nafeten halqalarından təşkil olunub.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. – Новосибирск: Наука, 1983, 273 с.
2. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А. Азербайджанские нефти новых месторождений и их гетероатомные соединения. – Баку: Элм, 2009, 324 с.
3. Гусейнова В.А. Acid oxygen compounds of Azerbaijan oils // Processes of Petrochemistry and oil refining, 2004, № 1(16), pp.26–30.
4. Hüseyunova B.Ə. Azərbaycan neftlərinin heteroatomlu birləşmələri // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2006, № 11, s. 29–35.
5. Савиных Ю.В., Немеринская З.И., Стахина Л.Д., Сироткина Е.Е. Функциональный состав кислородсодержащих соединений нефти. – Томск: Институт химии нефти СО АН СССР, 1986, с. 36.
6. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Гасанова Г.М., Бехметова Э.А. Исследование гетероатомных соединений глубоководной нефти месторождения Гюнешли // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, № 6, с. 27–29.
7. Hüseyunova B.Ə., Səmədova F.İ., Əliyev V.M., Bəxmetova E.A., Qafarova N.F. Müalicəvi Naftalan neftinin heteroatomlu birləşmələri // Azərbaycan neft təsərrüfatı, 2017, № 10, s. 51–55.
8. Коровенков В.А., Талдай И.В., Вячеславов А.В. Идентификация гетероатомных соединений в промышленной смеси западно-сибирских нефтей методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии // Нефтехимия, 2010, т. 50, № 2, с. 107–113.
9. Аюрова А.М., Герасимова Н.Н. Гетероатомные соединения высокопарафинистой нефти / Материалы VIII Международной конференции “Химия нефти и газа”, г. Томск, 24–28 сентября 2012, с. 91–94.
10. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового состава анализа компонентов нефти // Нефтехимия, 1984, т. 24, № 4, с. 460–468.