

Şirvan yatağı neftinin azotlu birləşmələri

B.Ə. Hüseynova, k.e.d.,

F.İ. Səmədova, t.e.d.,

B.M. Əliyev, f.-r.e.n.

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

e-mail: lab.21@mail.ru

Açar sözlər: Şirvan yatağı nefti, azotlu birləşmələr, PMR spektroskopiyası, mürəkkəb quruluşlu qatran birləşmələri, ekstraksiya, desorbsiya üsulu.

Азотсодержащие соединения нефти месторождения Ширван

B.A. Гусейнова, д.х.н., F.И. Самедова, д.т.н., B.M. Алиев, к.ф.-м.н. Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: нефти месторождения Ширван, азотистые соединения основного характера, бензольный, гексановый экстракт, протонно-магнитный резонанс.

Приведены результаты изучения структурно-группового состава азотистых соединений основного характера нефти месторождения Ширван.

Из нефти месторождения Ширван выделен концентрат азотистых соединений основного характера 25 %-ым раствором серной кислоты в 70 %-ой уксусной кислоте. Полученный концентрат подвергли хроматографической очистке и разделению на узкие фракции на активном силикагеле, используя в качестве элюентов с различной полярностью: гексан, бензол, спиртобензол (1:1).

При этом 70 % азотистых оснований были десорбированы гексаном, 6.0 % - бензолом, 21.5 % - спиртобензолом. Спиртобензольная фракция состояла в основном из соединений, содержащих в молекулах кроме азота другие гетероатомы O и S, т. е. из более сложных асфальто-смолистых веществ.

Структурно-групповой состав гексановой и бензольной фракции азотистых оснований изучен методом протонно-магнитного резонанса.

Полученные результаты показали, что азотистые основания гексанового экстракта обогащены парафиновыми радикалами - заместителями ($H_{\text{парафин}} = 54.4$) и состоят из смеси алкиланилинов, алкилхинолинов, алкилакридинов. В бензольном экстракте доминируют более конденсированные азотсодержащие ареновые структуры $H_A = 8.0$, $H_\alpha = 12.3$ с изопарафиновыми заместителями - радикалами.

Nitrogen containing oil compounds of Shirvan field

B.A. Huseinova, Dr. in Ch. Sc., F.I. Samedova, Dr. in Tech. Sc., B.M. Aliev, Cand. in Phy.-Math. Sc. Institute of Petrochemical Processes

Keywords: Shirvan field oil, nitrogen compounds of basic character, benzene, hexane extract, proton-magnetic resonance.

The paper presents the results of studying structural-group composition of basic character nitrogen compounds of Shirvan field oil.

From Shirvan field's oil is separated the concentrate of basic character nitrogen compounds with 25 % solvent of sulphuric acid in 70 % of vinegar acid as well. Obtained concentrate was underwent the chromatographic purification and division of narrow fractions on the active silica gel using as an eluent of various polarity: hexane, benzene, alcohol-benzene (1:1).

Herewith, 70 % of nitrogen base were desorbed with hexane, 6.0 % - with benzene and 21.5 % - with alcohol benzene. Alcohol benzene fraction consisted predominantly from compounds with other heteroatoms in their molecules apart from O and S, i.e. from more complicated asphaltene-resin substances.

Structural-group content of hexane and benzene fraction of nitrogen bases was studied via the proton-magnetic resonance method.

Obtained results justified that the nitrogen bases of hexane extracts were enriched with paraffin radicals - substituents ($H_{\text{paraffin}} = 54.4$) and consisted of the mixture of alkyl anilines, alkyl khinolines, alkyl acridines as well. In benzene extracts are dominant more condensed nitrogen containing arene structures $H_A = 8.0$, $H_\alpha = 12.3$ with isoparaffin substituent - radicals.

Neftin azotlu birləşmələri aromatik karbohidrogenlərin funksional törəmələridir, lakin arenlərdən fərqli olaraq onlar neftin yüksək temperaturda qaynayan fraksiyalarında cəmləşir və bununla əlaqədar qatran-asfalt maddələrinin 60–90 %-ni məhz bu birləşmələr təşkil edir. Həmin birləşmələr polyar komponentlərdir və asanlıqla neftin digər heteroatomlu birləşmələri ilə donor-akseptor qarşılıqlı təsir reaksiyalarına girərək yüksəkmolekullu birləşmələrə çevrilir. Bunlar da süxurlarda adsorbsiya olunaraq layların neftverimini çətinləşdirir, neft qalıqlarının katalitik emalı proseslərinə mane olur, yanacaq və sürtkü materiallarının keyfiyyətinə, istismar xassələrinə mənfi təsir göstərir.

Azotlu birləşmələr kanserojen maddələrdir, yanma zamanı əmələ gələn toksik maddələr ətraf mühiti zəhərləyir.

Digər tərəfdən, neftin azotlu birləşmələri bir çox herbisid, insektisid, rənglər, antioksidant və anti-korroziya örtüklərinin alınmasında ilkin və ya ara-

lıq birləşmə xammalı kimi istifadə olunur. Bundan başqa onlar neft mühitinin əsas xassələrinin yeganə daşıyıcısı hesab olunur. Birləşmələrin quruluş və xassələrini ətraflı öyrənməklə, onların qeyd edilən proseslərdə rolunu qiymətləndirmək olar.

Əvvəlki tədqiqatlarımızda Darvin küpəsi, Günəşli dəniz yataqları və Naftalan müalicə neftinin fraksiyalarından azotlu birləşmələr ayrılaraq, kimyəvi tərkibi spektral metod, kütlə spektroskopiyası və PMR üsulları ilə öyrənilmişdir [1, 2].

Şirvan nefti parafinli (3.5 %), az qatranlı (10.52 %), az kükürlü, sıxlığına görə (897 kq/m³) orta ağırdır.

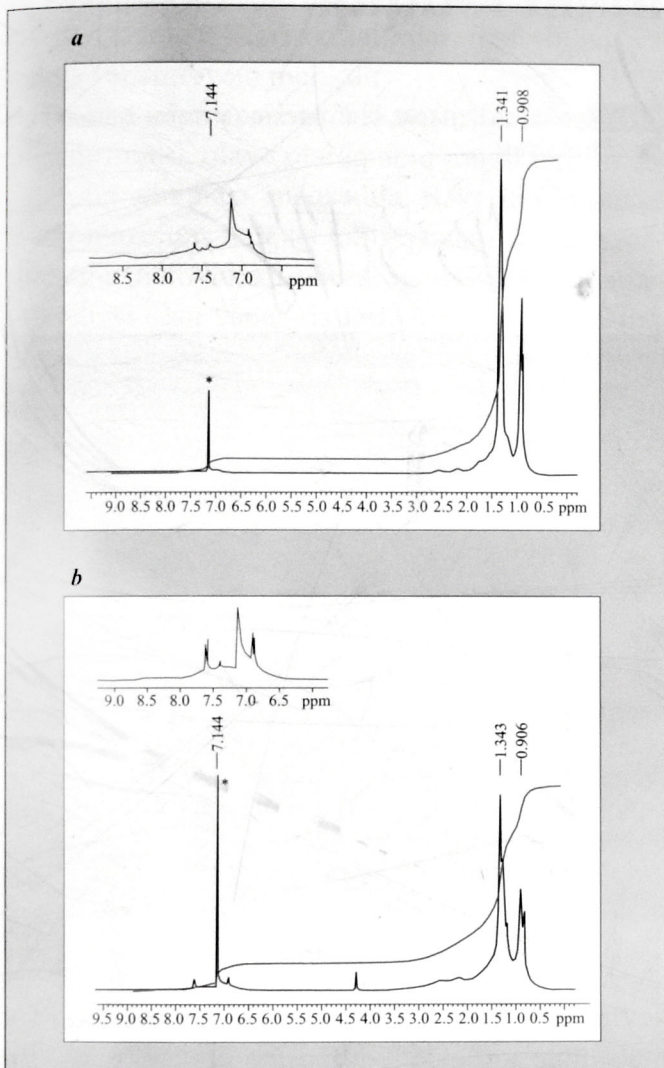
Element analizinə əsasən, neftdə C – 85.32, H – 12.19, N – 0.157 %, $N_{\text{asasi}} = 0.043$ % təşkil edir.

Şirvan yatağı neftindən məlum üsul üzrə azotlu birləşmələr ekstraksiya olunub [3]. Ekstragent kimi 25% H₂SO₄ + 60% CH₃COOH + 15% H₂O qarışığı götürülüb və 50 q neftdən 0.9479 q əsasi xassəli azotlu birləşmələr ayrılıb. Alınmış konsentratda $N_{\text{um}} = 0.473$ %,

Hidrogenin müxtəlif strukturlar üzrə paylanması

Azotlu birləşmələr	H_b					Aromatiklik dərəcəsi f_a	İzoparafin indeksi I_i
	H_A	H_α	$H_{naft.}$	$H_{paraf.}$	H_γ		
Heksan ekstraktı	2.7	5.4	10.3	54.4	27.2	0.14	0.33
Benzol ekstraktı	8.0	12.3	12.3	41.7	25.8	0.31	0.41

Qeyd: H_A – aromatik halqalarda əvəzlənməmiş hidrogen atomları; H_α – aromatik halqalarda α -vəziyyətdə yerləşən CH , CH_2 , CH_3 qruplarındakı hidrogen atomları; $H_{naft.}$, $H_{paraf.}$ – naftən və parafin strukturlarındakı hidrogen atomları; H_γ – terminal metil qrupları.



Şirvan neftindən ayrılmış azotlu birləşmələrin heksan (a) və benzol (b) ekstraktlarının PMR spektri

$N_{\text{əsas}} = 0.13\%$, $S = 1.317\%$ müəyyən edilmişdir.

Ayrılmış azotlu birləşmələrin konsentrasiyası, tərkibinin sadələşdirilməsi və qatran birləşmələrindən təmizlənməsi məqsədilə xromatoqrafiya üsulu ilə

aktiv adsorbent – silikagel üzərində, həlledicilər: heksan, benzol və spirt-benzol qarışığı vasitəsilə dar fraksiyalara ayrılıb. Azotlu birləşmələrin 70 %-i heksanla, 6.01 %-i benzolla, 21.52 %-i spirt-benzol qarışığı vasitəsilə desorbsiya olunub. Müəyyən edilib ki, ən çox alkil əvəzedici radikallara malik və naftən halqaları ilə hibrid formasında bitişik olan azotlu birləşmələr heksanla, təmiz aromatik (piridin, xinolin, akridin və s.) quruluşlu azotlu birləşmələr benzolla, daha mürəkkəb qarışıq quruluşlu, molekulunda digər heteroatom (kükürd və ya oksigen) saxlayan aromatik halqalarla bitişik azotlu birləşmələr – qatran və spirt-benzol qarışığı ilə desorbsiya olunub.

Ayrılmış azotlu birləşmələrin heksan və benzol ekstraktlarının komponent tərkibi PMR spektroskopiyası üsulu ilə öyrənilmişdir [4] (cədvəl, şəkil).

Cədvəldən görüldüyü kimi, heksan ekstraktında parafin strukturlarında β -vəziyyətdə yerləşən hidrogen atomlarının sayı orta molekulda bütün hidrogen atomlarının yarısından çoxunu (54.4 %) təşkil edir; bundan on dəfə az aromatik halqalara nəzərən α -vəziyyətdə yerləşən $-CH$, CH_2 , CH_3 qruplarında olan hidrogen atomlarının payına düşür. Bu da ayrılmış heksan ekstraktında alkilanilin, alkilpiridin, alkilxinolinlərin və s. olmasını göstərir.

Ümumi hidrogen atomlarının sayının $1/4$ -nin benzol ekstraktında terminal metil qruplarının payına düşməsi $H_\gamma = 25.8$, azotlu birləşmələrin orta molekulunda alifatik əvəzedicilərin şaxələnməsi halda olmasını göstərir, izoparafin indeksi $I_i = 0.41$.

Beləliklə, Şirvan neftindən ayrılmış azotlu birləşmələrin kimyəvi tərkibinin öyrənilməsindən alınan nəticələr digər Azərbaycan neftlərində (Darvin küpəsi, Naftalan, Günəşli) olduğu kimi alkil əvəzedici radikalları ilə əhatə olunmasını göstərir.

Список литературы

1. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А. Азербайджанские нефти новых месторождений и их гетероатомные соединения. – Баку: Элм, 2009, 324 с.
2. Юсифзаде Х.Б. Современное состояние нефтегазовой промышленности Азербайджана // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2016, № 1, с. 3-9.
3. Бейко О.А., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. Совершенствование методов анализа нефтей // Сб. тр. АН СССР Сибирское отделение, Томск, Институт неорганической химии, 1983, с. 92-99.
4. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия, 1984, т. 24, № 4, с. 450-459.

References

1. Samedova F.I., Guseynova B.A. Azerbaidzhanskie nefiti novykh mestorozhdeniy i ikh geteroatomnye soedineniya. – Baku: Elm, 2009, 324 s.
2. Yusifzade Kh.B. Sovremennoe sostoyanie neftegazovoi promyshlennosti Azerbaidzhana // Azerbaidzhanskoe neftanoe khozaystvo, 2016, No 1, s. 3-9.
3. Beiko O.A., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A. Sovershenstvovanie metodov analiza neftei // Sb. tr. AN SSSR Sibirskoe otdelenie, Tomsk, Institut neorganicheskoy khimii, 1983, s. 92-99.
4. Kam'yanov V.F., Bol'shakov G.F. Opredelenie strukturnykh parametrov pri strukturno-gruppovom analize komponentov nefti // Neftekhimia, 1984, t. 24, No 4, s. 450-459.