

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Баламирзоев Назим Лидинович  
Должность: И.о. ректора  
Дата подписания: 18.12.2023 13:45:31  
Уникальный идентификатор:  
2a04bb882d7edb7f479cb266eb4aaadebeea849

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**КАФЕДРА ХИМИИ**

# **Химия нефти и газа**

**Курс лекций для бакалавров направлений  
18.03.01 «Химическая технология» и  
21.03.01 «Нефтегазовое дело»**

**Махачкала 2022**

## УДК 665.6 (075.8)

Химия нефти и газа. Курс лекций для бакалавров направлений 18.03.01 «Химическая технология» и 21.03.01 «Нефтегазовое дело» - Махачкала: ИПЦ ДГТУ, 2022– 139с.

Курс лекций рассчитан на изучение дисциплины «Химия нефти и газа» в течение семестра (34 часа). В рамках курса рассматриваются физико-химические свойства нефтей, их классификация, свойства и реакции основных классов соединений, входящих в состав нефти и газа, излагаются основные гипотезы неорганического и органического происхождения нефти.

Курс лекций предназначен для подготовки бакалавров в области переработки природных энергоносителей.

Составители: Гаджимурадова Р.М., к.х.н., доцент  
Азимова Ф.Ш., к.т.н., доцент  
Рамазанова П.А., к.х.н., доцент кафедры  
физической и органической химии ДГУ

Рецензенты: Султанов Ю.М., д.х.н., доцент кафедры химии ДГТУ  
Абдуллаев М.Ш., к.х.н., ведущий научный сотрудник  
лаборатории физико-химических исследований  
ИГ ДФИЦ РАН

Печатается по решению Ученого совета ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный технический университет» от \_\_\_\_\_ 2022г.

## СОДЕРЖАНИЕ

с.

Введение

Лекция 1 Современные представления о происхождении нефти и газа

Лекция 2 Роль нефти и газа в жизни человека

Лекция 3 Классификация нефтей

Лекция 4-5 Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов

Лекция 6 Химическая природа и состав нефти и газа. Алканы

Лекция 7 Циклоалканы

Лекция 8 Ароматические углеводороды и углеводороды смешанного строения

Лекция 9 Непредельные углеводороды

Лекция 10 Гетероатомные соединения нефти

Лекция 11 Смолисто-асфальтеновые вещества и минеральные компоненты нефти

Лекция 12 Фракционный состав нефти

Лекция 13 Классификация нефтей по углеводородному составу на основе первичной переработки нефти

Лекция 14 Химические процессы переработки нефти

Лекция 15 Физико-химические методы исследования состава нефти и газа

Лекция 16 Нефтяные эмульсии и способы их разрушения

Лекция 17 Переработка нефтяных газов

Литература

## Введение

Уже второе столетие нефть играет решающую роль в снабжении человечества энергией. Энергетические ресурсы играют ведущую роль не только в современной экономике, но и в политике. Ведь энергоресурсы, нефть и газ, всегда были одним из сильнейших аргументов в политической борьбе.

Основными источниками энергии для человечества в ближайшей перспективе останутся нефть и газ. Кроме того, нефть является ценнейшим сырьем для нефтехимического синтеза. На долю нефтехимии приходится свыше четверти всей химической продукции мира. Современную жизнь невозможно представить себе без использования продукции переработки нефти и нефтехимии: бензинов для автомобилей и авиации, реактивных, ракетных и дизельных топлив, смазочных масел, моющих средств, полимерных материалов, пластических масс, синтетических волокон, каучуков, лекарств, красок и многих других материалов и изделий. Без продуктов переработки нефти, а также без продуктов нефтехимии остановятся все машины, автомобили, троллейбусы, метро, самолеты и вертолеты не смогут взлететь, прекратится подача в квартиры холодной и горячей воды, прекратится подача электроэнергии, погаснут экраны телевизоров и компьютеров, в квартирах воцарится холод, исчезнут мыло, моющие средства и многие виды косметики, тканей, материалов, мобильные телефоны и обувь.

Россия – одна из основных нефтедобывающих стран мира, обладающая огромными запасами нефти и природного газа, и нефтяная отрасль в энергетическом секторе экономики занимает ведущее место.

Превращение отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в наукоемкую отрасль экономики 21 века трудно представить себе без дипломированных специалистов – технологов, владеющих современными представлениями о природе нефтяного сырья, новейшими мировыми достижениями в области теории и практики технологии переработки нефти и газа. Изучение физико-химических свойств нефтей, их классификация, свойства и реакции основных классов и соединений, входящих в состав нефти и газа, является актуальным и практики необходимым для будущих специалистов в области переработки природных энергоносителей.

## Лекция № 1. Современные представления о происхождении нефти и газа

Вопрос о происхождении нефти с давних пор и по настоящее время является предметом исследования ученых. До сих пор не утихают споры по этому поводу.

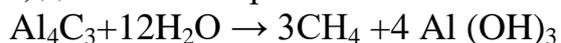
Был выдвинут ряд гипотез, объяснявших происхождение нефти, однако многие из них не были подтверждены ни научными фактами, ни расчетами, ни экспериментами.

Существуют две основные гипотезы о происхождении нефти: гипотезы неорганического и гипотезы органического происхождения нефти.

Из неорганических гипотез наибольшее распространение получила гипотеза Д.И. Менделеева (1879г.).

Выдвигая эту гипотезу, Менделеев опирался на работы французских химиков (в частности, Бертелло) по синтезу карбидов металлов и изучению их свойств. Известно, что карбиды металлов реагируют с водой с образованием углеводородов.

Он рассматривал образование нефти как результат геохимической реакции воды и диоксида углерода с карбидами тяжелых металлов при повышенной температуре, давлении и при каталитическом действии пород;



Менделеев обратил внимание на то, что нефть залегает часто недалеко от горных массивов, и объяснил это в свете своей гипотезы тем, что вблизи горных хребтов в земной коре могут существовать трещины, по которым вода проникает на глубину. В настоящее время существуют очень серьезные возражения против этой гипотезы:

1. Нефтеподобная жидкость, получаемая в лабораторных условиях по карбидному синтезу, принципиально отличается по качеству от природной нефти.
2. На глубине в 40-50 км вследствие пластичности горных пород не может быть трещин, по которым вода могла бы проникнуть в недра.
3. Нефть встречается не только в складчатых областях Земли; гораздо чаще встречаются платформенные месторождения.
4. Непонятно, каким образом вода могла попадать из области низких давлений (на поверхности) в области высоких давлений в недрах.
5. Гипотеза Менделеева не может объяснить оптическую активность нефти и наличие в нефти «биологических меток».

К сожалению, эта гипотеза не объясняла причин многообразия состава нефтей, а также того, что нефть обнаруживают в осадочных породах, содержащих остатки живых организмов.

Помимо гипотезы Менделеева были выдвинуты и другие гипотезы неорганического происхождения нефти – космическая, вулканическая,

магматическая, плазменная и др.

Согласно *космической гипотезе*, выдвинутой в 1892 г. В.Д. Соколовым, нефть является продуктом превращения углеводородов (УВ), образовавшихся из рассеянных неорганических компонентов в космическом пространстве и попавших в состав земного вещества вместе с другими формами космической материи на стадии формирования Земли. Возможными аргументами в пользу космического прошлого нефти могут быть данные астрофизики о наличии углеводородсодержащих радикалов на звездах. А исследования метеоритов, т.е. обломков тел, находящихся на границе планет земной группы с зоной планет-гигантов, показали присутствие в них органических соединений: углеводородов, аминокислот, гетероциклических соединений. В хвостах комет также замечено присутствие УВ газов и атомов углерода, а водород довольно широко распространен в космосе.

В 1960 г. Н.А. Кудрявцевым была сформулирована «магматическая» гипотеза происхождения нефти. Согласно этой гипотезе нефть образуется в магме в небольших количествах, а затем поднимается по трещинам и разломам, заполняя пористые песчаники.

В последнее время оживился интерес исследователей к абиогенной теории происхождения нефти. В 1990 г. академик И.И. Чеботенко предложил осадочно-неорганическую гипотезу происхождения нефти. Суть этой теории в следующем. Нефть – это продукт синтеза водорода и углерода в приповерхностных участках Земли. Нефтяные углеводороды формируются в верхних участках земной коры, где глубинный водород взаимодействует с образовавшимся из остатков растений углеродом. Эта теория объясняет многообразие состава нефти и нахождение ее в породах, содержащих остатки живых организмов.

В настоящее время большинство ученых в области геохимии и химии нефти являются сторонниками того, что нефть имеет биогенное происхождение, т. е. производная от растений и животных. Впервые гипотезу об органическом генезисе нефти предложил М.В. Ломоносов. А первая попытка экспериментального подтверждения была сделана крупным немецким химиком К. Энглером в 1888 г. Из рыбьего жира при температуре 420 °С и давлении 1 МПа он получил 60% масла, которое на 90% состояло из углеводородов парафинового ряда от C<sub>5</sub> и выше. В 1921 г. японский ученый Кобаяси получил искусственную нефть при перегонке рыбьего жира без давления, но в присутствии катализатора – гидросиликата алюминия. Было установлено, что природные алюмосиликаты (глины) являются катализатором в химических реакциях нефтеобразования.

В пользу органической гипотезы свидетельствует обнаружение ряда органических соединений, являющихся как бы «биогенными метками» от исходного материнского вещества. К таковым относятся: порфирины - структурные фрагменты хлорофилла и гемоглобина животных; изопреноидные углеводороды; холестеран - углеводород, структура которого соответствует структуре холестерина; гоманоиды, свойственные сине-

зеленым планктонным водорослям и др.

Изопреноидные УВ – разветвленные УВ, углеродный скелет которого соответствует структуре изопрена. Установлено, что такие УВ могли образоваться из фитола – непредельного спирта изопреноидной структуры, являющего составной частью хлорофилла. Порфирины являются производными гетероциклического соединения – пиррола. В виде комплексов с металлами они входят в состав гемина – красящего вещества крови – и в состав хлорофилла.

Важным для познания генезиса нефти являлось установление в конце XIX - начале XX вв. оптической активности нефти – свойства живого вещества.

В пользу органической теории говорит и то обстоятельство, что подавляющая часть залежей нефти сосредоточена в осадочных породах.

В последние годы у нас и за рубежом проводились комплексные исследования более детального химизма нефтеобразования в условиях, максимально моделирующих природный нефтесинтез (за исключением длительности опытов по причине отсутствия у исследователей времени продолжительностью в миллион лет). В результате установлены общие закономерности образования основных классов углеводородов нефти из отдельных групповых компонентов растений и животных организмов, а также продуктов их первичных превращений (химический аргумент).

Основоположником современной органической теории происхождения нефти является выдающийся русский ученый И.М. Губкин.

Исходным веществом при образовании нефти и газа Губкин считал сапропель, представляющий смесь органических остатков растительного и животного происхождения в смеси с минеральными отложениями.

Большие скопления органического вещества вместе с минеральными осадочными отложениями могли образоваться в результате массового отмирания планктона. Планктон – это совокупность организмов, населяющих водное пространство. Миллионы лет назад, когда климат на земле был значительно теплее, имелись весьма благоприятные условия для размножения планктона. Периодически, происходило, по-видимому, их массовое вымирание из-за недостатка кислорода и питательных веществ.

Взгляды Губкина на образование нефти лежат в основе современной органической теории с той лишь разницей, что в качестве исходного вещества теперь рассматриваются не только сапропелитовые, но и сапропелито-гумусовые вещества. Гумусовые вещества образуются в результате разложения органических остатков преимущественно высших (наземных) растений.

Нефтеобразование является сложным многостадийным биохимическим, термokatалитическим и геологическим процессом преобразования исходного органического материала в многокомпонентные непрерывные смеси углеводородов.

Основные этапы процесса нефтеобразования (по предложению академика А.А. Трофимука, который существенно дополнил и уточнил

основополагающие взгляды И.М. Губкина в свете новейших мировых достижений науки о нефти):

1. Осадконакопление. После отмирания остатки растительных и животных организмов выпадают на дно морских или озерных бассейнов и накапливаются в илах, рассеиваясь среди привнесенных или образуемых на месте минеральных осадков (сапрпель).

2. Биохимический. Накопленный на дне бассейнов глубиной в несколько метров органический осадок медленно преобразуется, уплотняется, частично обезвоживается за счет протекания биохимических процессов в условиях ограниченного доступа кислорода. Этот процесс сопровождается выделением углекислоты, воды, сероводорода, аммиака и метана. Осадок (кероген) одновременно пополняется углеводородами нефтяного ряда за счет биосинтеза их в телах бактерий.

3. Протокатагенез. Пласт органических осадков медленно со скоростью 50-300 м/млн лет опускается на глубину до 1,5-2 км. Пласт сверху покрывается слоем новых молодых осадков. По мере погружения в пласте медленно повышаются давление и температура (подъем температуры на 1°C примерно за 60 - 400 тыс. лет). Биохимические процессы вследствие гибели микроорганизмов полностью затухают.

4. Мезокатагенез или главная фаза нефтеобразования (ГФН). Осадок погружается на глубину 3-4 км, температура возрастает до 150°C. Органическое вещество подвергается активной термokatалитической деструкции с образованием значительного количества подвижных битуминозных веществ, которые содержат практически весь комплекс углеводородов нефтяного ряда и составляют основную массу микронепти.

Формирование нефтяного месторождения из рассеянной в нефтематеринской породе (глины, известняки) нефти происходит в результате ее миграции под действием больших пластовых давлений в вышележащие пористые породы (песчаники и др.)

5. Апокатагенез керогена или главная фаза газообразования (ГФГ). Пласт осадков опускается на глубину более 4,5 км, где температура достигает 180 - 250°C. С ростом глубины осадочных пород ниже ГФН нефть становится более легкой с преобладанием доли алканов, обогащается низкокипящими углеводородами. Залежи нефтей постепенно исчезают, замещаются сначала газоконденсатами, затем залежами природного газа, состоящего преимущественно из метана. На глубинах 7-8 км обнаруживается только газ.

Все месторождения можно разделить на:

- газовые, если в них содержится только газ, состоящий на 90% и выше из метана;
- газоконденсатные, из газа которых при снижении давления до

атмосферного выделяется жидкая УВ фаза – конденсат (смесь УВ – пентана и выше);

- нефтяные, содержащие главным образом нефть;
- нефтегазовые, если над нефтяным пластом имеется газовая шапка.

## **Лекция №2. Роль нефти и газа в жизни человека.**

Если первобытному человеку было достаточно 300г условного топлива в день (210 ккал), получаемых вместе с пищей, то сегодня в развитых странах на одного человека в год тратится до 13 т условного топлива. Расход энергии во всех её видах растёт, удваиваясь каждые 10 лет вследствие научно-технического прогресса.

Очевиден вывод: «Если люди будут лишаться энергетических ресурсов, их материальное благосостояние будет падать» (П.Л. Капица).

Различают возобновляемые и невозобновляемые источники энергии. К возобновляемым относятся Солнце, ветер, геотермальные источники, приливы и отливы, реки. Невозобновляемыми источниками энергии являются уголь, нефть и газ.

### **Виды энергии:**

#### *1) солнечная энергия*

В минуту Солнце посылает на Землю столько энергии, сколько за 1,5 года вырабатывают все электростанции нашей страны. Поэтому проблема освоения этой энергии давно волнует ученых. Пионером использования солнечной энергии считается Архимед, который с помощью зеркал сумел сжечь вражеский флот. В настоящее время в мире построено большое количество установок и гелиостанций, питающих различных энергопотребителей: отопительные системы зданий, системы связи, водообеспечения и т.д.

Однако солнечная энергия относится к рассеянным видам энергии: на 1 м<sup>2</sup> земной поверхности выпадает в среднем всего около 160 Вт солнечной радиации.

Для использования в практических целях её надо собирать с большой поверхности. Пока низок и к.п.д. фотоэлектрических преобразователей (не более 25 %). Кроме того смена дня ночью, а также нередко встречающаяся облачность резко снижают эффективность солнечных установок, делая получаемую энергию значительно более дорогой, чем при использовании традиционных методов.

Специалисты видят выход в создании космических солнечных электростанций (КЭС). Дело в том, что в космосе нет восходов и закатов Солнца, нет облаков, препятствующих прохождению лучей. Поэтому на единицу поверхности космической площадки поступает в 10 раз больше энергии, чем на такую же площадь земной поверхности. Уже разработаны проекты КЭС массой до 60.000 т с площадью солнечных батарей до 50 км<sup>2</sup>.

Поднятая над поверхностью Земли на 36.000 км такая станция будет иметь мощность 5 млн кВт, т.е. на 1 млн кВт больше, чем самая крупная в Европе Ленинградская АЭС. Станция, выведенная на стационарную орбиту «повиснет» над одной точкой земной поверхности. Передавать полученную энергию на Землю предполагается с помощью лазеров или сверхвысокочастотного излучения. Реализация данного проекта сдерживается тем, что добытая в космосе энергия окупит створевшее при запусках ракет топлива только через 30 лет безаварийной работы станции.

## 2) энергия ветра

Ветер – движение воздуха относительно поверхности Земли – имеет солнечное происхождение.

Как известно, в зависимости от цвета тела поглощают большую или меньшую часть солнечного излучения. Чем больше степень черноты, тем больше тело нагревается. Поскольку различные участки поверхности Земли имеют разную степень черноты, под давлением солнечных лучей они нагреваются до различной температуры. Соответственно, разную температуру имеют и нижние слои атмосферы. Вследствие этого давление воздуха на одной и той же высоте неодинаково, что и приводит к горизонтальному перемещению больших масс воздуха.

Использование энергии ветра имеет давнюю историю. Многие столетия воды морей и океанов бороздили парусники, а ветряные мельницы были привычным элементом пейзажа в сельскохозяйственных районах Европы.

Первые ветряные электрогенераторы появились в 90-х годах XIX века в Дании. А в 2000г. при помощи ветра производилось 10% необходимого этой стране электричества.

В США первая крупная ветряная электростанция была построена в 1980г. в Нью-Гэмпшире. Ресурсы же ветряной энергии в этой стране таковы, что способны обеспечить 25% прогнозируемой на конец века потребности США в электричестве. Уже сегодня при помощи ветра в стране производят количество электроэнергии, позволяющее покрыть 15% потребности одного из крупнейших городов США – Сан-Франциско.

Россия также располагает огромными ресурсами энергии ветра – около 6,2 трлн. кВт/час, что почти в 10 раз больше, чем РАО «ЕС России» произвело электроэнергии в 2000 году. Они сосредоточены вдоль побережья Северного Ледовитого океана, а также в районах, прилегающих к Черному, Каспийскому, Балтийскому морям.

Освоение энергии ветра связано с определенными трудностями. Во-первых, ветроустановки работоспособны лишь в некотором интервале скоростей воздушного потока: они не вырабатывают электроэнергии в «штиль» и могут быть повреждены при скоростях более 20 м/с. Во-вторых, количество вырабатываемой энергии зависит от скорости ветра. В связи с этим возникают проблемы утилизации излишков энергии, вырабатываемой при высоких скоростях воздушных масс и, наоборот компенсации нехватки энергии, возникающей при низких скоростях ветра.

Имеется ряд предложений по обеспечению бесперебойности энергоснабжения. Например, при сильном ветре можно накапливать энергию, вырабатывая на избыточной мощности водород, путем электролиза воды. А в периоды штиля вырабатывать электроэнергию, используя генератор, работающий на водородном топливе.

Перспективным может стать совмещение ветровых и небольших по мощности гидроаккумулирующих электростанций (ГАЭС). В этом случае часть энергии, полученной при сильном ветре, и используют для того, чтобы закачать воду в верхний бассейн ГАЭС. Возврат накопленной энергии во время штиля осуществляется благодаря вращению специальной турбины при перепуске воды из верхнего бассейна ГАЭС в нижний.

В настоящее время на ветряных электростанциях вырабатывается около 0,5% от общего объёма мирового производства электроэнергии. Ожидается, что 2040г. эта цифра возрастет до 20%.

### 3) геотермальная энергия

С увеличением глубины температура горных пород повышается: на расстоянии 50км от поверхности она составляет 700-800<sup>0</sup>С, 500км – 1500-2000<sup>0</sup>С, 1000км – 1700-2500<sup>0</sup>С. Предполагается, что глубинные слои Земли за счет распада радиоактивных элементов и химических реакций продолжают медленно - на несколько градусов за 10 млн. лет - нагреваться, в то время как близкие к поверхности слои медленно охлаждаются. Мощность теплового потока, направленного от центра Земли к её поверхности в 30 раз больше мощности электростанций всех стран мира.

Существует два качественно различных источника геотермальной глубины:

- 1) *гидротермальные источники* тепла, представляющие собой подземные запасы горячей воды и пара с температурой 100 – 350<sup>0</sup>С;
- 2) *петротермальные источники*, представляющие собой тепло сухих горных пород.

На Камчатке и Курилах, в Японии, Новой Зеландии, Исландии горячая вода и пар выходят на поверхность в виде гейзеров и горячих источников. На Камчатке построено две гидротермальные электростанции – Паужетская и Паратунская мощностью 11.000 и 700 кВт соответственно.

Для извлечения петротермального тепла предполагается с поверхности Земли пробурить две скважины глубиной несколько км, чтобы достигнуть горных пород с требуемой температурой. Затем с помощью местного взрыва скважины соединяют. Далее останется только закачивать в одну скважину холодную воду, а из другой получать воду, нагретую подземным теплом.

Чтобы нагреть воду таким путем скважины должны быть сверхглубокими. Это дорого и пока невыгодно.

### 4) энергия приливов и отливов

Как известно, морские приливы и отливы – следствие воздействия на океаны и моря лунного и солнечного притяжения. Приливы и отливы происходят 2 раза в сутки. Обычно тах поднятие воды над её *min* уровнем в открытом океане составляет около 1 м. Но в некоторых местах этот перепад значительно больше: на атлантическом побережье Канады – до 18 м, в

проливе Ла – Манш – до 15м, на побережье Охотского моря – до 13м. С давних пор люди использовали энергию приливов и отливов, сооружая мельницы и лесопилки, приводимые в движение водой. В 20 веке родилась идея приливных электростанций (ПЭС).

В 1966г. во Франции на берегу Ла-Манша была построена ПЭС «Ранс» мощностью 240 тыс. кВт. Конструктивно она представляла собой бассейн, отделенный от моря плотиной, в теле которой установлен горизонтально расположенный гидрогенератор. Вода вращала его турбину, перетекая во время прилива из моря в бассейн, а во время отлива – обратно.

По аналогичному принципу в 1968г. на Баренцевом море была построена Кислогубская ПЭС мощностью 800кВт. Но в отличие от ПЭС «Ранс» она подключена к общей энергосистеме вместе с традиционными электростанциями, что позволяло устранить неравномерность подачи электроэнергии потребителем.

К сожалению, стоимость строительства ПЭС значительно выше, чем обычной гидроэлектростанции такой же мощности. Кроме того, на земном шаре очень мало (<30) мест, где строить ПЭС технически целесообразно (перепад высот во время прилива и отлива должен быть не менее 10м). Поэтому ПЭС не могут решить проблему энергетики кардинально. Но в экономическое развитие регионов и стран, чье побережье омывают моря, они способны внести определенный вклад.

#### *5) энергия рек*

Принцип работы гидроэлектростанций (ГЭС) хорошо известен: вода с верхнего бьефа по каналам в теле плотины подается к лопастям гидравлических турбин, при этом потенциальная энергия положения преобразуется сначала в кинетическую энергию струи воды, затем в механическую энергию вращения турбин и далее – в электроэнергию. Возобновляемость гидроэнергии обусловлена тем, что она также имеет солнечное происхождение, поскольку вода совершает свой круговорот в природе благодаря Солнцу. Общие запасы гидроэнергии на Земле составляет около 10млрд т условного топлива в год, т.е. приблизительно равным мировому потреблению энергии. Ресурсы гидроэнергии в России эквивалентны 1млрд т условного топлива в год и составляют около 10% мировых. В нашей стране находятся крупнейшие в мире ГЭС: Братская на р. Ангаре(4,5 млн. кВт), Красноярская (6млн кВт), Саяно – Шушенская (6,4 млн. кВт) на р. Енисее. Самой крупной в Дагестане является Чиркейская ГЭС (1 млн. кВт). Однако строительство ГЭС приводит к отрицательным последствиям экологического характера – затоплению сельскохозяйственных земель и лесных угодий, резкому изменению условий существования ихтиофауны и даже изменению климата прилегающих территорий.

#### *б) энергия атомного ядра*

Использование ядерной энергии – одно из наиболее крупных событий 20 века. К сожалению, первоначально это открытие было использовано в военных целях.

Первая в мире атомная электростанция (АЭС) мощностью 5 тыс. кВт была построена в 1954г. в г. Обнинске Московской области. В 1960 г. в мире было 7 АЭС, в 1976 – 130.

Привлекательность ядерной энергетики связано с тем, что обогащенный природный уран и искусственно получаемый плутоний заменяют огромное количество традиционного топлива: 1г ядерного топлива эквивалентен примерно 2,7 т условного топлива.

До последнего времени атомная энергетика развивалась высокими темпами. Однако авария на Чернобыльской АЭС в апреле 1986г серьезно подорвала веру в безопасность ядерной энергетики и привела к частичному свертыванию программ строительства новых АЭС.

#### *7) энергия угля*

Большая часть всех ресурсов угля на Земле сосредоточена севернее 30 градусов северной широты, причем 75% мировых ресурсов находятся в недрах трех государств – России, США и Китая. Уголь широко применялся в энергетике вплоть до второй половины 20 века. Только с 50-х годов 20 века в энергетическом балансе почти всех стран мира началось сокращение доли угля. Освобождающуюся нишу заняли нефть и газ – более дешевые и эффективные энергоносители. Вместе с тем, по данным Американской Национальной Ассоциации по углю при сохранении нынешних темпов потребления к 2000 году израсходовано лишь 2% мировых ресурсов угля т.е уголь можно назвать топливом 21 века. Однако пока энергия угля обходится дороже, чем энергия нефти и газа.

#### *8) энергия нефти и газа*

Преимущества нефти и газа перед другими источниками энергии заключается в относительно высокой теплоте сгорания и в простоте использования с технологической точки зрения. Так, при полном сгорании

1 кг нефти выделяется 46МДж тепла

1м<sup>3</sup> природного газа – 36 МДж

1кг антрацита – 34 МДж

1кг бурого угля – 9,3 МДж

1кг дров – 10,5 МДж

Теперь сравним различные энергоносители с точки зрения технологичности. Нефть и газ транспортируются, в основном, по трубопроводам, работающим круглосуточно. Чтобы перекачать нефть(газ), а затем подать ее(его) в точку достаточно включить насос, порой просто открыть задвижку(кран).

Транспортировка же твердого топлива требует проведения погрузочно-разгрузочных работ. Движение транспортных средств с углем связано с простоями. Загрузка твердого топлива в топку очень часто связана с большими затратами ручного труда. Применение газа вместо угля дает

1)большую экономию времени и средств;

2)улучшает условия труда;

3)улучшает санитарное состояние городов, жилых домов и предприятий;

Поэтому настоящее время почти все тепловые станции Урала и Европейской части России переведены на газ, проводится большая работа по газификации городов и сел.

Пик добычи нефти (4,06 млрд. т/год) ожидается в 2020г., после чего ожидается период её стабилизации. Ресурсы газа значительно более велики. Их хватит на несколько сотен лет. Таким образом, нефть и газ в ближайшей перспективе останутся основными источниками энергии для человечества.

### **Нефть и газ – ценное сырье для переработки.**

Крылатыми стали слова Д.И. Менделеева о том, что сжигать нефть – это все равно, что растапливать печь ассигнациями. К сожалению сегодня более 90% добытых нефтей и газов сжигаются в промышленных топках и двигателях машин.

В настоящее время из нефти производят не только топливо (бензин, керосин, дизельное топливо), но также масла и смазки, необходимые любому механизму.

*Синтетический каучук*, вырабатываемый из нефти, является основой для изготовления резиновых изделий. Основной потребитель каучука – автомобильная промышленность (покрышки).

*Пластмассы* – широко применяемый продукт переработки нефти. Они используются при изготовлении автомобилей, самолетов, ракет, в машиностроении, быту. В самолетах гражданской авиации из пластмассы изготовлено около 60 тыс. различных деталей. На каждую машину «Форд» расходуется более 100кг пластмасс.

Трудно представить себе жизнь без разнообразия предметов одежды из *синтетических волокон*, получаемых из нефти. *Синтетические ткани* широко используются как электроизоляционный и облицовочный материал в автомобилях, железнодорожных вагонах, морских и речных судах.

Из нефти получают также моющие средства, спирты, гербициды, взрывчатые вещества, медицинские препараты,  $H_2SO_4$  и т.д.

Современная нефтехимия начинается с этилена. Самый известный продукт его переработки – *полиэтилен*, впервые полученный в 1933г. Кроме того из этилена получают уксусную кислоту, этиленгликоль, поливинилхлорид (полимер, используемый для изготовления изоляционных материалов). Так, из 1т легкого бензина выход этилена составляет приблизительно 300кг, а из 1т вакуумного газойля – 180кг. Значительно большее количество этилена получают из углеводородных газов. Из 1т этана выход этилена составляет приблизительно 800кг, из 1т пропана – 420 кг.

Из этана получают *этиловый спирт*, из которого получают много других продуктов. Сероводород- сырье для получения серы, из которой получают серную кислоту.

Еще одно направление переработки нефти и газа – получение на их основе *белковой биомассы*. Делают это специально подобранные микроорганизмы. Получаемые белки безвредны для человека и животных, употребляющего мясо этих животных.

### Газ - как моторное топливо.

Резкий рост числа автомобилей в современном мире потребовал значительного увеличения объемов выработки бензина. В этом поиске специалисты разных стран обращают свое внимание на энергоносители, которые на их родине имеются с избытком. Так, в Бразилии каждый пятый автомобиль ездит на чистом спирте, вырабатываемом из сахарного тростника. На Филиппинах в качестве заменителя бензина опробован кокозин, получаемый из мякоти кокосовых орехов.

В Германии заменой бензина является метанол. В результате поиска альтернативы бензину отечественные специалисты остановили свой выбор на газе:

- 1) ресурсы газа превосходят ресурсы нефти;
- 2) в выхлопных газах двигателя нет  $SO_2$ , а концентрация  $CO_2$  в несколько раз меньше;
- 3) среднее октановое число природного газа равно 105, что больше чем у лучших марок бензина;
- 4) двигатели на газовом топливе работают в 1,5-2 раза дольше, чем на бензине.

Природный газ является перспективным топливом и для авиации.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что нефть и газ играют и будут играть важную роль в жизни человека.

### Топливо-энергетический баланс мира, развитых капиталистических стран и бывшего СССР.

Исключительные достоинства жидких и газообразных нефтяных топлив привели к быстрому росту их потребления в мире и появлению существенного различия между структурой запасов и структурой добычи энергоресурсов. В начале века на долю нефти и газа приходилось соответственно 3,7 и 1,1%, а угля – 93,2% (1900год). 1950-1970гг. характеризовались исключительно высокими темпами прироста доли нефти и газа (нефтяной бум) в мировом ТЭБ. Затем в 70-х годах эти темпы существенно замедлились. В 1980г. на долю нефти и газа в мировом ТЭБ приходилось соответственно 43,5 и 18,8%. К концу века она достигла 67% (таблица 1)

Таблица 1

Динамика изменения ТЭБ в XX веке, %.

Энергоресурсы	1900г.	1980г.	1990г.	2000г.
Нефть	3,7	43,5	37,6	42,0
Природный газ	1,1	18,8	20,8	25,0
Твердое топливо	93,2	28,9	29,1	27,5
Ядерная энергетика	0	2,5	5,6	2,3
Гидроэнергия и нетрадиционные	2	6,2	6,9	3,3

В послевоенные годы в ТЭБ развитых капиталистических стран и бывшего СССР появилась и интенсивно развивалась новая перспективная отрасль – *ядерная энергетика*. Сравнение показателей ТЭБ России, США и Западной Европы по потреблению энергоресурсов в 1998г. приведено в таблице 2.

Таблица 2

Структура потребления энергоресурсов (%) в России, США и Западной Европе в 1998г.

Энергоресурсы	Россия	США	Западная Европа
Нефть	20,6	39,7	42,5
Природный газ	53,1	25,7	21,5
Уголь	18,6	24,8	19,6
Прочие (ядерная гидроэнергетика и т.д.)	7,7	9,8	16,4

Как видно из представленных данных, в развитых капиталистических странах в структуре потребления преобладает доля нефти, а в России – газа. Россия – одна из немногих стран мира, которая не только полностью обеспечивает свои потребности в энергоресурсах, но и экспортирует их в другие страны.

Энергетические ресурсы играют ведущую роль в современной экономике. О важной роли энергоресурсов свидетельствует то обстоятельство, что более 70 % добываемых в мире полезных ископаемых относится к источникам энергии. Однако ресурсы нефти и газа ограничены. Они значительно меньше, чем запасы угля, горючих сланцев. Мировые цены на нефть в последние годы были нестабильными. В первые годы после 2 мировой войны цены на нефть диктовал Международный Нефтяной картель, в котором доминирующие позиции занимают нефтяные монополии США. Картель покупал нефть у её экспортеров – развивающихся стран по монополюно-низким ценам (в 1970г. – 22 доллара за 1 м<sup>3</sup>), а продавал нефтепродукты странам – импортерам по относительно высоким ценам. Такое положение не могло устроить развивающиеся страны, которые для защиты своих политических интересов, борьбы с нефтяными монополиями и проведения согласованной политики в области экспорта нефти создали в 1960г. организацию стран-экспортеров нефти (ОПЕК). В состав ОПЕК входят 12 стран: Саудовская Аравия, Иран, Ирак, Венесуэла, ОАЭ, Кувейт, Ливия, Алжир, Индонезия, Нигерия, Катар, Габон.

Учитывая резкое повышение спроса на энергетическое сырье на мировом рынке, страны ОПЕК в 1972-1973 гг. увеличили нажим на нефтяные монополии и подняли цены на нефть в 4 раза. Рост цен на нефть привел к перебоям в снабжении нефтью ряда капиталистических стран, а в дальнейшем к её острой нехватке. Эти события получили название энергетического и нефтяного кризиса. Западные государства приняли ряд мер по ослаблению их зависимости от импорта нефти за счёт расширения добычи собственного сырья, экономии нефтепродуктов, увеличения использования других видов энергии. Под действием этих факторов цена на нефть снизилась.

### **Лекция № 3. Классификация нефтей**

Нефти различных месторождений отличаются друг от друга по химическому, фракционному составу и физико-химическим свойствам. Очень разнообразен и углеводородный состав нефти.

В связи с тем, что именно свойства нефти определяют направление и условия ее переработки, влияют на качество получаемых нефтепродуктов, целесообразно объединить нефти различного происхождения по определенным признакам, т. е. разработать такую классификацию нефтей, которая отражала бы их химическую природу и определяла возможные направления их переработки. Существуют различные классификации нефтей: по геохимическому происхождению, по физико-химическим свойствам, по фракционному и химическому составу, что определяет направления их переработки и возможности получения тех или иных нефтепродуктов.

#### **Классификация по физическим свойствам**

На ранних этапах развития нефтяной промышленности определяющим показателем качества продуктов была плотность. В зависимости от плотности нефти подразделяли на: легкие ( $\rho_{15}^{15} < 0,828$ ); утяжеленные ( $\rho_{15}^{15} = 0,828 - 0,884$ ); тяжелые ( $\rho_{15}^{15} > 0,884$ ).

Как правило, в легких нефтях содержится больше бензиновых фракций, относительно мало смол и серы. Из нефтей этого типа часто вырабатывают смазочные масла высокого качества. Тяжелые нефти характеризуются высоким содержанием смол. Для того чтобы получать из них масла, необходимо применять специальные методы очистки – обработку избирательными растворителями, адсорбентами и др. Однако тяжелые нефти – наилучшее сырье для производства битумов. Классификация нефтей по плотности довольно условна. Известны случаи, когда описанные выше закономерности не подтверждались. В настоящее время этой классификацией пользуются при транспортировке нефтей, на узлах их приема и сдачи, для приблизительной оценки качества при приеме нефтей на нефтеперерабатывающих заводах.

#### **Химическая классификация**

Горным бюро США была предложена так называемая химическая классификация нефтей, в основу которой положена связь между плотностью и углеводородным составом нефтей.

По методу горного бюро США было установлено 7 типов нефтей: 1) парафинового; 2) парафино-промежуточного; 3) промежуточно-парафинового; 4) промежуточного; 5) промежуточно-нафтенового; 6) нафтено-промежуточного; 7) нафтенового основания.

Недостатки этой классификации заключаются в известной условности границ плотностей характерных фракций легкой и тяжелой частей нефти, а также в том, что обозначения отдельных классов не отражают действительного состава нефти.

Классификация, отражающая химический состав нефти, предложена в 60-х годах Грозненским научно-исследовательским нефтяным институтом. В основу этой классификации положено преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов углеводородов. Различают нефти парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические.

В парафиновых нефтях все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые – не менее 50 %, масляные – 20 % и более (нефти полуострова Мангышлак – узеньская, жетыбайская).

В парафино-нафтеновых нефтях наряду с алканами в заметных количествах присутствуют циклоалканы, а содержание аренов невелико. Как и в чисто парафиновых, в нефтях этой группы мало смол и асфальтенов. К группе парафино-нафтеновых относятся нефти наиболее крупных месторождений Волго-Уральского бассейна и Западной Сибири.

Для нафтеновых нефтей характерно высокое (до 60 % и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Алканов в этих нефтях мало, смолы и асфальтены также имеются в ограниченном количестве. К нафтеновым относятся нефти, добываемые в Баку (балаханская и суруханская), на Эмбе (доссорская и макатская), в Майкопе и Краснодарском крае (анастасиевская).

В парафино-нафтено-ароматических нефтях углеводороды всех трех классов содержатся примерно в равных количествах, твердых парафинов мало (не более 2,5 %), а количество смол и асфальтенов достигает 10%.

Нафтено-ароматические нефти характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, особенно в тяжелых фракциях. Алканы имеются только в легких фракциях, причем в небольшом количестве. Содержание твердого парафина в нефти не превышает 0,3 %, а смол и асфальтенов – 15-20 %.

Ароматические нефти характеризуются высокой плотностью; во всех фракциях этих нефтей содержится много аренов. К ароматическим нефтям относятся арланская, прорвинская (Казахстан), бугурусланская (Поволжье).

В основу технологической классификации положены признаки, имеющие значение для транспорта, переработки нефтей или получения заданного ассортимента продуктов. Классификация нефтей по технологическим признакам позволяет, с учетом физико-химических свойств нефти и ее фракций, определить вариант технологической схемы переработки конкретной нефти.

За рубежом существует большое число разнообразных технологических классификаций. В России для нефтей, поступающих на переработку, пользуются технологической классификацией нефтей в соответствии с ГОСТ 912-66 (1967-1980 гг.) или ГОСТ 38.1197-80 (действует с 1980 г.) и техническими требованиями к нефтям в соответствии с ГОСТ 9965-76.

Технологическая классификация распространяется на нефти России, используемые для производства моторных топлив для двигателей и масел. При классификации как индивидуальных нефтей, так и их смесей учитывают содержание серы в нефтях и нефтепродуктах; потенциальное содержание фракций, выкипающих до 350 °С; потенциальное содержание и качество базовых масел; содержание твердого парафина в нефти и возможность получения реактивных, дизельных зимних или летних топлив и дистиллятных базовых масел с депарафинизацией или без нее (нормы ГОСТ 38.1197-80).

Наибольшие затруднения вызывает деление нефтей на классы в зависимости от содержания сернистых соединений в нефти и ее фракциях и на виды – по содержанию парафиновых углеводородов в этих нефтях. По содержанию серы нефти делятся на три класса. В зависимости от содержания парафина в нефтях и возможности получения из них топлива для реактивных двигателей, зимних или летних дизельных топлив и дистиллятных базовых масел без депарафинизации или с ее применением нефти делятся на три вида: П<sub>1</sub>, П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub>. В зависимости от выхода фракций, выкипающих до 350°С, нефти делятся на три типа: Т<sub>1</sub>, Т<sub>2</sub>, Т<sub>3</sub>, а в зависимости от суммарного содержания дистиллятных и остаточных базовых масел – на четыре группы: М<sub>1</sub>, М<sub>2</sub>, М<sub>3</sub> и М<sub>4</sub>. По величине индекса вязкости базовых масел классификацией предусмотрены две подгруппы: И<sub>1</sub> и И<sub>2</sub>.

Сочетание обозначений класса, типа, группы, подгруппы и вида составляет шифр технологической характеристики нефтей. Шифр нефти является как бы ее технологическим паспортом, определяющим направление ее переработки (на топлива или масла, для получения парафинов и т. Д.), набор технологических процессов (необходимость включения гидрогенизационных процессов или установок депарафинизации) и качество конечных нефтепродуктов.

#### Техническая классификация

Для определения единого подхода к техническим требованиям к нефти, производимой нефтегазодобывающими организациями при подготовке к транспортировке по магистральным нефтепроводам, наливным транспортом

для поставки потребителям Российской Федерации и на экспорт, с 1 июля 2002 г. введен в действие новый ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия». Этот стандарт распространяется на нефти, подготовленные нефтегазодобывающими предприятиями к транспортировке и для поставки потребителям. В настоящем стандарте дается определение понятий сырой и товарной нефти. Сырая нефть – жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого фракционного состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битума и кокса. Товарная нефть – нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

В соответствии с новым ГОСТ Р 51858-2002 нефть подразделяют по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов на классы, типы, группы и виды. В зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на следующие классы.

Таблица 3

Класс нефти	Наименование	Содержание серы, % (масс.)
1	Малосернистая	До 0,60 включительно
2	Сернистая	От 0,61 до 1,80
3	Высокосернистая	От 1,81 до 3,50
4	Особо высокосернистая	Свыше 3,50

**По плотности нефти подразделяют на пять типов:** 0 – особо легкая ( $\rho_4^{20}$  не более 0,8300); 1 – легкая ( $\rho_4^{20}$  от 0,8301 до 0,8500); 2 – средняя ( $\rho_4^{20}$  от 0,8501 до 0,8700); 3 – тяжелая ( $\rho_4^{20}$  от 0,8701 до 0,8950); 4 – битуминозная ( $\rho_4^{20}$  свыше 0,8950). С 1 января 2004 г. обязательно определение плотности при 15°C.

Таблица 4

**По степени подготовки нефть подразделяют на группы.**

Показатель	Норма для группы		
	1	2	3
Содержание воды, % (масс.), не более	0,5	0,5	1,0
Концентрация хлоридов (хлористых солей), мг/дм <sup>3</sup> , не более	100	300	900
Содержание механических примесей, % (масс.), не более	0,05	0,05	0,05
Давление насыщенных паров, кПа (мм. Т. Ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)
Содержание хлорорганических соединений, млн <sup>-1</sup> (ppm)	Не нормируется. Определение обязательно		

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефти делятся на три вида.

Показатель	Норма для группы		
	1	2	3
Содержание сероводорода, млн <sup>-1</sup> (ppm), не более	20	50	100
Суммарное содержание метил- и этилмеркаптанов, млн <sup>-1</sup> (ppm), не более	40	60	100

Таким образом, по технической классификации в соответствии с ГОСТ Р 51858-2002 условное обозначение нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти.

Например, нефть (при поставке потребителю в России) с содержанием серы 1,15% (масс.) (класс 2), плотностью при 20°C 860,0 кг/м<sup>3</sup> (тип 2), концентрацией хлористых солей 120 мг/дм<sup>3</sup>, содержанием воды 0,40% (масс.) (группа 2), с содержанием сероводорода менее 20 ppm (вид 1) обозначают 2.2.2.1 ГОСТ 51858-2002.

#### **Лекции № 4-5. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов**

Товарные качества нефтей и нефтяных фракций характеризуются помимо фракционного и химического состава также многими показателями их физико-химических свойств. Многие из этих свойств, прямо или косвенно определяют химический состав нефтей и нефтепродуктов, межмолекулярные взаимодействия и структурные особенности нефтяных систем, отражает эксплуатационные характеристики нефтепродуктов.

Некоторые из физико-химических свойств входят в ГОСТы на товарные нефтепродукты, косвенно или непосредственно характеризую их эксплуатационные свойства. Другие константы, характеризующие эти свойства, входят в формулы для расчетов аппаратуры, используются для контроля параметров режима.

В большинстве случаев из-за сложности состава используются средние значений физико-химических характеристик нефтяного сырья. Чем точнее определяются эти свойства (экспериментально или по эмпирическим формулам), тем точнее результаты технологических расчетов.

#### **1. Плотность**

Плотность является важнейшей характеристикой, позволяющей в совокупности с другими константами ориентировочно оценивать химический и фракционный состав нефти и нефтепродуктов, товарное качество Н и НП.

Плотность принято выражать абсолютной и относительной величиной.

Абсолютной плотностью считается масса вещества, заключенная в единице объема. Плотность имеет размерность кг/м<sup>3</sup> или г/см<sup>3</sup>.

В практике нефтяного дела принято использовать безразмерную величину относительной плотности нефти (нефтепродукта), которая равна отношению плотности нефти (нефтепродукта) при 20 °С к плотности воды при 4 °С (равна 1)

Относительная плотность обозначается  $\rho_4^{20}$ .

В некоторых зарубежных странах за стандартную принята одинаковая температура нефти (нефтепродукта) и воды, равная 60 °F, что соответствует 15,5 °С. В этом случае, относительная плотность обозначается  $\rho_{15}^{15}$ .

Взаимный пересчет значений  $\rho_4^{20}$  и  $\rho_{15}^{15}$  производится по формуле:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5\alpha$$

где  $\alpha$  - поправка на изменение плотности при изменении температуры на один градус.

В США и других странах широко используется величина плотности, измеряемая в градусах API, связанная с  $\rho_{15}^{15}$  соотношением:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5$$

Плотность нефтей и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. Эта зависимость имеет линейный характер и хорошо описывается формулой Д. И. Менделеева

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20),$$

где  $\rho_4^t$  - относительная плотность нефтепродукта при заданной температуре t;  $\rho_4^{20}$  - относительная плотность нефтепродукта при стандартной температуре (20 °С).

Уравнение Д.И. Менделеева справедливо для интервала температур от 0 до 150 °С (погрешность составляет 5-8 %).

Все нефтепродукты представляют собой смеси углеводородов различных групп. Допуская аддитивность их объемов, среднюю плотность нефтепродукта находят по правилу смешения:

$$\rho_{cp} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots + \rho_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

где  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$  – относительные плотности компонентов смеси;  $V_1, V_2, \dots, V_n$  – соответственно их объемы.

Существует несколько методов определения плотности нефтепродуктов. Выбор того или другого зависит от имеющегося количества нефтепродукта, его вязкости, требуемой точности определения и отводимого для анализа времени.

Простейшим прибором для определения плотности жидких нефтепродуктов является ареометр. Градуировка ареометра отнесена к плотности воды при 4 °С, и его показания соответствуют  $\rho_4^t$ . Ареометром можно определить плотность только с точностью до 0,001 для маловязких и 0,005 для вязких нефтепродуктов. Для определения плотности высоковязкого

(200 мм<sup>2</sup>/с при 50 °С) нефтепродукта ( $\rho_n$ ) ареометром поступают следующим образом. Нефтепродукт разбавляют равным объемом керосина известной плотности ( $\rho_k$ ) и измеряют плотность смеси ( $\rho_{см}$ ). Затем рассчитывают плотность нефтепродукта по формуле:

$$\rho_n = 2\rho_{см} - \rho_k$$

Наиболее точный результат достигается при определении плотности пикнометром (до 0,00005). В зависимости от агрегатного состояния нефтепродукта (газ, жидкость и твердое вещество) и его количества применяются пикнометры разной формы и емкости. Пикнометрический метод основан на сравнении массы нефтепродукта, взятого в определенном объеме, с массой дистиллированной воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Единственным недостатком пикнометрического способа является продолжительность определения.

В случае малого количества нефтепродукта для быстрого определения его плотности можно использовать различные эмпирические формулы.

Практическое значение показателя плотности нефти и нефтепродуктов очень велико. В сочетании с другими физико-химическими константами (температура кипения, показатель преломления, молекулярная масса, вязкость и др.) плотность является параметром, характеризующим химическую природу, происхождение и товарное качество нефти и нефтепродуктов. Так, для фракций с одинаковыми температурами начала и конца кипения плотность наименьшая, если они выделены из парафинистых нефтей, и наибольшая, если они получены из высокоароматизированных нефтей. Фракции, полученные из нафтено-парафинистых нефтей, занимают по плотности промежуточное положение.

Одним из параметров, который представляет собой функцию плотности и позволяет судить о химической природе нефтепродуктов, является характеризующий фактор К, определяемый формулой:

$$K = 1,216 \frac{\sqrt[3]{T_{ср.мол}}}{\rho_{15}^{15}}$$

где  $T_{ср.мол}$  – средняя молекулярная температура кипения смеси, К;  $\rho_{15}^{15}$  – относительная плотность нефтяной фракции

Средняя молекулярная температура кипения смеси определяется по формуле

$$T_{ср.мол} = \frac{T_1 m_1 + T_2 m_2 + \dots + T_n m_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n}$$

где  $T_1, T_2, \dots, T_n$  – температуры кипения компонентов, К;  $m_1, m_2, \dots, m_n$  – массовые доли компонентов в смеси.

Для парафинистых нефтепродуктов характеризующий фактор равен 12,0 - 13,0, для нафтено-ароматических 10,0 - 11,0.

Относительная плотность газа равна отношению массы  $m$  газа, занимающего объем  $V$  при некоторой температуре и давлении, к массе  $m_1$  воздуха, занимающего тот же объем  $V$  при тех же температуре и давлении:

$$\rho_r = m / m_1$$

Для углеводородных и других газов за стандартные условия принимают давление 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) и температуру 0 °С. Обычно определяют относительную плотность, т. е. отношение плотности газа к плотности воздуха (1,293 кг/м<sup>3</sup>). Плотность любого газа при стандартных условиях может быть найдена как частное от деления его молекулярной массы на объем 1 кмоль, т. е. 22,4 м<sup>3</sup>. Плотность газа при условиях (давлении Р, МПа; температуре Т, К), отличных от стандартных, можно определить по формуле:

$$\rho_z = \frac{1,81MP}{T},$$

где М – молекулярная масса газа.

## 2. Молекулярная масса

Молекулярная масса нефтей и получаемых из них продуктов - один из важнейших показателей, широко используемый при расчете теплоты парообразования, объема паров, парциального давления, а также при определении химического состава узких нефтяных фракций. Нефть и нефтепродукты представляют собой смеси индивидуальных углеводородов и некоторых других соединений, поэтому они характеризуются средней молекулярной массой. (слово «средний» обычно опускают).

Молекулярная масса нефтяных фракций тем больше, чем выше их температура кипения. Наряду с этим выделенные из различных нефтей фракции, выкипающие в одном и том же интервале температур, имеют разные молекулярные массы, так как углеводородный состав этих фракций различен.

Для определения молекулярной массы нефтепродуктов широкое применение получил криоскопический метод, основанный на изменении температуры замерзания растворителя (бензола или нафталина) при добавлении к нему навески нефтепродукта.

В расчетной практике молекулярную массу часто определяют по эмпирическим формулам. Наибольшее применение нашла формула Б. П. Воинова.

$$M = a + bt + ct^2,$$

где а, b и с - постоянные, значения которых различны для каждой группы углеводородов; t - средняя молекулярная температура кипения продукта, °С.

Связь между молекулярной массой и относительной плотностью нефтяных фракций устанавливается формулой Крэга:

$$M = \frac{44,29\rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}$$

Молекулярная масса - величина аддитивная, и для смеси нескольких нефтяных фракций ее можно определять по формуле:

$$M_{cp} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n}}$$

где  $m_1, m_2, \dots, m_n$  - массы компонентов смеси;  $M_1, M_2, \dots, M_n$  - молекулярные массы компонентов.

### 3. Давление насыщенных паров

Нефть и нефтепродукты характеризуются определенным давлением насыщенных паров, или упругостью нефтяных паров. Давление насыщенных паров является нормируемым показателем для авиационных и автомобильных бензинов, косвенно характеризующим испаряемость топлива, его пусковые свойства, склонность к образованию паровых пробок в системе питания двигателя.

Давлением насыщенных паров топлив называют давление, создаваемое парами данного вещества, находящимися в равновесии с жидкой фазой состояния при определенной, постоянной температуре. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения вещества. Давление насыщенных паров резко увеличивается с повышением температуры.

Давление насыщенных паров характеризует испаряемость топлива, его пусковые свойства, склонность к образованию паровых пробок в системе питания двигателя.

При одной и той же температуре большим давлением насыщенных паров характеризуются более легкие нефтепродукты.

Определяют давление насыщенных паров стандартным методом по ГОСТ 1756-2000 с использованием аппарата бомба Рейда.

Давление насыщенных паров смесей и растворов в отличие от индивидуальных углеводородов зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз.

$$P = p_1x_1 + p_2x_2 + \dots + p_nx_n,$$

где  $P$  – общее давление насыщенных паров;  $p_1, p_2, \dots, p_n$  – давление насыщенных паров компонентов при заданной температуре;  $x_1, x_2, \dots, x_n$  – мольные концентрации компонентов.

### 4. Вязкость

Вязкость является важнейшей физической константой, характеризующей эксплуатационные свойства котельных и дизельных топлив, нефтяных масел, ряда других нефтепродуктов. По значению вязкости судят о возможности распыления и прокачиваемости нефти и нефтепродуктов.

Различают динамическую, кинематическую, условную вязкость.

Динамической (абсолютной) вязкостью ( $\eta$ ) называют свойства реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям. Очевидно, это свойство проявляется при движении жидкости. Динамическая вязкость в системе СИ измеряется в  $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ . Это

сопротивление, которое оказывает жидкость при относительном перемещении двух ее слоев поверхностью  $1 \text{ м}^2$ , находящихся на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга и перемещающихся под действием внешней силы в  $1 \text{ Н}$  со скоростью  $1 \text{ м/с}$ . Учитывая, что  $\text{Н/м}^2 = \text{Па}$ , динамическую вязкость часто выражают в  $\text{Па}\cdot\text{с}$ . Часто динамическую вязкость выражают в пуазах ( $1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ).

Кинематической вязкостью называется величина, равная отношению динамической вязкости жидкости к ее плотности при той же температуре:

$$\nu = \eta / \rho$$

Единицей кинематической вязкости является  $\text{м}^2/\text{с}$  - кинематическая вязкость такой жидкости, динамическая вязкость которой равна  $1 \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$  и плотность  $1 \text{ кг/м}^3$  ( $\text{Н} = \text{кг}\cdot\text{м/с}^2$ ). Также выражается в стоксах ( $1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

Для высоковязких НП пользуются условной вязкостью, за которую принимается отношение времени истечения через калиброванное отверстие стандартного вискозиметра  $200 \text{ мл}$  нефтепродукта при определенной температуре ко времени истечения  $200 \text{ мл}$  дистиллированной воды при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{С}$ . Условная вязкость выражается числом условных градусов.

Для углеводородов вязкость существенно зависит от их химического состава. Она повышается с увеличением молекулярной массы и температуры кипения. Наличие боковых разветвлений в молекулах алканов и нафтенов и увеличение числа циклов также повышают вязкость. Для различных групп углеводородов вязкость растет в ряду алканы - арены - цикланы.

Для определения вязкости используют специальные, стандартные приборы - вискозиметры, различающиеся по принципу действия.

Кинематическая вязкость определяется для относительно маловязких, светлых нефтепродуктов и масел с помощью капиллярных вискозиметров, действие которых основано на текучести жидкости через капилляр по ГОСТ 33 - 2000 (вискозиметр типа ВПЖ, Пинкевича и др.). Для вязких нефтепродуктов измеряется условная вязкость в вискозиметрах типа ВУ, Энглера и др. Истечение жидкости в этих вискозиметрах происходит через калиброванное отверстие по ГОСТ 6258 - 85.

Во всех описанных стандартных методах вязкость определяют при строго постоянной температуре, поскольку с ее изменением вязкость существенно меняется.

Зависимость вязкости от температуры имеет важное значение особенно для смазочных масел с точки зрения обеспечения надежности смазки трущихся деталей в широком интервале температур эксплуатации машин и механизмов. Для оценки этой зависимости предложены различные показатели: индекс вязкости (ИВ) и отношение вязкостей масел ( $\nu_{50}/\nu_{100}$ ). Чем меньше меняется вязкость масла с изменением температуры, тем выше его ИВ. ИВ зависит от химического состава масла и структуры углеводородов. Наибольшим значением ИВ обладают парафиновые углеводороды, наименьшим – полициклические ароматические с короткими

боковыми цепями. ИВ определяют по номограммам или расчетным путем по ГОСТу.

Вязкость жидких и газообразных НП также зависит от внешнего давления. С повышением давления вязкость увеличивается. Вязкость высоковязких НП с увеличением давления повышается больше, чем вязкость маловязких. Чем выше температура, тем меньше изменяется вязкость с повышением давления.

При компаундировании масел часто приходится определять вязкость смесей. Приближенно ее можно рассчитать по формуле:

$$v_{см} = \frac{(m+n)v_1v_2}{mv_2 + nv_1},$$

где  $v_{см}$  – вязкость смеси,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;  $v_1, v_2$  – вязкости компонентов,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;  $m, n$  – количества взятых компонентов, кг.

Вязкость смесей можно определить и по номограммам.

Вязкость УВ газов и нефтяных паров с повышением температуры возрастает. Она мало зависит от давлений в области 5-6 МПа. При более высоких давлениях она растет.

### **5. Поверхностное натяжение**

Нефть – это нефтяная дисперсная система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

**Поверхностное натяжение** - величина, характеризующая состояние поверхности жидкости на границе раздела фаз. Эта величина численно равна работе, которая затрачивается на преодоление сил притяжения молекул, выходящих на поверхность при образовании единицы поверхности.

В результате действия сил поверхностного натяжения жидкость стремится сократить свою поверхность, и когда влияние силы земного притяжения весьма мало, жидкость принимает форму шара, имеющего минимальную поверхность на единицу объема.

Поверхностное натяжение (измеряемое в Н/м) различно для разных групп углеводородов: максимально для ароматических и минимально для насыщенных парафиновых. Растет оно и с увеличением молекулярной массы.

Поверхностное натяжение снижается с повышением температуры и давления.

Вещества, добавка которых к жидкости уменьшает ее поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными веществами.

Поверхностное натяжение нефти и нефтепродуктов зависит от количества присутствующих в них ПА компонентов (смолистых веществ, нафтеновых и др. орг. кт). С малым содержанием ПАВ имеют наибольшее поверхностное натяжение, с большим содержанием – наименьшее.

С поверхностными силами на границе раздела твердой и жидкой фаз связаны явления смачивания и капиллярные явления, на которых основаны процессы миграции нефти в пластах, подъем керосина и масла по фитилям ламп и масленок и т.д.

Поверхностное натяжение определяют как экспериментальными методами (капиллярный метод, метод отрыва кольца, метод отрыва капли), так и расчетным путем.

## 6. Оптические свойства

К оптическим свойствам нефти и нефтепродуктов относятся цвет, коэффициент лучепреломления, удельная рефракция, оптическая плотность и активность. Все эти показатели существенно зависят от химической природы вещества, поэтому оптические свойства нефтепродуктов косвенно характеризует их химический состав. Кроме того, по оптическим показателям можно судить о глубине очистки НП, о возрасте и происхождении нефти. Осветление нефти в природных условиях происходит при ее миграции в недрах земли через горные породы (через толщи глин).

**Цвет нефти** меняется от светло-желтого до темно-коричневого и черного. Легкие нефти плотностью  $780,0 - 790,0 \text{ кг/м}^3$  имеют желтую окраску, нефти средней плотности ( $790,0-820,0 \text{ кг/м}^3$ ) – янтарного цвета и тяжелые – темно-коричневые и черные. Цвет нефтям и НП придают САВ вещества, продукты окисления УВ и некоторые непредельные и ароматические УВ. По цвету нефтей судят об относительном содержании в них САВ.

**Цвет НП** – надежный показатель степени очистки от смолистых примесей, который является одним из показателей качества масел. Для определения цвета пользуются различными приборами, называемыми колориметрами.

**Показатель преломления (рефракции)** – важная константа, которая позволяет судить о групповом УВ составе нефти и нефтяных дистиллятов, а в сочетании с плотностью и молярной массой – рассчитать структурно-групповой состав нефтяных фракций.

Для НП показатель преломления определяют при прохождении светового луча из воздуха в НП, поэтому он всегда больше 1. Чем выше плотность НП, тем выше его показатель преломления. Показатель преломления циклических соединений больше, чем алифатических. Циклоалканы занимают промежуточное положение между аренами и алканами.

Экспериментально показатель преломления определяют с помощью рефрактометров.

Кроме показателя преломления, весьма важными являются его производные: удельная и молярная рефракции, которые связывают коэффициент преломления с плотностью исследуемого НП.

**Оптическая активность** – это свойство нефти и НП поворачивать вокруг оси (вращать) плоскость луча поляризованного света (главным образом вправо). Изменение угла производят с помощью поляриметров.

Природа этого явления ясна не до конца. Однако многие исследователи считают, что оно связано с присутствием в нефтях полициклических нафтенов и аренов.

## **7. Электрические свойства**

Под электрическими свойствами Н и НП обычно понимают явления, которые происходят в них под действием электричества.

К важнейшим показателям, характеризующим электрические свойства нефтей и нефтепродуктов, относятся электропроводность, электровозбудимость, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность и тангенс угла диэлектрических потерь.

**Электропроводимость** – величина, обратная электрическому сопротивлению.

Чистые нефтепродукты – плохие проводники электрического тока, поэтому их применяют в качестве электроизолирующих материалов для кабелей, трансформаторов и т.д. Качество нефтепродукта с добавленным антистатикум характеризуют удельной электропроводностью.

**Электровозбудимость НП** связана с их способностью удерживать электрический заряд, возникающий при трении их о стенки резервуаров, трубопроводов и т.д. При некоторых условиях электрические заряды могут накапливаться в НП, образовывать искры и вызывать воспламенение НП. Электрический заряд в сотни вольт появляется в бензине при полоскании в нем сухой шерсти или шелка. При извлечении этих материалов из бензина между ними и бензином может проскакивать искра, вызывающая воспламенение НП.

Одним из простых и перспективных методов борьбы с накоплением статического электричества является добавление к топливам специальных присадок. Простейшим средством, предотвращающим накопление зарядов, является также заземление резервуаров, трубопроводов и т.д.

**Диэлектрическую проницаемость НП**, выражают величиной наименьшего напряжения электрического тока, которое необходимо для того, чтобы при стандартных электродах и расстояниях между ними мог произойти пробой НП электрической искрой.

**Тангенс угла диэлектрических потерь** – показатель, применяемый для оценки изоляционных свойств НП, используемых для заливки конденсаторов и кабелей высокого напряжения.

Электрические свойства жидких нефтепродуктов зависят от содержания в них влаги, посторонних примесей, а также от температуры и давления. Наиболее устойчивыми электрическими параметрами обладают масла полностью лишённые ароматических УВ, асфальтосмолистых веществ и твердых парафиновых УВ.

## **8. Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения**

### **8.1 Температура вспышки**

**Температурой вспышки** называется температура, при которой нефтепродукт, нагреваемый в стандартных условиях, выделяет такое количество паров, которое образует с окружающим воздухом горючую смесь, вспыхивающую при поднесении пламени.

Температура вспышки НП связана с их средней температурой кипения, т.е. с испаряемостью. Чем легче фракция нефти, тем ниже ее температура вспышки. Так, бензиновые фракции имеют отрицательные (до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температуры вспышки, керосиновые  $28-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , масляные  $130-325\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для масляных фракций температура вспышки показывает наличие легкоиспаряющихся УВ. Наиболее высокую температуру вспышки имеют масла из парафинистых малосернистых нефтей.

Присутствие влаги, продуктов распада в НП заметно влияет на величину его температуры вспышки.

Стандартизированы два метода определения температуры вспышки: в открытом и закрытом тиглях. Разность температур вспышки одних и тех же НП в открытом и закрытом тиглях весьма велика. В последнем случае требуемое количество нефтяных паров накапливается раньше, чем в приборах открытого типа.

Все вещества, имеющие температуру вспышки в закрытом тигле ниже  $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ , относятся к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ), которые, в свою очередь, подразделяются на особо опасные (температура вспышки ниже минус  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), постоянно опасные (температура вспышки от минус  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и опасные при повышенной температуре (температура вспышки от  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Температура вспышки нефтепродукта характеризует возможность этого нефтепродукта образовывать с воздухом взрывчатую смесь. Смесь паров с воздухом становится взрывчатой, когда концентрация паров горючего в ней достигает определенных значений. В соответствии с этим различают нижний и верхний пределы взрываемости смеси паров нефтепродукта с воздухом.

Если концентрация паров нефтепродукта меньше нижнего предела взрываемости, взрыва не происходит, так как имеющийся избыток воздуха поглощает выделяющееся в исходной точке взрыва тепло и таким образом препятствует возгоранию остальных частей горючего. При концентрации паров горючего в воздухе выше верхнего предела взрыва не происходит из-за недостатка кислорода в смеси.

Ацетилен, оксид углерода и водород характеризуются самыми широкими интервалами взрываемости, поэтому они наиболее взрывоопасны.

**Температурой воспламенения** называют минимально допустимую температуру, при которой смесь паров НП с воздухом над его поверхностью при поднесении пламени вспыхивает и не гаснет в течение определенного времени, т.е. концентрация горючих паров такова, что даже при избытке воздуха горение поддерживается.

Определяют температуру воспламенения прибором с открытым тиглем, и по своему значению она на десятки градусов выше температуры вспышки в открытом тигле.

**Температурой самовоспламенения** называют такую температуру, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения источника огня.

Температуру самовоспламенения определяют в открытой колбе нагреванием до появления пламени в колбе. Температура самовоспламенения на сотни градусов выше температур вспышки и воспламенения.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит не от испаряемости, а от их химического состава. Наибольшей температурой самовоспламенения обладают ароматические углеводороды, а также богатые ими нефтепродукты, наименьшей - парафиновые. Чем выше молекулярная масса углеводородов, тем ниже температура самовоспламенения, так как она зависит от окислительной способности. С повышением молекулярной массы углеводородов их окислительная способность возрастает, и они вступают в реакцию окисления (обуславливающую горение) при более низкой температуре.

Температура самовоспламенения характеризует также пожароопасные свойства НП при их внезапном контакте с воздухом (например, при внезапных течах из трубопроводов, задвижек и др.).

## 9. Низкотемпературные свойства

Низкотемпературные свойства нефтей и НП (топлив, масел) позволяют оценивать их подвижность, а также косвенно наличие в них некоторых групп УВ. Так, парафинистые НП застывают при более высоких температурах, присутствие смолистых веществ понижает температуру застывания. К низкотемпературным характеристикам нефтей и НП относят температуры помутнения, начала кристаллизации, фильтруемости, застывания, плавления.

### 9.1 Температура помутнения

**Температурой помутнения** считается та максимальная температура, при которой в проходящем свете топливо меняет прозрачность (мутнеет) при сравнении с эталонным (параллельным) образцом.

Температурой помутнения чаще всего характеризуют низкотемпературные свойства дизельных топлив, для них она составляет от 0 °С до минус 35 °С. Помутнение дизельных топлив очень часто обуславливается присутствием в них какого-то количества н-алканов, которые при охлаждении первыми образуют по всему объему топлива мелкие кристаллы.

По этому показателю судят о гигроскопичности карбюраторных и реактивных топлив и о возможности выпадения кристаллов льда, засоряющих топливоподающую систему, что особенно опасно при эксплуатации авиационных двигателей, работающих при низких температурах воздуха.

## 9.2 Температура начала кристаллизации

**Температура начала кристаллизации** характеризует низкотемпературные свойства авиационных топлив (бензины и керосины), в составе которых практически отсутствуют н-алканы. Температура начала кристаллизации определяется, так же как и температура помутнения. По достижении температуры помутнения топливо продолжают охлаждать до появления первых кристаллов.

За температуру начала кристаллизации принимают максимальную температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы ароматических углеводородов, прежде всего бензола. Эти кристаллы, хотя и не приводят к потере текучести топлив, тем не менее опасны для эксплуатации двигателей, поскольку забивают их топливные фильтры и нарушают подачу топлива. Поэтому по ТУ температура начала кристаллизации авиационных и реактивных топлив не должна превышать минус 60 °С.

## 9.3 Предельная температура фильтруемости

**Предельная температура фильтруемости** характеризует низкотемпературные свойства топлив (гл. обр. дизельных утяжеленного фракционного состава).

За ПТФ принимают ту температуру, при которой прохождение топлива через фильтр прекращается. Это связано с тем, что при определенной температуре образуется достаточно много кристаллов парафина, которые, осаждаясь на поверхности фильтра, прочно его забивают.

Обычно ПТФ ниже температуры помутнения на несколько градусов (3-8 °С).

## 9.4 Температура застывания

Большое значение при транспортировке и применении нефтепродуктов в зимних условиях имеет их подвижность при низких температурах.

Температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность, называется **температурой застывания**.

Потеря подвижности может быть вызвана либо повышением вязкости НП, либо образования множества кристаллов парафинов и церезинов, которые образуют сетку - кристаллический каркас. Скорость роста кристаллов прямо пропорциональна концентрации парафиновых углеводородов и обратно пропорциональна вязкости среды.

Существуют такие вещества, которые при добавлении к топливам и маслам понижают их температуру застывания. Такие вещества называются депрессорными присадками (депрессаторами).

## 10. Тепловые свойства

Все процессы переработки нефти и газа связаны с нагреванием или охлаждением материальных потоков, а их расчет базируется на знании тепловых свойств.

К тепловым свойствам относятся теплоемкость, теплота парообразования, энтальпия, теплопроводность, теплота плавления и сублимации, теплота сгорания и др.

**Теплоемкость** – это количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус. Различают массовую (Дж/кг\*К), мольную (Дж/кмоль\*К) и объемную (Дж/м<sup>3</sup>\*К) теплоемкости. Теплоемкость НП парафинового основания при одной и той же температуре приблизительно на 15% выше теплоемкости НП нафтового и ароматизированного состояния, имеющего ту же плотность.

Для химически чистых веществ **теплота парообразования (испарения)** представляет собой энергию, необходимую для испарения единицы массы вещества при постоянном давлении и температуре. Так как нефтяные фракции являются смесями УВ, то они выкипают в некотором интервале температур и в этом случае тепло затрачивается не только на испарение, но и на повышение температуры смеси.

Под **энтальпией** жидких НП при температуре Т понимают то количество тепла, которое необходимо затратить на нагрев единицы массы жидкости от 0 С до определенной температуры.

Величина НП в паровой фазе складывается из количества тепла, расходуемого на нагрев жидкого НП от 0С до температуры кипения, на его испарение и на перегрев паров от температуры кипения до заданной температуры.

**Теплопроводность** – это процесс распространения тепла в газообразных, жидких и твердых телах, проходящий без перемещения вещества этих тел, без конвекции и лучистого теплообмена. Теплопроводность НП зависит от их химического состава, фазового состояния, температуры и давления. Наименьшей теплопроводностью обладают газы и пары, наибольшей – твердые НП, промежуточное положение занимают жидкости.

Количество тепла, затрачиваемое при переходе вещества из твердого состояния в жидкое, называется **теплотой плавления**. Некоторые вещества могут переходить из твердого состояния в парообразное, минуя жидкое состояние. **Теплота сублимации** при этом равна сумме теплот плавления и испарения.

**Теплота сгорания** – количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1 кг жидкого (твердого) или 1 м<sup>3</sup> газообразного топлива при нормальных условиях. Различают высшую и низшую теплотворные способности.

## **Лекция №6. Химическая природа и состав нефти и газа**

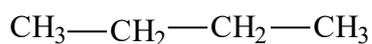
### **Алканы**

**Строение, изомерия.** Алканы – алифатические углеводороды, в молекуле которых атомы углерода связаны между собой и с атомами водорода одинарной связью ( $\sigma$ -связь). Отсюда и другое их название – предельные, или насыщенные, углеводороды. Родоначальник и простейший представитель алканов – метан  $\text{CH}_4$ . В молекуле метана, как и в молекулах других алканов, атом углерода находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации.

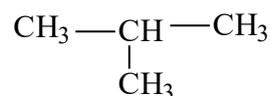
Общая формула соединений этого ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Каждый последующий его представитель отличается от предыдущего на группу  $\text{CH}_2$  (метиленовая группа). Такой ряд родственных органических соединений с однотипной структурой, близкими химическими и закономерно изменяющимися физическими свойствами называется гомологическим рядом; члены этого ряда – гомологами.

Гомологический ряд алканов по названию его первого представителя часто называют рядом метана. Три первых соединения этого ряда не имеют изомеров. Начиная с бутана, наблюдается явление изомерии, т.е. существование нескольких соединений с одинаковым качественным и количественным составом, с одинаковой молекулярной массой, но различными физическими и химическими свойствами.

Строение бутана  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  может быть представлено с помощью двух формул:



н-бутан

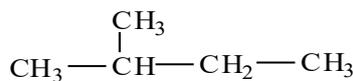


изобутан

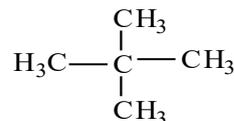
Такой вид изомерии называют структурной изомерией (в данном случае – изомерия углеродного скелета). Углеводороды с неразветвлённой углеродной цепью называют углеводородами «нормального строения» (н-бутан). С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана число изомеров быстро возрастает; так, для углеводорода  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  можно написать формулы трёх изомеров:



н-пентан



изопентан



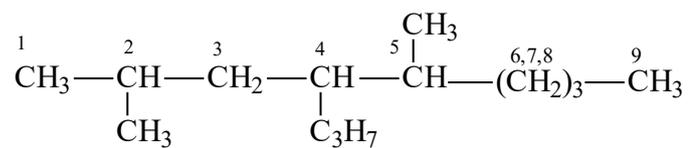
неопентан

Гексан ( $\text{C}_6$ ) имеет 5 изомеров; декан ( $\text{C}_{10}$ ) – 75, эйкозан ( $\text{C}_{20}$ ) – 366319.

Приведённые формулы изомеров бутана и пентана называют структурными. Они показывают не только какие атомы и в каком количестве входят в молекулу данного соединения, но и отражают порядок и характер связей между ними. Различают полную, или развёрнутую, структурную формулу:

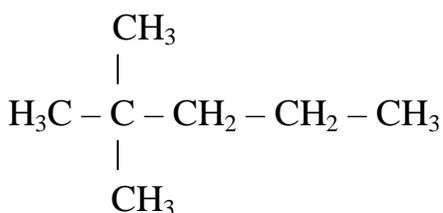




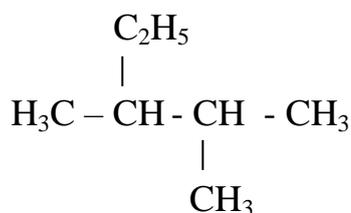


2,5-диметил - 4 - пропилнонан

По рациональной номенклатуре предельные углеводороды рассматриваются как производные метана, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Названия строят следующим образом. Называют по старшинству все заместители (указывая их количество, если они одинаковые) и основу названия – слово «метан». Приведём примеры углеводородов и назовём их по рациональной и систематической номенклатурам:



триметилпропилметан или  
2,2-диметилпентан



метилэтилизопропилметан или  
2,3-диметилпентан

Как видно из этих примеров, систематическая номенклатура – более удобная и совершенная.

### Физические свойства

Четыре первых представителя ряда метана – газообразные вещества, начиная с пентана ( $\text{C}_5$ ) до гексадекана ( $\text{C}_{16}$ ) углеводороды нормального строения – жидкости,  $\text{C}_{17}$  и выше – твёрдые вещества. В ряду метана для алканов нормального строения по мере роста молекулярной массы наблюдается увеличение температур кипения и плавления, а также плотности. Разница в температурах кипения соседних гомологов у нормальных алканов  $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$  составляет  $20 - 30^\circ\text{C}$  и постепенно она уменьшается до  $15^\circ\text{C}$  у углеводородов  $\text{C}_{15} - \text{C}_{20}$ .

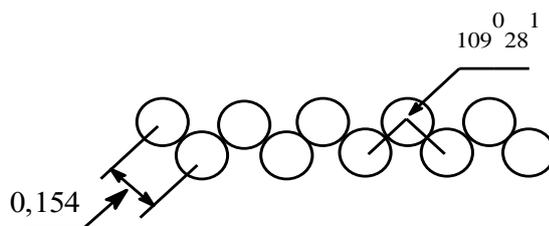
Алканы с разветвлённой цепью углеродных атомов кипят при более низких температурах по сравнению с алканами нормального строения; с увеличением числа заместителей, превращением молекул в более разветвлённые разница в температурах кипения алканов нормального и разветвлённого строения возрастает. Эта же закономерность наблюдается и для плотности.

Указанные закономерности становятся понятными, если вспомнить, что для перехода жидкого вещества в газообразное необходимо преодолеть межмолекулярные взаимодействия. Форма разветвлённых молекул стремится к сферической, при этом площадь поверхности уменьшается, и в результате уменьшаются межмолекулярные силы, которые теперь преодолеваются при более низкой температуре.

На температуру плавления алканов в кристаллическом состоянии большое влияние оказывает строение молекул, их способность «упаковываться» в кристаллы. Поэтому температура плавления 2,2-диметилбутана –  $99,7^\circ\text{C}$ , а 2,3-диметилбутана –  $128,4^\circ\text{C}$ .

Все алканы легче воды, их плотность не превышает  $0,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

Алканы практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Метан, этан и высшие гомологи не имеют запаха, средние обладают запахом бензина. В молекулах алканов цепочки углеродных атомов имеют зигзагообразную форму. Угол между валентностями составляет  $109^\circ28'$ ; центры углеродных атомов расположены друг от друга на расстоянии  $0,154 \text{ нм}$ , расстояние от центра углеродного атома до центра атома водорода  $0,11 \text{ нм}$ .



В процессе разработки месторождений физическое состояние и свойства углеводородов с изменением температуры и давления не остаются постоянными. Для правильного установления технологического режима эксплуатации месторождений и систем сбора нефти и газа необходимо знать изменение состояний и свойств углеводородов в широком диапазоне давления и температуры.

### Химические свойства и переработка

В молекулах алканов, как известно, все атомы связаны между собой прочными  $\sigma$ -связями, а валентности углеродных атомов полностью насыщены водородом. Поэтому алканы не вступают в реакции присоединения. Они проявляют при обычных условиях чрезвычайно высокую химическую инертность: не взаимодействуют с ионными реагентами (кислотами, щелочами), окислителями, активными металлами (поэтому, например, металлический натрий можно хранить в керосине).

По этой причине предельные углеводороды в своё время получили название парафинов\* (от лат. *parum affinis* - малое сродство).

Основные химические превращения алканов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (за счёт нагревания или УФ-облучения). При этом может произойти или разрыв связи С-Н с последующей заменой атома водорода на другой атом или группу атомов (реакции замещения), или же разрыв молекулы по связи С-С (реакции расщепления).

---

\* - В нефтяной практике парафинами называют твёрдые углеводороды, содержащиеся в нефтях и нефтепродуктах.

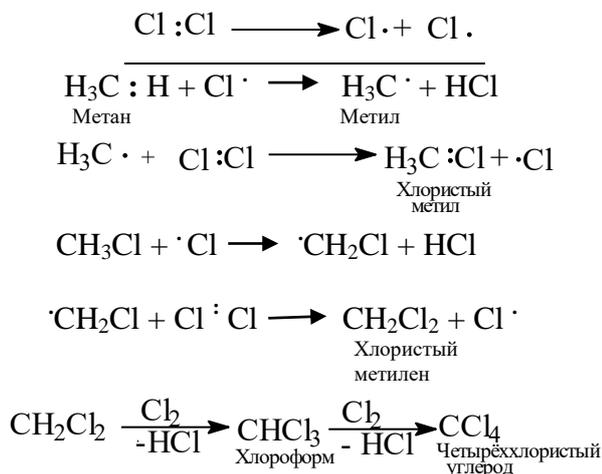
Несмотря на то, что энергии этих связей равны соответственно: 376,8-410,3 и 314-368,4 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идёт по связи С-Н. Это связано с большей доступностью связи С-Н для атаки химических реагентов.

Наибольший интерес для нефтехимии представляют следующие реакции:

**Галогенирование.** Эта реакция идёт сравнительно легко с замещением атомов водорода в алканах на галогены. Из галогенов наиболее широко используется хлор, вследствие его доступности, дешевизны и высокой химической активности.

Как было установлено Н.Н. Семёновым, эта реакция протекает по радикально цепному механизму.

Молекулярный хлор под влиянием света расщепляется на атомный, который инициирует (начинает) радикальную реакцию; он отщепляет водород от метана, образуя радикал - метил и хлористый водород. Метильный радикал взаимодействует с молекулярным хлором и стабилизируется в первый продукт хлорирования метана - хлористый метил, который по аналогичной схеме подвергается дальнейшему хлорированию, образуя последовательно хлористый метилен, хлороформ и тетрахлорметан (четырёххлористый углерод):



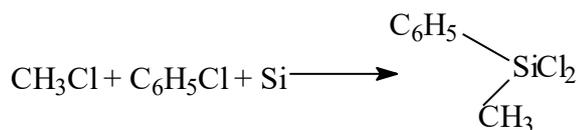
Подобно метану могут подвергаться хлорированию и другие алканы. Хлорирование углеводородов проводится в промышленных масштабах в паровой и жидкой фазах различными способами: при нагревании до 400-500 °С (термическое хлорирование), в присутствии катализаторов (каталитическое хлорирование) при специальном освещении реагирующих компонентов (фотохимическое хлорирование).

Хлорпроизводные метана и других низших алканов являются хорошими растворителями жиров, синтетических смол и каучуков, нитро- и ацетилцеллюлозы. Их можно использовать и для очистки призабойной зоны нефтяных скважин от смолисто-асфальтеновых и парафиновых отложений. Применяют также и при депарафинизации масел.

Хлорпроизводные алканов используют для получения спиртов, в том числе и высших спиртов:

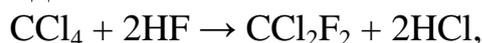


При пропускании хлористого метила (или смеси его с хлорзамещёнными ароматическими углеводородами) над медно-кремниевым сплавом при 300 °С образуются алкил- и арилхлорсиланы:



Алкил- и арилхлорсиланы являются исходным продуктом в синтезе кремнийорганических соединений, применяемых в производстве силиконовых жидкостей, консистентных смазок, смол и каучуков.

Хлороформ и четырёххлористый углерод используют для получения хлорфтор- и фторпроизводных:

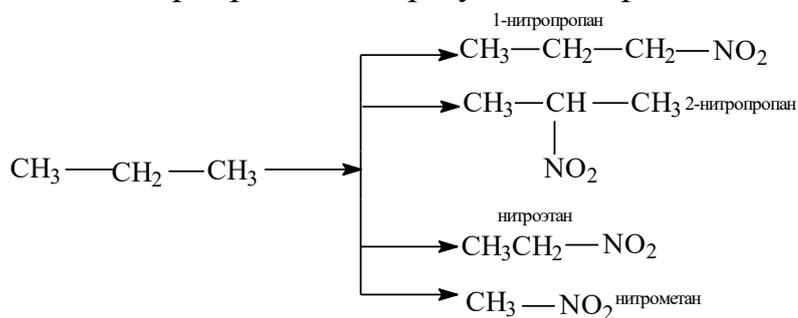


которые применяют в качестве хладагентов - фреонов.

Полностью фторированные алканы применяют в качестве инертных теплоносителей, в производстве полимеров-фторопластов.

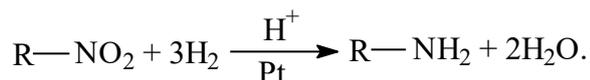
Хлорирование твёрдых парафинов осуществляют для получения присадок, понижающих температуру застывания масел (депрессорные присадки).

**Нитрование.** Нитрование алканов осуществляют с помощью азотной кислоты при температуре 200-450 °С. Нитрование всегда сопровождается частичным разложением углеводородов, что приводит к получению нитросоединений с меньшим числом атомов углерода. Из пропана таким путём помимо 1- и 2-нитропропанов образуются нитроэтан и нитрометан:



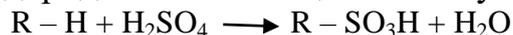
Нитрометан, нитроэтан, нитропропан являются хорошими растворителями эфиров целлюлозы, полимеров, лаков. Они могут применяться в качестве добавок, снижающих температуру самовоспламенения дизельных топлив.

Восстановлением нитроалканов в кислой среде можно получить амины:



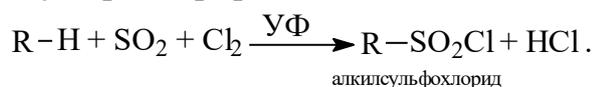
Амины используют для получения ингибиторов коррозии, поверхностно-активных веществ, для очистки газов от сероводорода.

**Сульфирование.** При слабом нагревании дымящая серная кислота сульфировает алканы, т. е. атом водорода в них замещается на сульфогруппу:



В результате образуются алкансульфонокислоты.

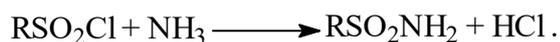
**Сульфохлорирование.** При действии на алканы смеси сернистого газа и хлора идёт реакция сульфохлорирования:



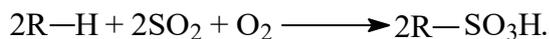
Сульфохлориды легко гидролизуются до сульфокислот:



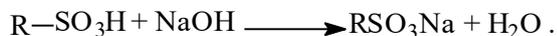
Взаимодействием сульфохлоридов с избытком аммиака получают сульфамиды:



Сульфокислоты могут быть получены также и реакцией сульфокисления:



Алкансульфокислоты образуют со щелочами соли – сульфонаты:

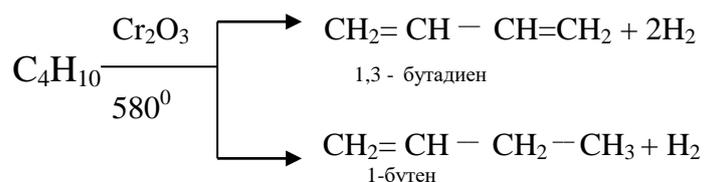


Сульфонаты и сульфамиды с 12-18 и выше атомами углерода, получаемые на основе жидких парафинов, выделяемых из дизельных фракций, служат в качестве поверхностно-активных и моющих веществ, эмульгаторов нефти и флотационных реагентов.

**Дегидрирование.** В присутствии катализатора при нагревании из алканов за счёт разрыва связи С-Н происходит отщепление атомов водорода, что приводит к образованию алкенов. Например, дегидрированием этана можно получить этилен:

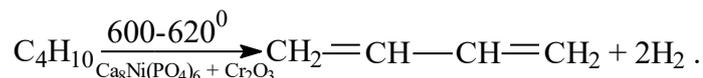


В результате дегидрирования бутана образуется бутилен или бутадиен:

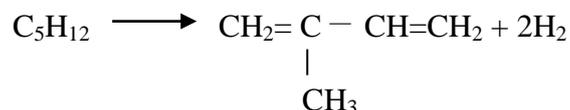


Образующаяся смесь изомерных бутиленов широко применяется для получения полимербензинов и в синтезе алкилатов, являющихся высокооктановыми компонентами бензинов.

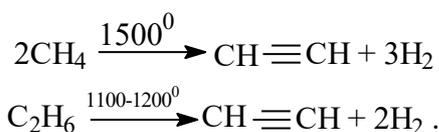
Особенно важен процесс дегидрирования бутана с целью получения бутадиена, который необходим для синтеза каучуков:



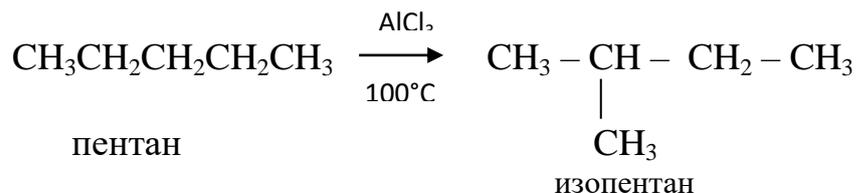
Дегидрированием изопентана, выделяемого из газового бензина и газов нефтепереработки, получают изопрен, также важный полупродукт для синтеза каучуков:



Дегидрирование низших алканов при очень высоких температурах приводит к образованию ацетилена:

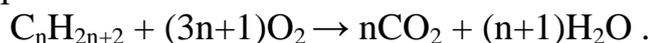


**Изомеризация.** Под влиянием катализаторов при нагревании алканы изомеризуются в углеводороды разветвлённого строения:



Реакция изомеризации используется для повышения октанового числа бензинов.

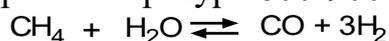
**Окисление.** В присутствии большого избытка кислорода (или воздуха) при высокой температуре алканы сгорают полностью до воды и диоксида углерода, например:



Эта реакция используется, главным образом, при получении из природного газа и нефтепродуктов тепловой энергии.

В технологии нефтехимических производств к окислению углеводородов относят также и конверсию углеводородов с получением синтез – газа. Синтез – газ представляет собой смесь монооксида углерода CO с водородом H<sub>2</sub> в объемном отношении от 1:1 до (2-2,3):1. Сырьем для конверсии может служить метан (природный газ), а также жидкие фракции нефти вплоть до мазута и сырой нефти.

Различают каталитическую и высокотемпературную некаталитическую конверсию углеводородов. Суть каталитической конверсии заключается в обработке углеводородов, в основном метана, водяным паром на катализаторе Ni на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 800-900<sup>0</sup>С:



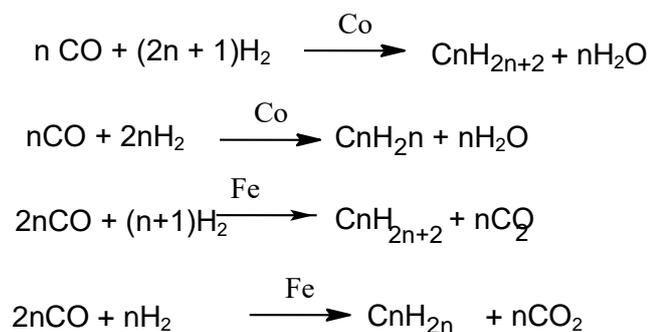
Одновременно с конверсией метана протекает также конверсия одного из продуктов – оксида углерода:



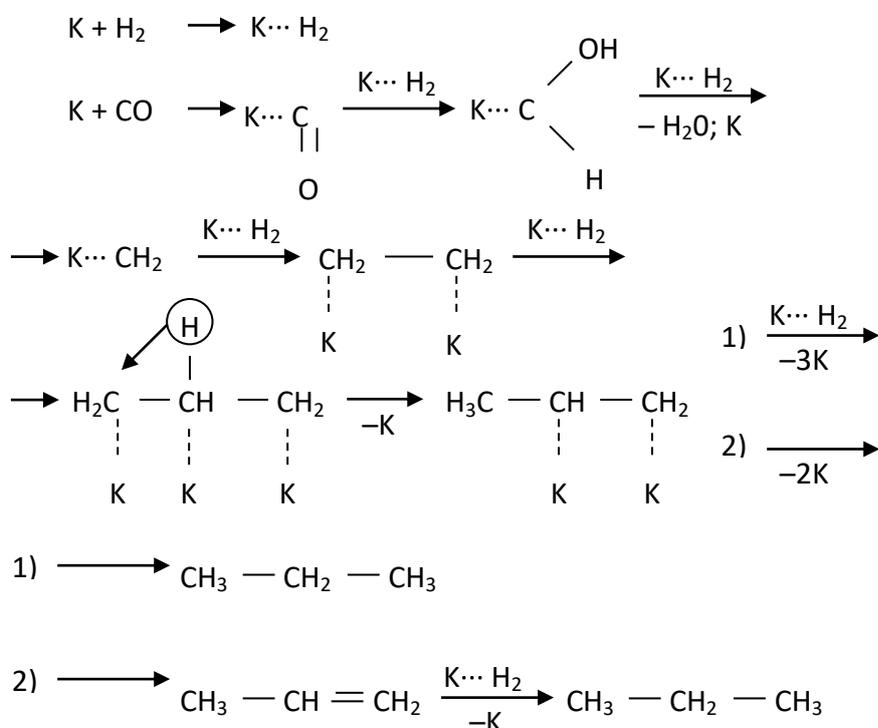
Выделяют два основных направления синтезов на основе оксида углерода – получение углеводородов и спиртов, сырьем для которых является синтез – газ. Получать синтез – газ можно не только конверсией метана, но также из твердого топлива – угля, запасы которого превосходят запасы нефти и газа. Синтезы из оксида углерода и водорода являются перспективными в развитии химической промышленности, так как обладают огромными запасами сырья и позволяют получать синтетическое жидкое топливо и метанол, являющийся сырьем для производства высокооктановой добавки к топливу (метил – трет – бутиловый эфир).

### Синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>.

В основе синтезов углеводородов из CO и H<sub>2</sub> лежит ряд химических реакций Фишера и Тропша, проводимых в присутствии катализатора, при температуре 200-300<sup>0</sup>С и под давлением до 3 мПа:



Рассмотрим предполагаемый механизм реакции Фишера – Тропша. В основном процесс можно свести к образованию и дальнейшему присоединению  $\text{CH}_2$  – группы и миграции водорода для образования наиболее термически устойчивого углеводорода ( $\text{K}$  – в данном случае катализатор). Например:



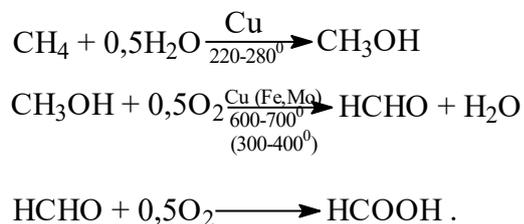
В результате получается широкий набор газообразных (углеводороды  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ), жидких [углеводороды, имеющие пределы кипения от  $40$  до  $180^\circ\text{C}$  (бензиновая фракция) и от  $180^\circ$  до  $320^\circ\text{C}$  (масляная фракция)] и твердых веществ (синтетический парафин). Образуется также до 5% масс. кислородсодержащих соединений. Варьировать состав продуктов синтеза Фишера – Тропша можно, изменяя состав катализатора, соотношение  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в сырье и время контакта.

В качестве катализатора используют цеолит или кизельгур с нанесенным на него кобальтом. Чаще применяют железный катализатор.



Окисление алканов кислородом воздуха в более мягких условиях приводит к получению смеси карбоновых кислот, спиртов, альдегидов, кетонов.

Окислением метана и продуктов его окисления можно получить метиловый спирт, формальдегид, муравьиную кислоту:

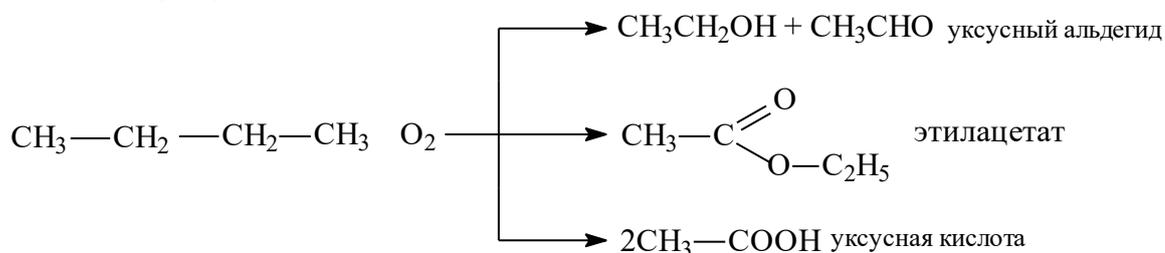


Метиловый спирт применяют в качестве горючего, растворителя, для предотвращения образования газовых гидратов в трубопроводах.

Формальдегид применяется во многих органических промышленных синтезах, большое количество его используется для получения пластмасс, пластификаторов, взрывчатых веществ. Применяют также для предотвращения бактериальной коррозии металлов, для борьбы с сульфатовосстанавливающими бактериями.

При неполном окислении этана образуются метиловый  $\text{CH}_3\text{OH}$  и этиловый  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  спирты, уксусный альдегид  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Для преимущественного получения спиртов используют воздух, обеднённый кислородом.

Исключительный интерес для промышленности представляет процесс неполного окисления бутана, позволяющий получить большое количество альдегида и уксусной кислоты:

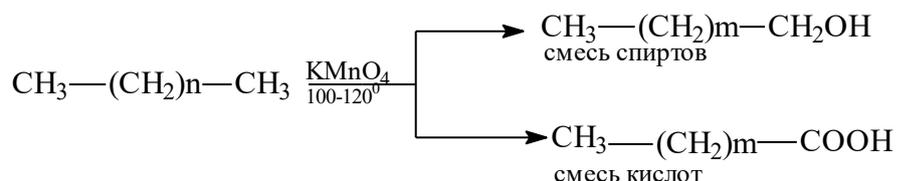


В зависимости от температуры процесса соотношение между продуктами окисления может существенно меняться.

Продукты окисления низших алканов находят применение в качестве готовой продукции или полупродуктов при синтезе присадок, моющих средств, алкилирующих агентов, компонентов ракетного топлива, растворителей.

Важное промышленное значение приобрело каталитическое окисление высших алканов ( $\text{C}_{12}-\text{C}_{25}$ ) с целью получения высших жирных спиртов и жирных кислот (ВЖС) (работы акад. С.С. Наметкина).

Сырьём являются парафины, получаемые при депарафинизации нефтепродуктов:



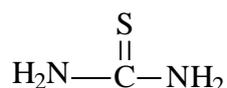
Образующиеся продукты используются для получения поверхностно-активных соединений, моющих средств, пластификаторов.

**Комплексообразование.** Газообразные алканы образуют твёрдые комплексы с водой. Эти комплексы относятся к так называемым соединениям включения или клатратным соединениям. Комплексы газообразных углеводородов с водой образуются при пониженной температуре ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ). Иногда в газопроводах они могут быть причиной закупорки. В присутствии молекул газа вода кристаллизуется с образованием клеток, в которых заключены молекулы алкана («гость»). Так, пропан при давлении 0,4 Мпа и температуре  $2^\circ\text{C}$  образует в воде кристаллическое соединение  $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ .

Алканы нормального строения, начиная с гептана, образуют при комнатной температуре соединения включения с мочевиной  $\text{H}_2\text{N}\text{---CO}\text{---NH}_2$ . В этих соединениях молекулы мочевины соединяются между собой с помощью водородных связей и образуют спиралевидные гексагональные каналы диаметром  $4,9 \text{ \AA}$ , в которых находятся молекулы алкана.

Диаметр эффективного поперечного сечения молекулы алкана нормального строения  $3,8 - 4,2 \text{ \AA}$ . Поэтому молекулы н-алканов уместаются в этом канале в отличие от молекул изоалканов, эффективный диаметр которых значительно больше. Благодаря этому комплексообразованием с мочевиной можно отделить н-алканы от разветвлённых алканов. Однако слаборазветвлённые алканы, молекулы которых имеют участок прямой цепи из 10 атомов углерода, также образуют устойчивые комплексы с мочевиной.

Тиомочевина



образует соединения включения с изопарафинами. Диаметр гексагонального канала, образованного молекулами тиомочевины в соединении включения, равен  $7 \text{ \AA}$ ; в этот канал могут быть легко включены молекулы даже сильно разветвлённых алканов. Молекулы углеводородов в соединениях включения мочевины и тиомочевины удерживаются с помощью сил Ван – дер – Ваальса. Возможно также наличие слабых водородных связей.

## Алканы нефти

Алканы занимают исключительно важное место среди углеводородов нефти. Так, природные газы представлены почти исключительно алканами.

Общее содержание алканов в нефтях составляет 40-50% (об.), а в некоторых нефтях оно достигает 50-70%. Однако есть нефти, в которых содержание алканов составляет всего 10-15%.

Лёгкие фракции любых нефтей почти целиком состоят из алканов. С повышением средней молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. В средних фракциях, выкипающих в пределах 200-300 °С, их содержится обычно не более 55-61%, а к 500 °С количество этих углеводородов снижается до 19-5% и менее.

**Газообразные алканы.** В зависимости от месторождений и методов добычи углеводородные газы подразделяются на природные, попутные и газы газоконденсатных месторождений.

*Природные газы* - газы чисто газовых месторождений. Они состоят, в основном, из метана (93-99%) с небольшой примесью этана, пропана, бутанов, пентанов. Во многих природных газах содержится значительное количество диоксида углерода, азота, а также сероводорода и благородных газов (Ar, Ne и др.).

В виду резкого преобладания метана большинство природных газов относят к так называемым сухим газам.

Месторождения природного газа размещаются в различных районах нашей страны. Особенно богата природным газом Западная Сибирь.

*Попутные газы.* Так принято называть газообразные углеводороды, сопровождающие сырую нефть. В условиях пластового давления эти газы растворены в нефти и в процессе её добычи выделяются вследствие снижения давления. Для этих газов характерно высокое содержание метана и наличие значительных количеств этана, пропана, бутанов и высших углеводородов вплоть до октана. Такие газы в отличие от сухих принято называть жирными или богатыми. Состав газов колеблется в значительных пределах и зависит от типа месторождения и условий добычи нефти. Попутные газы служат источником извлечения из них лёгкого бензина.

*Газы газоконденсатных месторождений.* Некоторые газовые месторождения с высоким пластовым давлением (до 25-30 МПа) отличаются тем, что газы насыщены жидкими нефтяными углеводородами. При разработке этих месторождений давление снижается, жидкие углеводороды конденсируются и могут быть отделены от газа в виде жидкого конденсата. После отделения конденсата газ приближается по составу к сухим газам, а конденсат содержит бензиновые и керосиновые фракции.

Химический состав газов, полученных из различных месторождений, приведён в табл.6.

Таблица 6

Состав газов некоторых месторождений (% об.)

Месторождения	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub> +другие
<i>Газовые</i>								
Заполярье	98,6	0,07	0,02	0,013	0,011	0,18	-	1,11
Уренгойское	95,2	1,0	0,33	0,07	0,03	0,40	-	3,009

Северо-Ставропольское	98,3	0,03	0,1	0,04	0,02	0,13	-	0,11
<i>Газоконденсатные:</i>								
Вуктыльское	74,8	8,7	3,90	1,80	6,40	0,10	-	4,30
Газлинское	93,0	3,2	0,90	0,47	0,13	0,10	-	2,20
Оренбургское	84,8	4,5	1,40	0,30	1,50	1,15	35,0	5,00
Астраханское	47,48	1,92	0,93	0,56	3,08	21,55	21,5	1,98
<i>Попутные газы:</i>								
Ромашкинское	39,0	20,0	18,5	6,2	4,7	0,1	-	11,5
Туймазинское	41,0	21,0	17,4	6,8	4,6	0,1	2,0	7,1
Жизновское	82,0	6,0	3,0	3,5	1,0	5,0	-	1,5
Небит-Дагское	85,7	4,0	3,5	2,0	1,4	2,09	0,01	1,3
Сызранское	31,9	23,9	5,9	2,7	0,8	1,6	1,70	31,5
Лирхановское	30,1	20,2	23,6	10,6	4,8	1,5	2,40	6,8

Природные газы широко используются как бытовое и промышленное топливо, служат ценнейшим сырьём для химической и нефтехимической промышленности. Сжиженные нефтяные газы используют в качестве растворителей для извлечения остаточной нефти из пласта.

**Жидкие алканы.** Содержание жидких алканов в зависимости от месторождения нефти колеблется от 10 до 70 %. Наиболее богаты ими мангышлакские, сибирские, татарские, башкирские нефти. При фракционной разгонке эти углеводороды попадают в бензиновый ( $C_5-C_{10}$ ) и керосиновый ( $C_{11}-C_{16}$ ) дистилляты. В настоящее время в нефтях найдены все возможные изомеры пентана, гексана и гептана.

Обычно нефть содержит, главным образом, два-четыре десятка индивидуальных нормальных и изомерных алканов, остальные присутствуют в незначительных количествах.

Наиболее характерно содержание алканов нормального и слаборазветвлённого строения. Причём из последних наиболее часто встречаются метилзамещённые.

В табл. 7 приведены усреднённые данные о содержании индивидуальных алканов в бензиновых фракциях нефтей.

Из 18 изомеров октана обнаружено 17. Из 35 возможных изомеров нонана обнаружено 24.

Декан и его десять изомеров выделены, а большая часть обнаружены спектроскопическим методом.

Из углеводородов  $C_{11}-C_{16}$  найдены ундекан, додекан, три- и тетрадекан, пентадекан и гексадекан.

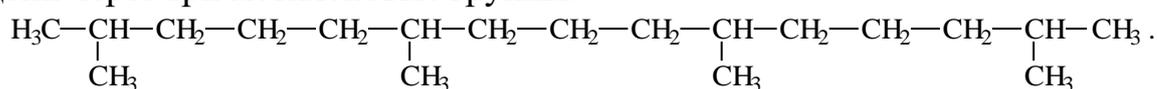
Таблица 7

Относительное содержание алкановых углеводородов  
во фракциях различных нефтей

Углеводороды	Среднее содержание во фракции, % от суммы алканов	
	для нефтей СНГ	для зарубежных нефтей
Фракция 60-95 <sup>0</sup> С		
н-гексан	23,0	35,9
2-метилпентан	14,9	14,0
3-метилпентан	12,0	12,0

2,2-диметилпентан	3,3	1,5
2,4-диметилпентан	4,0	3,5
2,3-диметилпентан	8,8	2,6
3,3-диметилпентан	1,7	-
2-метилгексан	14,0	20,0
3-метилгексан	14,9	10,5
3-этилпентан	3,4	-
Фракция 95-122 °С		
н-гептан	52,6	49,2
2,2-диметилгексан	1,1	5,7
2,3-диметилгексан	4,0	11,8
2,4-диметилгексан	4,7	5,1
2-метилгептан	23,8	-
3-метилгептан	8,1	-
4-метилгептан	5,7	28,2

В некоторых нефтях обнаружены изопреноидные углеводороды - разветвлённые алканы с правильным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы:



Содержание их в различных нефтях составляет до 9 %.

Изопреноидные углеводороды представляют особый интерес для геохимии нефти, поскольку обладают специфической структурой, характерной для биохимических компонентов. Особенности их строения и высокая концентрация в различных нефтях свидетельствуют в пользу их биогенной природы.

При изучении распределения в нефтях нормальных алканов и алканов изостроения обнаружены закономерности, связанные с типом нефти. В нефтях метанового типа преобладают нормальные алканы (до 50 %). В нефтях нафтенового типа содержатся преимущественно изоалканы (до 75 % и более). Они могли образоваться в нефтях из фитола - ненасыщенного алифатического спирта растительного происхождения, который является составной частью хлорофилла.

Так как нефти метанового типа относятся к старым нефтям, преобладание в них алканов нормального строения объясняют протеканием реакций отщепления боковых цепей у углеводородов изостроения. Преимущественное содержание изоалканов в нафтеновых нефтях свидетельствует, что они относятся к молодым, не претерпевшим ещё значительных превращений.

Жидкие алканы имеют большое значение в жидких топливах. Установлено, что нормальные алканы являются носителями детонирующих свойств, в результате чего их присутствие в бензинах нежелательно.

Напротив, они желательны в дизельном топливе, т. к. с увеличением длины цепи повышается так называемое цетановое число, которое характеризует способность дизельного топлива к воспламенению.

Алканы разветвлённого строения придают бензинам антидетонационные свойства, характеризуемые октановым числом.

Жидкие алканы, входя в состав бензина, керосина и других продуктов переработки нефти, используют в первую очередь как топлива. Значительное количество нормальных алканов используют для получения синтетических жирных кислот, спиртов и поверхностно-активных веществ. Кроме того, они являются сырьём для микробиологической промышленности, производящей белково-витаминные концентраты.

**Твёрдые алканы.** Твёрдые алканы присутствуют во всех нефтях. Для всех твёрдых алканов укрепилось техническое название “парафины”. Парафинов в нефтях содержится мало (0,1-5%). Однако встречаются высокопарафинистые нефти с содержанием 7-27% твёрдых парафинов.

Основная их масса содержится в мазуте, при перегонке которого углеводороды с числом углеродных атомов от 17 до 35 попадают в масляные дистилляты, а  $C_{36}-C_{55}$  остаются в гудроне. По химическому составу углеводороды, выделенные из масляных фракций, составляют более 75% нормальных алканов и небольшие количества циклоалканов и разветвлённых углеводородов. Они имеют температуру плавления 45-54 °С, температуру кипения до 550 °С, плотность 0,860-0,940 и молекулярную массу 300-500. Твёрдые углеводороды с числом углеродных атомов от 36 до 55 носят название *церезины*. В состав церезинов входят алканы нормального и изостроения, которые могут содержать в молекуле циклоалкановые и ароматические структуры. Церезины имеют температуру плавления 65-88 °С, температуру кипения выше 600 °С, молекулярную массу 500-750. По внешнему виду похожи на воск.

Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент. Церезины же кристаллизуются в виде мелких игл, поэтому они не образуют прочных застывающих систем, как парафины.

В нефти парафины находятся в растворённом и взвешенном состоянии. На холоде растворимость их в нефти и нефтяных фракциях невелика, но при нагревании около 40 °С парафины неограниченно растворяются в них. Так как в недрах Земли повышенная температура, то в нефтях парафины находятся в растворённом состоянии, выделяясь из них в виде твёрдой фазы при подъёме нефти на поверхность. Поэтому при содержании их в нефти в пределах 1,5-2 % парафины отлагаются в скважинах и промысловых нефтесборных трубопроводах, затрудняя эксплуатацию скважин и транспорт нефти.

Парафины и церезины имеют разнообразное применение в химической промышленности, в производстве вазелина, в пропитке древесины, аппретировании тканей, в качестве изолирующего материала в электро- и радиотехнике.

Парафины применяют в качестве загустителя в производстве пластических смазок. Особенно большое значение они имеют, также как и жидкие алканы, для производства синтетических жирных кислот и спиртов.

## Лекция №7. Циклоалканы

Циклоалканы или цикланы – углеводороды, содержащие в молекуле циклы (кольца), построенные из атомов углерода (карбоциклические соединения), связанных между собой  $\sigma$ -связью. Цикланы входят в состав алициклических соединений. Общая формула циклоалканов  $C_nH_{2n}$ . Следовательно, молекулы цикланов, не имеющие заместителей, состоят из связанных между собой и замкнутых в кольца групп  $CH_2$  (метиленовая группа); отсюда и другое их название – полиметиленовые соединения.

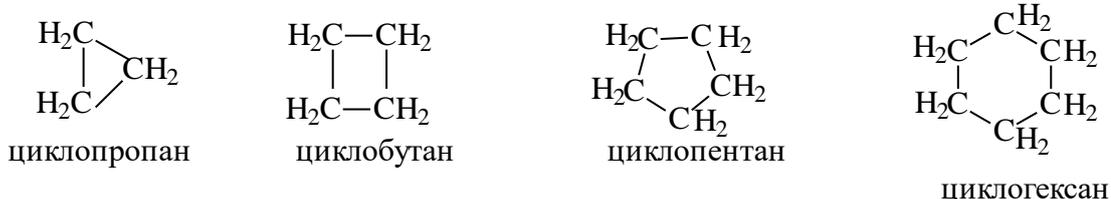
В технической литературе (в том числе и в нефтяной) циклоалканы называют *нафтенами*. Последнее название им дал В.В. Марковников, впервые открывший эти углеводороды в 1833 году в бакинских нефтях.

Циклоалканы по числу циклов в молекуле подразделяются на моноцикланы (общая формула  $C_nH_{2n}$ ), бицикланы ( $C_nH_{2n-2}$ ) и полицикланы ( $C_nH_{2n-4}$ ,  $C_nH_{2n-6}$  и т.д.).

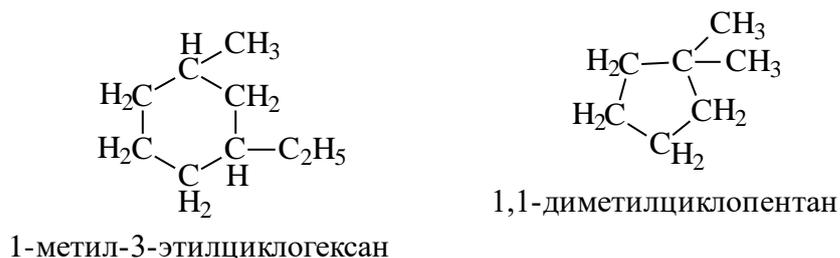
### Номенклатура и изомерия

#### 1. Моноцикланы.

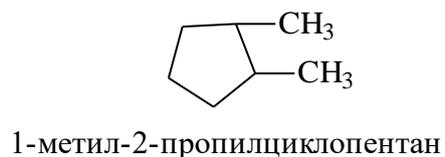
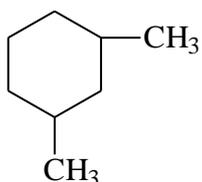
Название циклоалканов образуется путём добавления приставки *цикло-* к названию соответствующего линейного алкана с тем же числом атомов углерода:



Замещённые циклоалканы называют и нумеруют так же, как и их ациклические (нециклические аналоги):

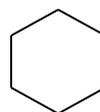
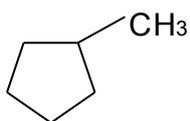


Для удобства циклоалканы часто изображают в виде геометрических фигур. При этом подразумевается, что во всех углах фигуры находятся атомы углерода, а все свободные валентности заняты атомами водорода:

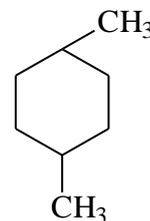
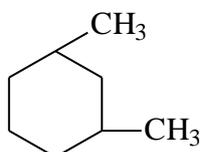
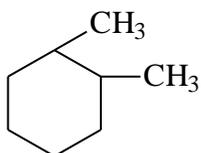


Для циклоалканов возможны следующие виды изомерии:

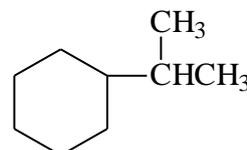
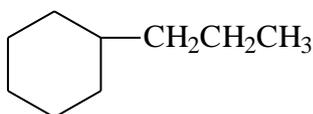
а) Изомерия, связанная с размером цикла:



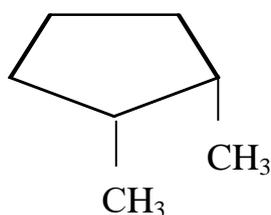
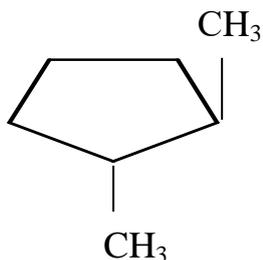
б) Изомерия, зависящая от положения заместителей в цикле:



в) Изомерия боковых цепей

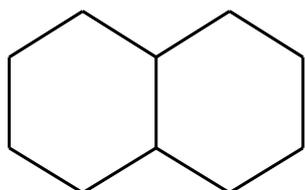


г) Изомерия, связанная с расположением боковых цепей в пространстве - геометрическая (цис-, транс-) изомерия:

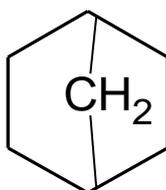


## 2. Бициклические циклоалканы.

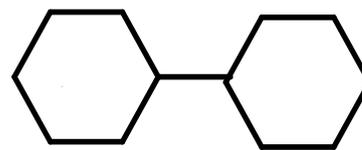
Когда 2 цикла имеют два общих соседних атома углерода, то они образуют конденсированную систему. Если общими для двух циклов являются несмежные атомы, возникает мостиковая система. Циклы, связанные простой связью, называют ансамблями циклов.



Конденсированная система  
бицикло [4,4,0] декан



мостиковая система  
бицикло [2,2,1] гептан



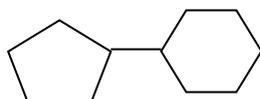
ансамбль циклов  
бициклогексил  
(бициклогексан)

Цепи атомов или валентности, соединяющие узловые атомы молекулы, называют мостиками. Узловыми считаются наиболее замещённые атомы.

Конденсированные и мостиковые системы, состоящие только из двух циклов, называют как и алканы с тем же общим числом углеродных атомов, добавляя приставку “бицикло”. Число атомов углерода в каждом из трёх мостиков указывают в квадратных скобках между приставкой “бицикло” и названием углеводорода. Цифры располагают в порядке уменьшения и отделяют друг от друга точкой.

Ансамбли двух одинаковых циклоалканов называют с помощью приставки “би-”, помещённой либо перед названием соответствующего одновалентного остатка, либо перед названием соответствующего углеводорода.

Ансамбли неодинаковых циклоалканов называют, выбирая более сложный цикл в качестве основного, а другой рассматривают как заместитель:



циклопентилциклогексан

## Физические свойства

Циклоалканы имеют более высокие температуры кипения и плавления, чем соответствующие алканы. Объясняется это тем, что вследствие более жёсткой структуры молекулы циклоалканов плотнее упаковываются в жидком или твёрдом состоянии, что увеличивает силы межмолекулярного взаимодействия.

Наличие одного алкильного заместителя в структуре циклоалкана нарушает симметрию молекулы, что приводит к резкому уменьшению температуры плавления.

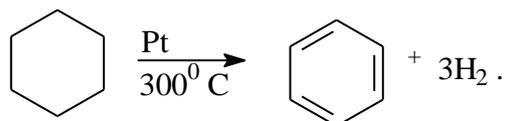
На температуру кипения оказывает влияние расположение заместителей. Циклоалканы, имеющие заместители у соседних атомов углерода в цикле, кипят при более высокой температуре

Температуры плавления моноалкилзамещённых циклоалканов намного ниже, чем у соответствующих алканов.

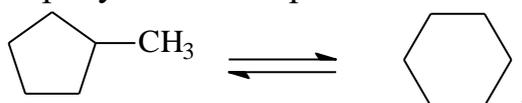
С увеличением числа и длины алкильных заместителей физические свойства циклоалканов приближаются к свойствам алканов.

## Химические свойства и переработка

По химическим свойствам циклоалканы близки к алканам. Они весьма устойчивы к действию самых разнообразных реагентов и в химические реакции вступают только в очень жёстких условиях или в присутствии активных катализаторов. Однако циклоалканы всё же легче, чем алканы, взаимодействуют с серной и азотной кислотами. В присутствии катализаторов (платины, палладия и никеля) шестичленные цикланы *дегидрируются* в соответствующие ароматические углеводороды (реакция Зелинского):



Эти реакции послужили основой для создания промышленного процесса каталитического риформинга (платформинга), с помощью которого получают ароматические углеводороды ряда бензола, широко используемые как высокооктановые компоненты к бензинам и сырьё для нефтехимического синтеза. При риформинге нефтяных фракций содержащиеся в них циклопентановые углеводороды *изомеризуются* в циклогексановые с последующим дегидрированием в ароматические углеводороды. Эта же реакция легко протекает в присутствии хлористого алюминия:

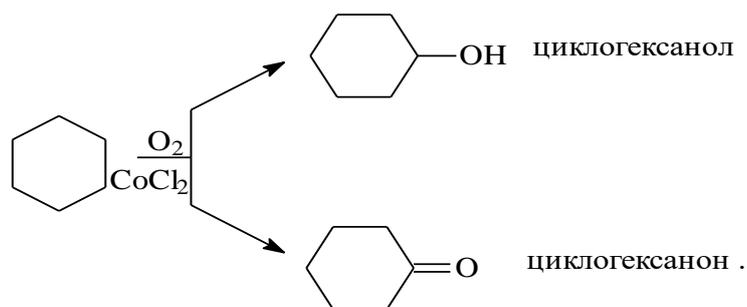


Циклогексаны, так же как и алканы, *окисляются* с трудом, образуя дикарбоновые кислоты или продукты окисления без разрыва кольца. Так, в присутствии сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) при  $100^\circ\text{C}$  из пяти- и шестичленных циклов образуются дикарбоновые кислоты:

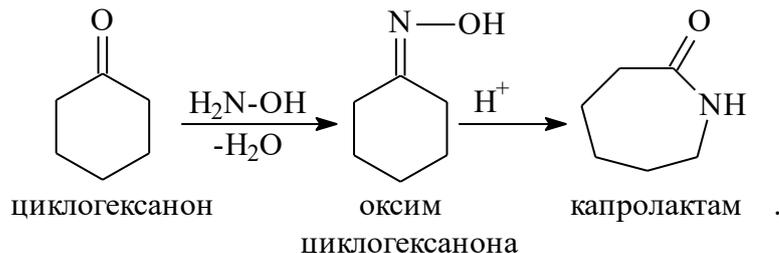


Дикарбоновые кислоты широко применяются в нефтехимическом синтезе. В частности, на их основе получают полиэфирные и полиамидные волокна.

В более лёгких условиях окисления циклоалканы окисляются без разрыва цикла. При этом в зависимости от условий из циклогексана могут быть получены спирт (циклогексанол) или кетон (циклогексанон):



Циклогексанол применяют как растворитель для полимеров, а циклогексанон - в производстве капролактама. Капролактам используется для получения полиамидного волокна - капрона.

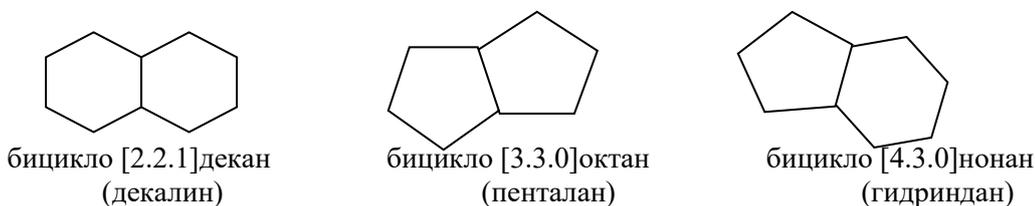


### Циклоалканы нефти, влияние на свойства нефтепродуктов

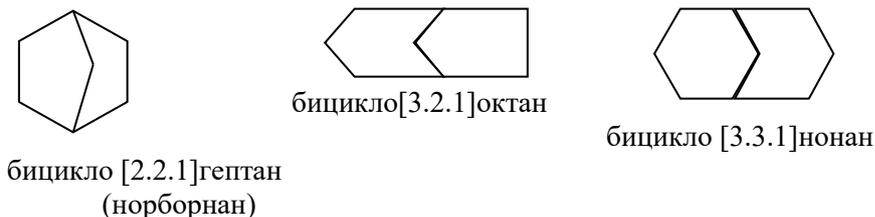
Нефти содержат от 25 до 75 % (масс.) циклоалканов. Содержание и распределение структур циклоалканов по фракциям определяется типом нефти.

Моноциклические циклоалканы являются преобладающими компонентами нефти. Они представлены преимущественно метилзамещёнными циклопентанами и циклогексанами. Преобладают соединения, замещённые в положении 1,3 и 1,2,3. Циклогексановые гомологи более распространены, чем циклопентановые. Аномально высокое содержание этих углеводородов связано с происхождением нефти. В небольшом количестве в нефтях найдены алкилциклогептаны.

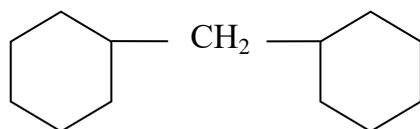
Из бициклоалканов в нефтях найдены конденсированные



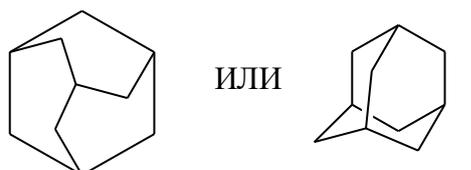
мостиковые соединения:



и их гомологи. Наиболее широко распространены имеющие практическое значение декалины. Кроме конденсированных бициклоалканы могут быть представлены в нефтях гомологами дициклопентила и циклогексила, циклопентилциклогексила и дициклогексилметана:



Из трициклических циклоалканов в нефтях обнаружен лишь трицикло (3.3.1.1.)декан (адамантан) и его гомологи:



Молекула адамантана очень устойчивая. Кристаллическая решётка у него такая же, как у алмаза.

В высших фракциях нефти содержатся полициклические алканы, молекулы которых представляют системы конденсированных 4,5 и 6-ти циклов с короткими боковыми цепями (терпаны, стераны), происхождение которых связывается со стероидами, широко распространёнными в живой природе.

Моноциклические циклоалканы с длинными боковыми цепями, а также циклоалканы сложной конденсированной структуры представляют собой при обычной температуре твёрдые вещества. Они являются компонентами парафинов и церезинов.

В настоящее время из нефтей выделяют лишь циклогексан, который используют в нефтехимическом синтезе, и производные адамантана, применяемые в различных областях (лекарственные вещества, полимеры и др.). Другие циклоалканы нефтей используют в качестве добавок к бензинам, либо перерабатывают с целью получения ароматических углеводородов.

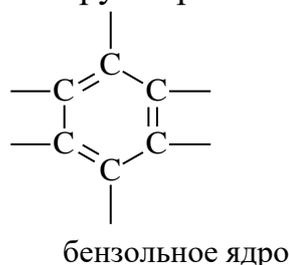
Чем больше циклоалканов содержат бензины и керосины, тем более высококачественными топливами они являются. По отношению к детонационной стойкости они занимают среднее положение между алканами нормального строения и аренами. Наиболее высокими антидетонационными свойствами обладают циклопентан и циклогексан.

В дизельных топливах желательны моноциклоалканы с длинными боковыми цепями. Для реактивных топлив особенно желательны малоразветвлённые моноциклоалканы, поскольку при сгорании они выделяют много тепла и обладают низкой температурой застывания.

Для смазочных масел предпочтительнее моно- и бициклические циклоалканы с длинными боковыми цепями. Они имеют хорошую вязкость, смазывающую способность, низкую температуру застывания.

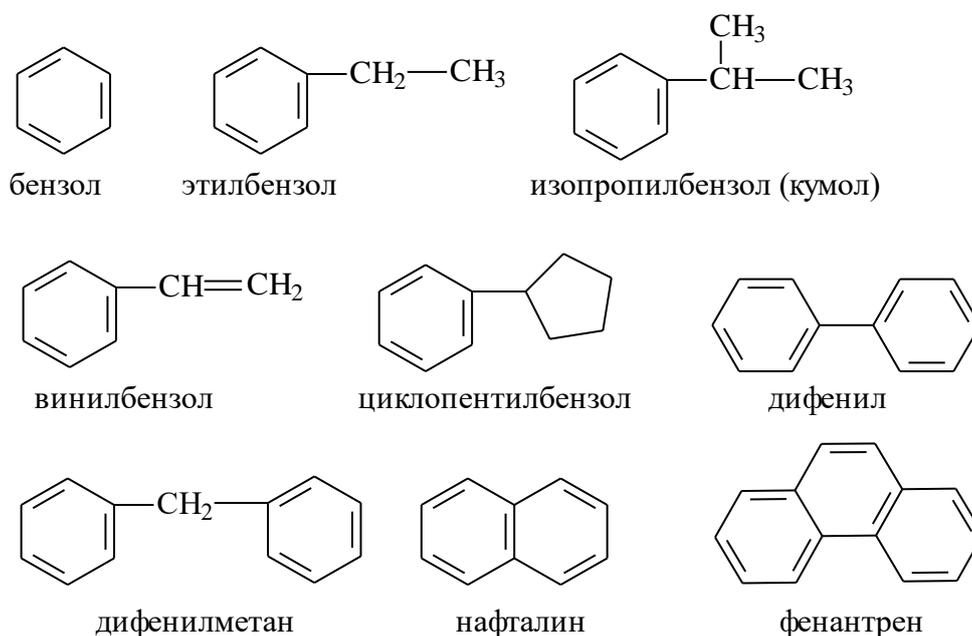
## Лекция №8. Ароматические углеводороды и углеводороды смешанного строения.

Арены, или ароматические углеводороды, - соединения, содержащие в молекуле особую циклическую группировку из шести атомов углерода, которая называется бензольной группировкой (бензольное ядро):



Название углеводородов этой группы «ароматические соединения» - случайное и сегодня потеряло свой первоначальный смысл. Действительно, первые открытые соединения или обладали специфическим, иногда приятным запахом, или были выделены из природных сильно пахнущих продуктов. Но количество «ароматных» веществ среди многочисленных известных соединений этой группы невелико. В то же время наблюдается ряд особенностей в строении, физических свойствах и химическом поведении этих веществ, связанных с наличием в молекуле бензольных группировок.

Различают одноядерные (одна бензольная группировка в молекуле) и многоядерные ароматические углеводороды, содержащие две или более бензольные группировки. В молекулах аренов в качестве боковых цепей могут находиться углеводородные радикалы с неразветвлённой или разветвлённой углеродной цепочкой, а также содержащие двойные или тройные связи и циклические группировки:



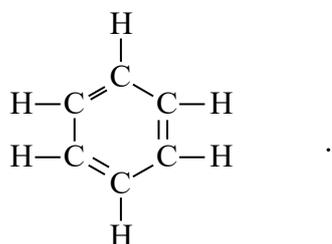
Следовательно, арены могут содержать в молекуле наряду с ароматическими ядрами разнообразные по строению алифатические цепи, а также включать в состав молекулы другие, (не содержащие ядер бензола), циклические группировки.

Первый и один из наиболее важных представителей гомологического ряда одноядерных ароматических углеводородов – бензол  $C_6H_6$ . Отсюда и общее название гомологического ряда – ряд бензола.

### Строение бензола

Общая формула моноциклических аренов  $C_nH_{2n-6}$  показывает, что они являются ненасыщенными соединениями.

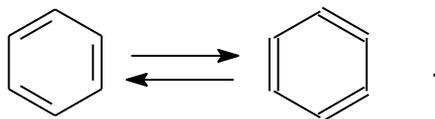
В 1865 г. немецкий химик А.Ф. Кекуле предложил циклическую формулу бензола с сопряжёнными связями (чередуются простые и двойные связи) – циклогексатриен-1,3,5:



Такая структура молекулы бензола не объясняла многие свойства бензола:

- 1) для бензола характерны реакции замещения, а не присоединения, свойственные ненасыщенным соединениям. Реакции присоединения возможны, но протекают труднее, чем для алкенов.
- 2) Бензол не вступает в реакции, являющиеся качественными реакциями на непредельные УВ (с бромной водой и раствором  $KMnO_4$ ).

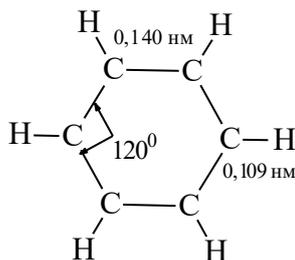
Чтобы выйти из этого затруднения, Кекуле был вынужден допустить возможность постоянного изменения положения двойных связей в молекуле бензола, т.е. выдвинул теорию "осцилляции", согласно которой двойные связи не фиксированы на одном месте:



Проведённые позже электронографические исследования показали, что все связи между атомами углерода в молекуле бензола имеют одинаковую длину 0,140 нм (среднее значение между длиной простой связи  $C-C$  0,154 нм и двойной связи  $C=C$  0,134 нм). Угол между связями у каждого атома углерода равен  $120^\circ$ . Молекула представляет собой правильный плоский шестиугольник.

Современная теория для объяснения строения молекулы  $C_6H_6$  использует представление о гибридизации орбиталей атома углерода.

Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Каждый атом «С» образует три  $\sigma$ -связи (две с атомами углерода и одну с атомом водорода). Все  $\sigma$ -связи находятся в одной плоскости:



Каждый атом углерода имеет один  $p$ -электрон, который не участвует в гибридизации. Негибридизированные  $p$ -орбитали атомов углерода находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости  $\sigma$ -связей. Каждое  $p$ -облако перекрывается с двумя соседними  $p$ -облаками, и в результате образуется единая сопряжённая  $\pi$ -система (рис. 1).

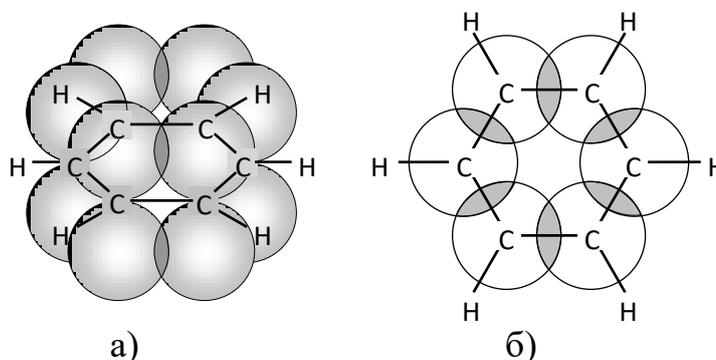
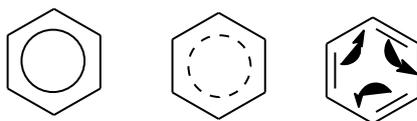


Рис.1. Взаимное перекрывание  $2p$ -орбиталей в молекуле бензола:  
а – вид сбоку; б – вид сверху

В результате такого равномерного перекрывания  $2p$ -орбиталей всех шести углеродных атомов происходит «выравнивание» простых и двойных связей, т.е. в молекуле бензола отсутствуют классические двойные и одинарные связи. Равномерное распределение  $\pi$ -электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное  $\pi$ -электронным сопряжением, и является причиной высокой устойчивости молекулы бензола.

В настоящее время нет единого способа графического изображения молекулы бензола с учётом его реальных свойств. Практически это и невозможно сделать. Но чтобы подчеркнуть выравнивание  $\pi$ -электронной плотности в молекуле бензола, прибегают к помощи следующих формул:



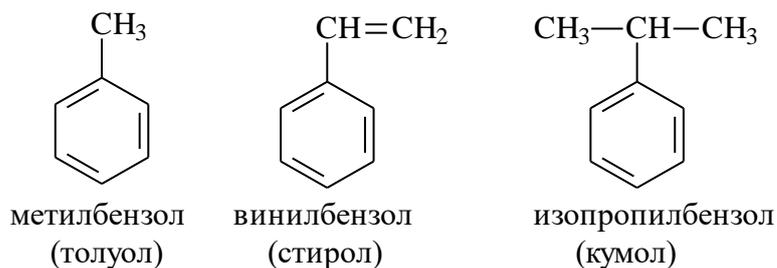
Таким образом, по современным данным все связи между атомами углерода в кольце бензола одинаковы и по длине занимают промежуточное положение между одинарными и двойными. Однако в конденсированных

аренах не все межатомные связи в кольце сохраняют равнозначность, вследствие чего для них применяется более общее изображение с тремя двойными связями.

## Номенклатура и изомерия

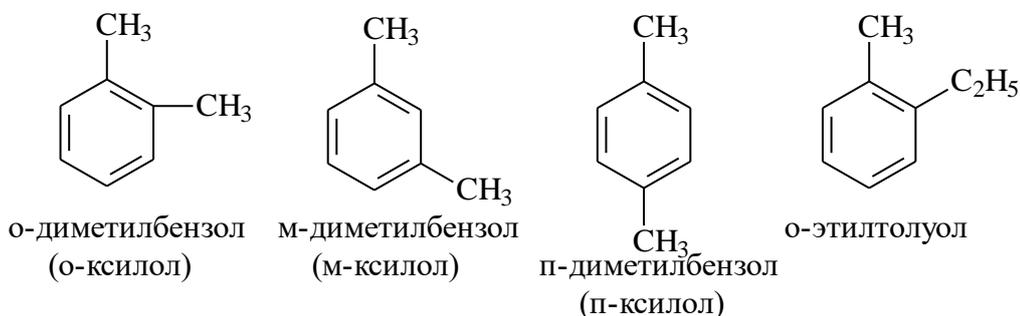
### 1. Монозамещённые бензолы

Простые производные бензола называют замещёнными бензола. В этом случае заместитель обозначается приставкой перед словом “бензол”. Так, бензол, в котором один из атомов водорода заменен на этильную группу, называется этилбензолом. Многие бензолы имеют тривиальные названия, которые широко распространены:



### 2. Дизамещённые бензолы

Три возможных изомера дизамещённых бензолов обозначаются приставками “орто-, мета-, пара-”:

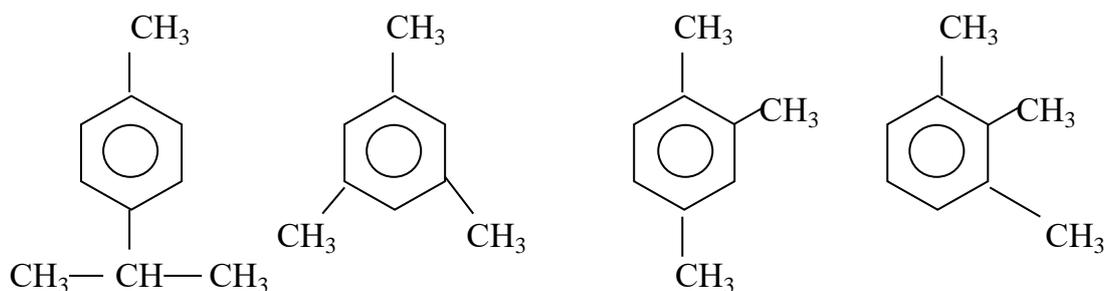


Если заместители неодинаковы, то их перечисляют перед словом бензол в алфавитном порядке, например, о-пропилэтилбензол.

Если один из заместителей отвечает монозамещённому бензолу с тривиальным названием (например, толуол), то дизамещённый бензол в этом случае называют как производное этого соединения.

В отличие от диметилциклоалканов диметилбензолы являются плоскими и не имеют “цис-, транс-изомеров”.

Если в одном кольце присутствуют два или более заместителей, их положение можно указать цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, у которых расположены заместители, должны быть наименьшими:



1-метил-4-изопро-  
пилбензол  
(цимол)

1,3,5-триметил-  
бензол  
(мезитилен)

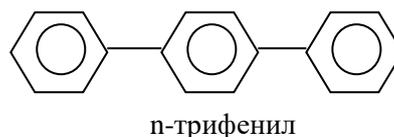
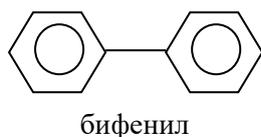
1,2,4-триметил-  
бензол  
(псевдокумол)

1,2,3-триметил-  
бензол  
(гемеллитон)

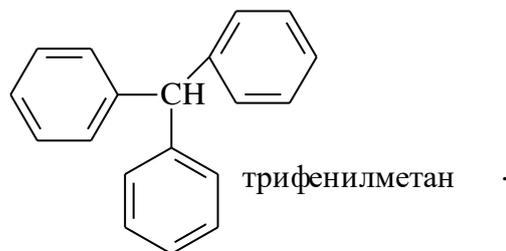
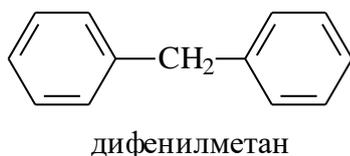
При удалении атома водорода от одного из углеродных атомов бензола образуется *фенильная* группа  $C_6H_5-$ , а при удалении одного метильного водорода из молекулы толуола – бензильная группа  $C_6H_5-CH_2-$ . Общие названия групп, производных от ароматических соединений, – *арилы*.

### 3. Полициклические арены

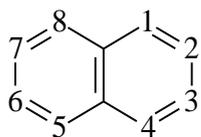
Углеводороды, в которых два или более бензольных кольца связаны простой связью, в соответствии с числом колец называют би-, три - и т.д. фенилами, например:



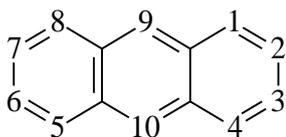
Ди- и полиарилалканы называются как арилзамещенные алканы:



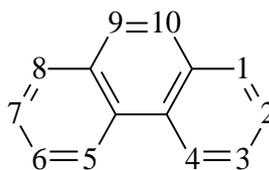
Для многих конденсированных аренов употребляются тривиальные названия:



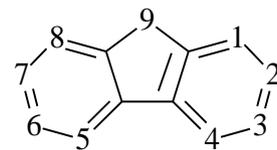
нафталин



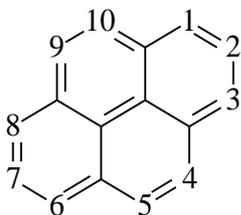
антрацен



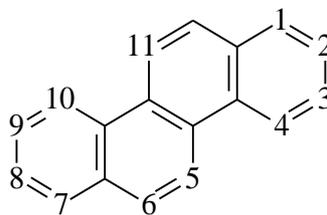
фенантрен



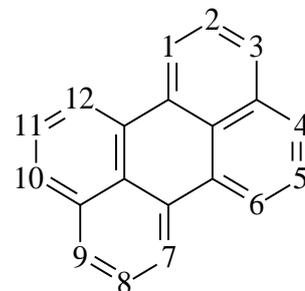
флуорен



пирен



хризен



перилен

Номера, которыми обозначены атомы, используют при необходимости для указания положения заместителей.

### Физические свойства

Физические свойства аренов связаны с числом атомов углерода, наличием заместителей и расположением их в молекуле. Арены имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие циклоалканы. Это объясняется плотной упаковкой их молекул (плоское кольцо), а также более сильным физико-химическим взаимодействием между молекулами вследствие наличия  $\pi$ -электронов.

Гомологи с рядом расположенными алкильными заместителями кипят при более высоких температурах, чем *n*-изомеры.

Температуры плавления аренов тем выше, чем симметричнее расположены алкильные заместители. Это объясняется тем, что асимметрия затрудняет упорядочение вещества в твёрдом состоянии.

Увеличение числа циклов сопровождается повышением температуры плавления. Появление боковых цепей снижает температуру плавления, а удлинение цепи приводит к её повышению.

Все гомологи, более богатые водородом, обладают меньшей плотностью. Наименьшей плотностью обладают арены с симметричным расположением заместителей, вследствие их менее плотной упаковки в веществе. Для аренов характерны максимальные среди других углеводородов плотность и показатель преломления, что используется в аналитических целях.

Отличительным свойством аренов от других классов углеводородов, встречающихся в нефти, является их способность поглощать лучистую энергию в ультрафиолетовой области спектра. На этом основан аналитический метод их определения.

Кроме того, арены отличаются от других углеводородов ярко выраженной способностью избирательно растворяться в некоторых растворителях. К таким избирательным (селективным) растворителям относятся полярные жидкости: сернистый ангидрид, диметилсульфат, сульфолан, ацетон, фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, анилин, нитробензол и др.

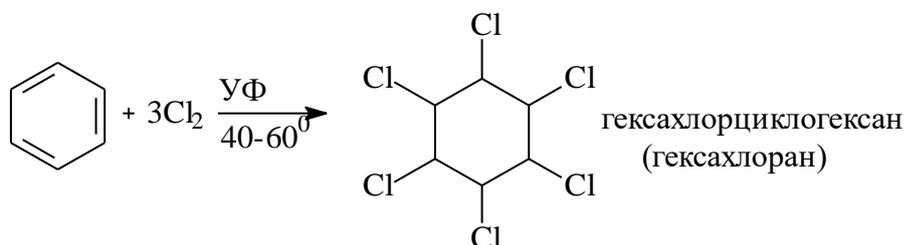
Селективные растворители используют в промышленности для выделения аренов из нефтяных фракций и нефтепродуктов, а также для их разделения на индивидуальные соединения.

Кроме того, арены способны целиком, количественно адсорбироваться на силикагеле, алюмогеле и некоторых других адсорбентах. Для высших аренов десорбция растворителями идёт с различной скоростью, что позволяет хроматографически разделять и выделять отдельные представители или узкие фракции ароматических углеводородов из нефтяных фракций.

### Химические свойства и использование

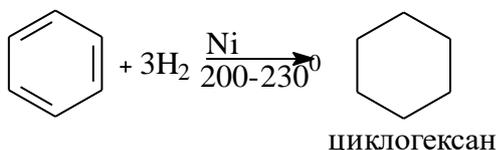
**Реакции присоединения.** Арены вступают в реакции присоединения с большим трудом. Для этого требуются высокие температуры, ультрафиолетовое облучение и катализаторы. К ним относятся:

*Галогенирование:*



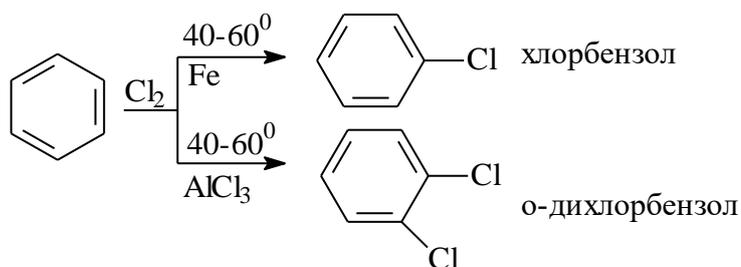
Гексахлоран используется в качестве инсектицида.

*Гидрирование:*

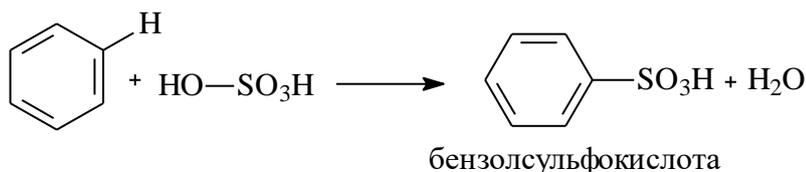


**Реакции замещения** наиболее характерны для аренов. Они протекают в сравнительно мягких условиях. Особенно легко вступают в реакции замещения гомологи бензола.

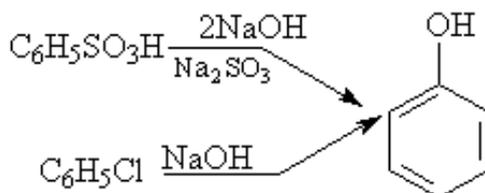
*Галогенирование.* В зависимости от условий галогенирования можно получить продукты различной степени замещения:



**Сульфирование.** Концентрированная серная кислота легко замещает водород на остаток серной кислоты с образованием сульфокислоты.



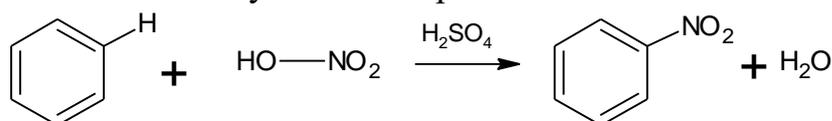
Эта реакция протекает количественно и может служить одним из способов определения содержания аренов в нефтяных фракциях.



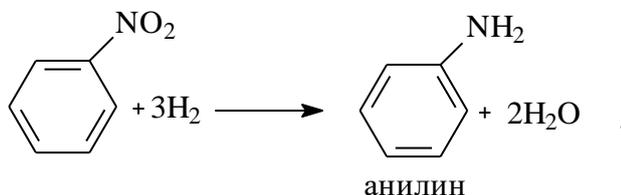
Из бензолсульфокислоты и хлорбензола сплавлением их со щёлочью получают фенол.

Основная область применения фенола - производство фенолформальдегидных смол.

**Нитрование.** При действии на бензол смесью концентрированных азотной и серной кислот получается нитробензол:

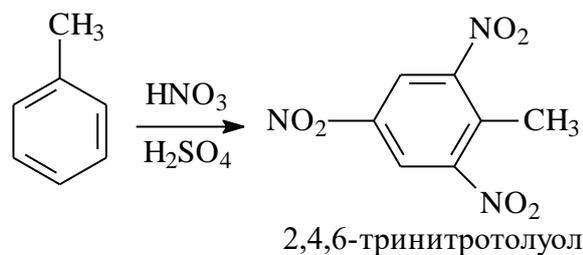


Восстановлением нитробензола получают анилин:

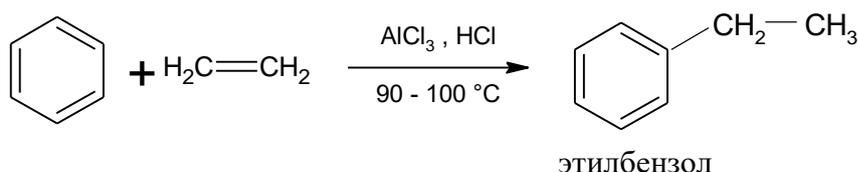


Большая часть анилина используется для производства полиуретановых пенопластов.

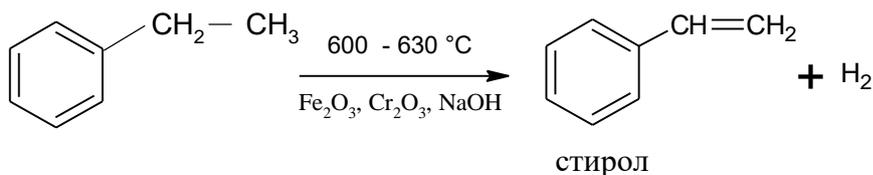
При полном нитровании толуола получают взрывчатое вещество тротил (2,4,6-тринитротолуол):



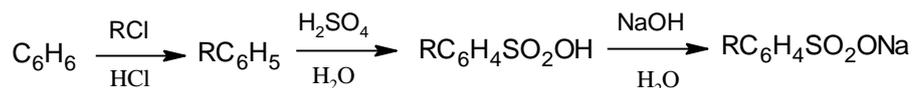
*Алкилирование.* В присутствии таких катализаторов как  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3$  арены вступают в реакцию алкилирования с алкенами, спиртами, галоидзамещёнными алканами. Таким способом в промышленности получают этилбензол и изопропилбензол:



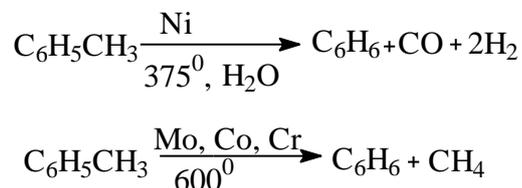
Каталитическим дегидрированием из этилбензола получают стирол, а из изопропилбензола -  $\alpha$ -метилстирол – ценные мономеры, используемые в производстве каучуков и пластмасс:



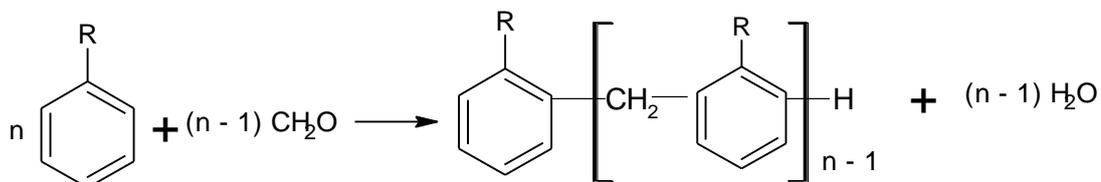
Алкилированием бензола хлоралканами и дальнейшим сульфированием и нейтрализацией образующихся продуктов получают алкиларилсульфонаты - синтетические поверхностно-активные вещества. Эти вещества с некоторыми добавками называют сульфоланами:



*Деалкилирование и гидродеалкилирование.* В связи с тем, что наибольшее значение имеет бензол, его в настоящее время получают деалкилированием или гидродеалкилированием толуола:

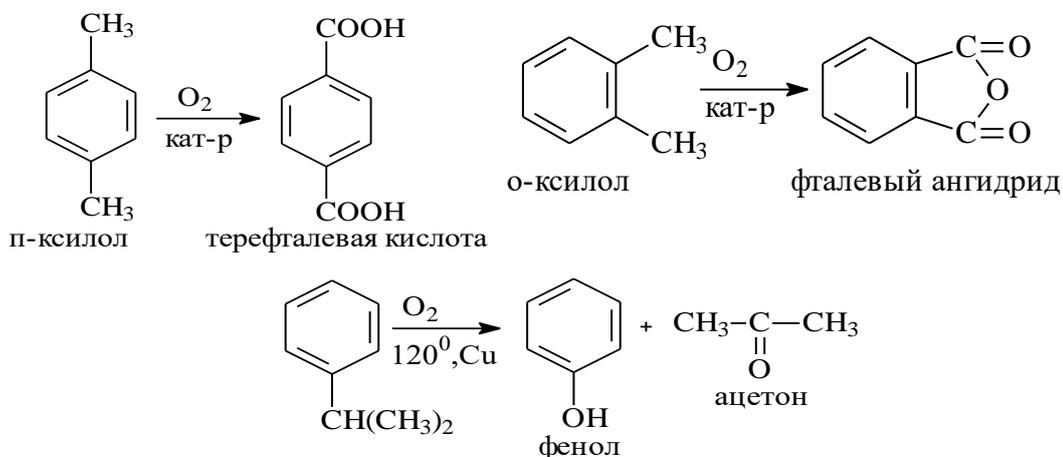


*Конденсация с формальдегидом (формолитовая реакция).* В присутствии концентрированной серной кислоты арены конденсируются с формальдегидом с образованием нерастворимого осадка бурого цвета:

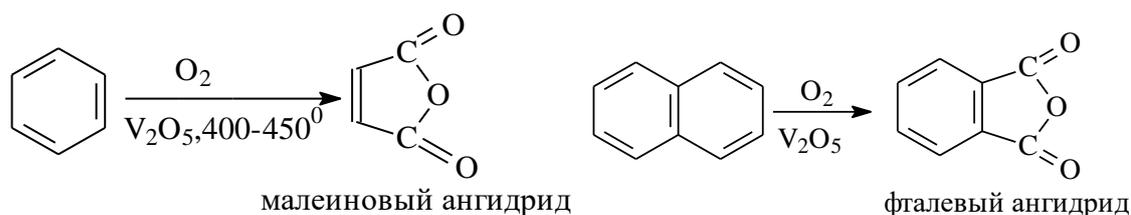


Эту реакцию применяют для аналитического определения аренов в нефтяных фракциях.

**Окисление.** Арены (кроме бензола, нафталина и других многоядерных гомологов) легко вступают в реакции окисления. В ряду алкилпроизводных аренов устойчивость к окислению падает с увеличением длины и степени разветвления боковой цепи. При этом образуются кислые соединения. Эти свойства аренов широко используются в промышленности для получения кислородсодержащих производных:



С целью получения терефталевой кислоты разработаны также различные процессы окисления п-ксилола. Наиболее устойчивыми к окислению кислородом воздуха являются бензол и нафталин. Однако и они в очень жёстких условиях (высокая температура, катализатор) окисляются с разрывом бензольного кольца:



Терефталевая кислота - полупродукт для производства синтетического полиэфирного волокна - лавсана (терилена). Фталевый ангидрид применяется для производства алкидных и полиэфирных смол, пластификаторов, репеллентов. Малеиновый ангидрид используется в производстве полиэфирных смол и присадок к смазочным маслам.

**Образование комплексов с пикриновой кислотой.** Полициклические арены (нафталин, антрацен и их гомологи) легко образуют комплексные соединения с пикриновой кислотой (2,4,6 - тринитрофенол) – пикраты.

Бензол и его гомологи не образуют стабильных комплексов и могут служить растворителями при комплексообразовании.

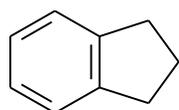
Пикраты ароматических углеводородов представляют собой твёрдые кристаллические вещества жёлтого цвета, имеющие чёткие температуры плавления. Каждому полициклическому углеводороду соответствует пикрат с определённой температурой плавления. По температуре плавления пикрата можно идентифицировать полициклический ароматический углеводород.

Комплексообразование с пикриновой кислотой используется как метод выделения полициклических ароматических углеводородов. Пикраты легко разлагаются горячей водой. Пикриновая кислота растворяется в воде, а полициклические ароматические углеводороды выделяются в свободном виде.

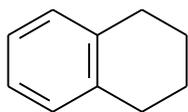
### Углеводороды смешанного строения

Высококипящие фракции нефти главным образом состоят в основном из углеводородов смешанного (гибридного) строения. Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат циклоалкановые структуры, конденсированные с аренами.

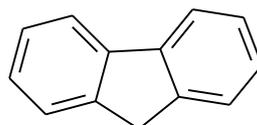
В керосино-газойлевых фракциях содержатся простейшие гибридные бициклические углеводороды и их гомологи:



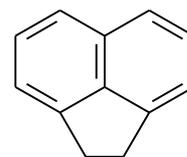
индан



тетралин



флуорен



аценафтен

Ареновые циклы гибридных углеводородов имеют преимущественно короткие (метильные или этильные) заместители, циклоалкановые кольца – один или два довольно длинных алкильных заместителя. Особенно много гибридных углеводородов в масляных фракциях. Строение их изучено мало.

Гибридные углеводороды являются нежелательными компонентами смазочных масел, поскольку они ухудшают вязкостные свойства и уменьшают стабильность их против окисления.

### Арены нефти, влияние на свойства нефтепродуктов, применение

Общее содержание аренов в нефтях составляет 10-20 % масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35%. Наиболее богаты аренами молодые нефти.

Общим для всех нефтей является повышение содержания аренов с температурой выкипания нефтяных фракций.

Содержание моноциклических производных ряда бензола в бензиновых фракциях колеблется от 5 до 25 % в зависимости от месторождения исходной нефти.

В этих фракциях присутствуют все метилзамещённые изомеры бензола до  $C_{10}$  включительно. Толуол, м-ксилол и 1,2,4 - триметилбензол

представляют основные компоненты нефти. Среди дизамещённых гомологов бензола преобладают 1,3-, среди триалкилбензолов -1,3,5- и 1,2,4-изомеры.

В керосиновых и газойлевых фракциях содержится от 15 до 35 % аренов. Кроме гомологов бензола здесь обнаружены нафталин, бифенил, бифенилэтан и их метилпроизводные. Нафталин присутствует в очень небольших количествах, подтверждая общую закономерность, в соответствии с которой первые члены гомологических рядов всегда находятся в нефтях в меньших концентрациях по сравнению с вышестоящими гомологами. В более высококипящих фракциях присутствуют полициклические арены, такие как антрацен, фенантрен, пирен, флуорен, хризен, перилен и их алкильные (главным образом, метильные) производные.

Среднее содержание аренов, характерное для нефтей России различных типов (в % масс, в расчёте на арены): бензольные - 67%, нафталиновые - 18%, фенантреновые - 8%, хризенные и бензофлуореновые - 3%, пиреновые - 2%, антраценовые - 1%, прочие арены – 1%. Гомологи фенантрена присутствуют в значительно большем количестве, чем гомологи антрацена, что согласуется с относительным содержанием этих структур в растительных и животных тканях.

Арены являются желательными компонентами карбюраторных топлив, так как обладают высокими октановыми числами (толуол -103, этилбензол - 98).

Присутствие аренов в значительных количествах в дизельном и реактивном топливах ухудшает условие сгорания, и поэтому крайне нежелательно.

Полициклические арены с короткими боковыми цепями ухудшают эксплуатационные свойства масел и поэтому они из них удаляются.

Арены являются ценным сырьём для нефтехимического синтеза при производстве синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, анилино-красочных и взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов. Наибольшее значение имеют бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, нафталин.

## **Лекция №9. Непредельные углеводороды**

Непредельные или ненасыщенные углеводороды – это углеводороды, в молекуле которых имеются углеродные атомы, затрачивающие на связь с соседними атомами углерода более одной валентности – две или три.

Непредельные углеводороды называют ненасыщенными, так как они содержат меньшее число атомов водорода, чем предельные с тем же числом атомов углерода в молекуле.

По числу и характеру кратных связей непредельные углеводороды делятся на алкены, циклоалкены и алкины.

## Алкены и циклоалкены

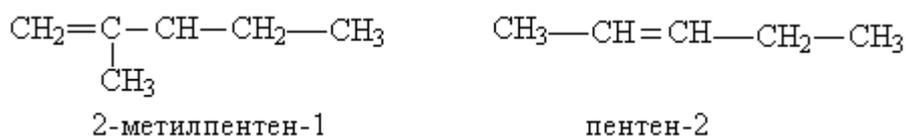
Алкены - ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь C=C. Раньше эти соединения называли олефинами. Общая формула алкенов  $C_nH_{2n}$ .

Ненасыщенные циклические углеводороды с одной двойной связью называются циклоалкенами или циклоолефинами (общая формула  $C_nH_{2n-2}$ ).

К алкенам и соответственно циклоалкенам причисляют также непредельные углеводороды, содержащие две или более двойных связей.

## Номенклатура

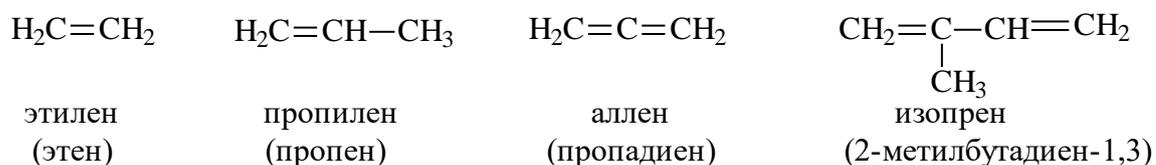
Наименование всех алкенов образуется из названий соответствующего алкана с заменой окончания **-ан** на **-ен**. Главной считается цепь, содержащая двойную связь. Положение двойной связи обозначается цифрой, соответствующей углеводородному атому, от которого начинается двойная связь. Нумерацию проводят так, чтобы атом углерода, от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер:



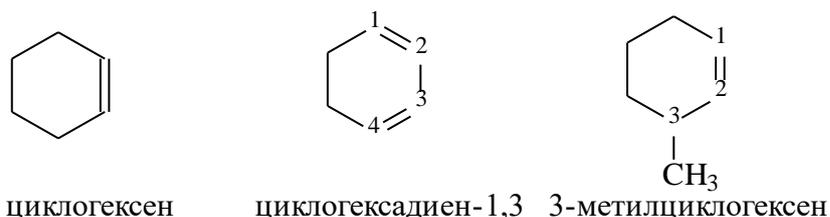
При наличии двух или трёх двойных связей в молекуле углеводорода окончание **-ан** в названии соответствующего алкана в соответствии с числом двойных связей заменяется на окончание **-диен**, **триен** с указанием положения каждой из этих связей:



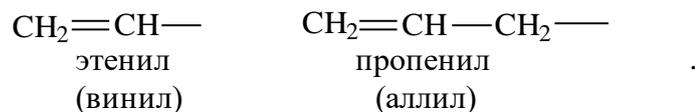
Для первых членов гомологического ряда алкенов часто употребляют тривиальные названия:



Аналогичным образом, исходя из названий циклоалканов, строят названия циклоалкенов, циклоалкадиенов. В этом случае нумерация начинается от двойной связи:



Одновалентные остатки алкенов называют, добавляя к концу окончание **-енил**. Для некоторых из них более употребительны тривиальные названия:



В промышленных процессах нефтепереработки алкены получают в смеси с алканами. Свойства их заметно различаются, что используется при разделении и выделении индивидуальных соединений.

### Физические свойства

Алкены с 2-, 3- и 4-атомами углерода при нормальных условиях - газы, алкены C<sub>5</sub>-C<sub>17</sub> - жидкости, а следующие - твёрдые вещества.

Цис-изомеры имеют более низкие температуры плавления, более высокие температуры кипения, большую плотность и более высокие показатели преломления по сравнению с транс-изомерами.

Плотность алкенов несколько выше, чем соответствующих алканов.

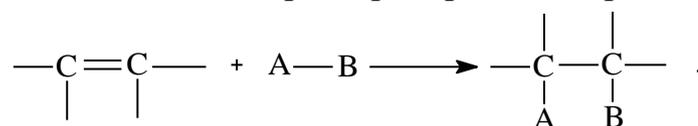
Алкены в воде растворяются мало, но лучше, чем алканы. Они хорошо растворяются в органических растворителях.

Адсорбционная способность алкенов ниже, чем аренов, но выше, чем алканов. На этом основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах методом адсорбционной хроматографии.

Для алкенов характерно избирательное поглощение инфракрасных лучей, поэтому инфракрасные спектры используются при обнаружении и установлении их строения.

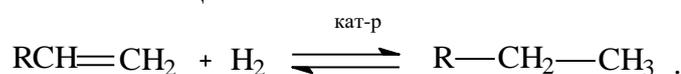
### Химические свойства и использование

Химические свойства алкенов определяются наличием двойной связи. При действии на двойную связь различных реагентов разрывается менее прочная π-связь и образуются две прочные σ-связи. При разрыве её за счёт освободившихся валентностей углерода присоединяются другие атомы или группы атомов, т.е. для алкенов характерны реакции присоединения:



#### 1. Присоединение водорода (каталитическое гидрирование)

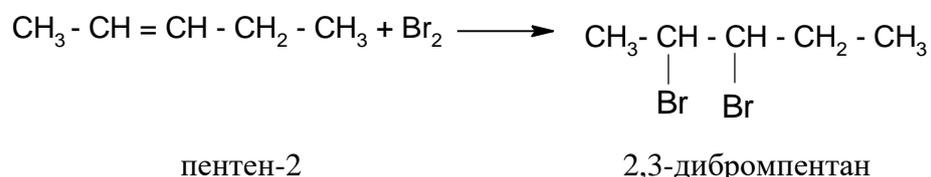
Присоединение водорода к алкенам или циклоалкенам приводит к алканам или соответственно циклоалканам:



#### 2. Галогенирование

Алкены при обычных условиях присоединяют галогены, особенно легко хлор и бром. В результате образуются дигалогенпроизводные алканов, содержащие атомы галогенов у соседних атомов углерода.

Реакция алкенов с бромом используется для качественного обнаружения непредельных соединений в нефтепродуктах, так как при этом взаимодействии происходит обесцвечивание бурого раствора брома:

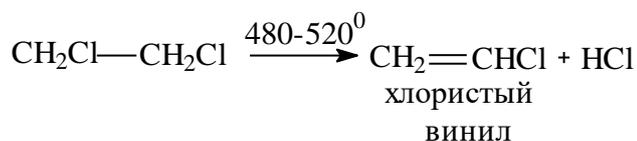


На реакции присоединения брома и йода основано и количественное определение алкенов в нефтепродуктах методами бромных и йодных чисел, основанных на определении эквивалентных количеств брома и йода, вступивших в реакцию.

Хлорирование алкенов имеет большое значение в производстве пластмасс, каучуков, растворителей. Хлорированием этилена получают растворитель - дихлорэтан:

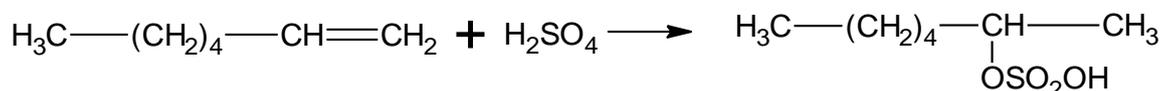


Из дихлорэтана получают хлористый винил - важный продукт для производства полихлорвиниловых пластмасс:



### 3. Сульфирование

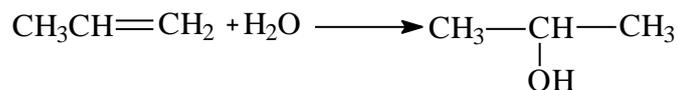
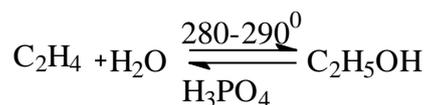
Присоединение серной кислоты к алкенам и циклоалкенам следует правилу Марковникова: атом отрицательной части реагента присоединяется к атому углерода, связанному с наименьшим числом атомов водорода. В результате реакции образуются кислые эфиры серной кислоты (алкилсульфаты), применяемые для получения поверхностно-активных веществ:



Реакция используется также для очистки и для определения алкенов в нефтепродуктах. Для этой цели применяется серная кислота с концентрацией 80-90%, так как более концентрированная кислота взаимодействует также и с аренами.

### 4. Гидратация

Гидратацией алкенов - присоединением воды - получают в промышленности одноатомные спирты: этиловый, изопропиловый и другие:

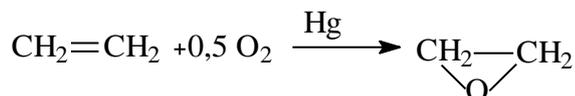


Важнейшим из них является этиловый спирт, который используется в качестве растворителя, в производстве синтетического каучука, полимеров, эфиров, как горючее, антифриз и т.д.

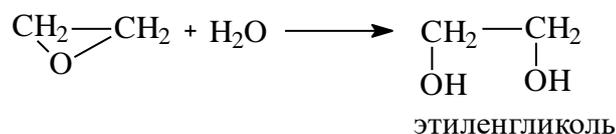
Этиловый, изопропиловый и другие спирты используют для вытеснения остаточной нефти. Их добавляют к кислотам при кислотной обработке скважин, что приводит к снижению набухаемости глинистых пород. Это способствует увеличению радиуса воздействия кислотой на пласт, облегчению выноса продуктов реакции из призабойной зоны и увеличению эффективности кислотных обработок.

### 5. Окисление

Окислением этилена производят окись этилена:



Окись этилена используют главным образом для производства этиленгликоля:

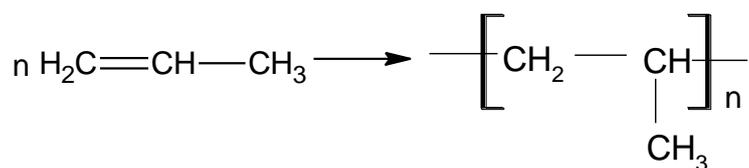
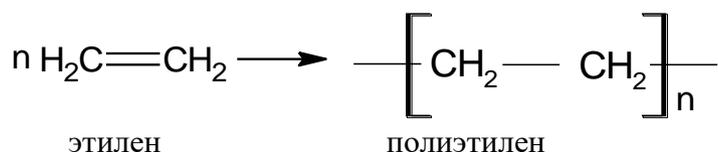


Он применяется для получения полиэфирных волокон, этаноламинов, поверхностно-активных веществ, антифризов.

При окислении смеси пропилена с аммиаком образуется акрилонитрил - важный мономер для синтетического каучука и химических волокон (нитрон), полимеров, которые находят большое применение в нефтехимической промышленности:

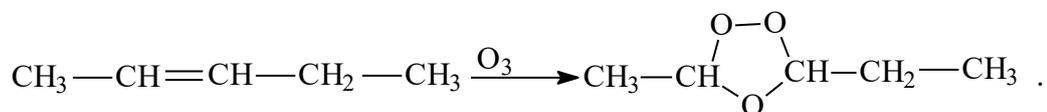


Важное промышленное значение имеют реакции полимеризации алкенов:



### 6. Озонирование

Озон количественно присоединяется к алкенам при комнатной температуре. При этом ароматические углеводороды, находящиеся вместе с алкенами в нефтепродукте, практически не реагируют с озоном:

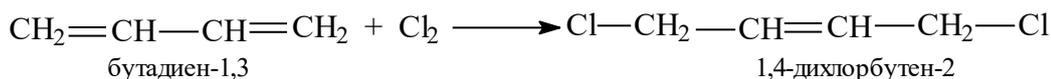


На реакции озонирования алкенов основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах.

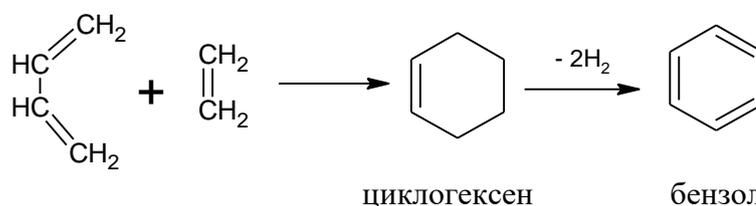
Циклоалкены и алкадиены способны ко всем вышеперечисленным реакциям, характерным для двойной связи.

Однако непредельные соединения с сопряжёнными двойными связями обладают вследствие сопряжения двойных и простых связей рядом специфических особенностей. Это, в первую очередь, сказывается на реакции присоединения.

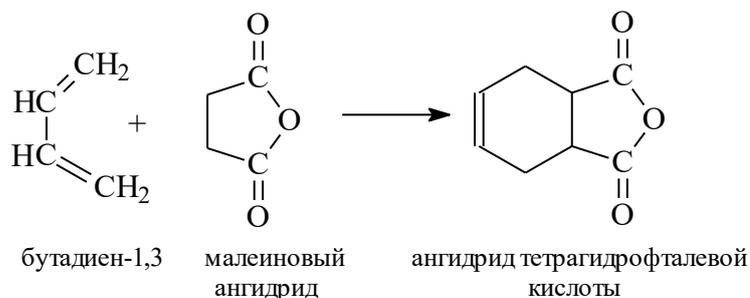
При воздействии галогенов, водорода и других реагентов на алкадиены с сопряжёнными связями происходит присоединение к крайним атомам углерода, и в середине молекулы возникает вместо одинарной двойная связь:



Большое значение имеют реакции присоединения алкена к диену с сопряжёнными двойными связями (реакции диенового синтеза):



Эта реакция лежит в основе образования аренов при термической переработке алканов. На реакции диенового синтеза диенов с малеиновым ангидридом основано отделение диенов и их количественное определение в нефтепродуктах, поскольку образующийся продукт представляет собой кристаллическое вещество:

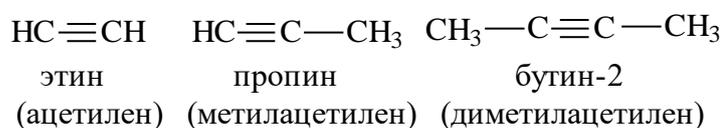


## Алкины

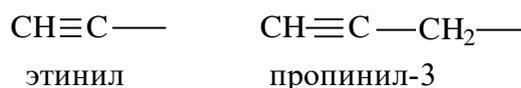
Алкины - ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь. Простейшим представителем алкинов является ацетилен  $C_2H_2$ , поэтому их часто называют ацетиленовыми углеводородами. Общая формула алкинов  $C_2H_{2n-2}$ .

## Номенклатура

Названия алкинов образуются заменой окончания **-ан** в названии соответствующего алкана на окончание **-ин**. При составлении названия выбор главной цепи и начало нумерации определяет тройная связь. Для первого члена гомологического ряда сохраняется тривиальное название “ацетилен”. Иногда эти соединения называют как производные ацетилена:



Образованные от алкинов отщеплением атома водорода радикалы получают окончание *-инил*:



## Физические свойства

Низшие алкины  $C_2-C_4$  - газы,  $C_5-C_6$  - жидкости, высшие - твёрдые вещества. Температура кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов. Это связано с повышенным межмолекулярным взаимодействием в ряду алкинов, поскольку они обладают некоторым дипольным моментом. По этой же причине растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов и алканов, однако она всё же очень мала.

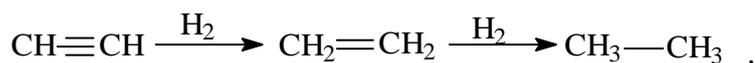
Плотность и показатель преломления алкинов значительно выше, чем у алкенов и, тем более, алканов.

## Химические свойства

Химические свойства алкинов обусловлены природой тройной связи, особенностями углеродных атомов, находящихся в состоянии *sp*-гибридизации. Типичными реакциями алкинов, так же как и для алкенов, являются реакции присоединения. Но они для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов.

### 1. Гидрирование

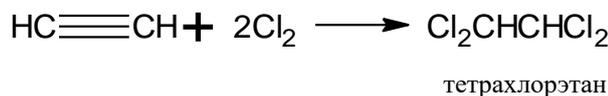
В присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) происходит присоединение водорода:



Тройная связь гидрируется легче, чем двойная. Реакцию можно остановить на стадии образования алкена.

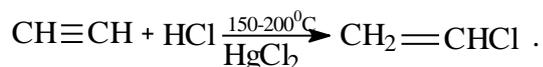
## 2. Галогенирование

Реакция взаимодействия с галогенами протекает медленнее, чем для алкенов. Эта реакция используется для синтеза растворителей:



## 3. Гидрогалогенирование

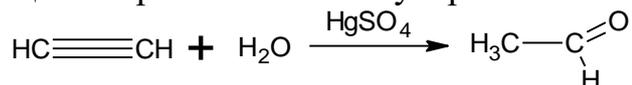
Гидрохлорированием ацетилена в промышленности получают винилхлорид:



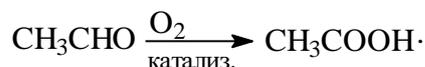
Из винилхлорида получают полимер – поливинилхлорид.

## 4. Гидратация

Непосредственная гидратация ацетилена приводит к образованию ацетальдегида (реакция открыта в 1881 г. Кучеровым М.Г.):

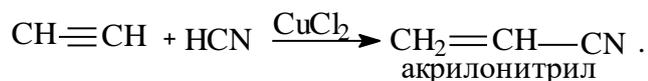


Ацетальдегид широко используется для получения ценных химических продуктов, как, например, уксусная кислота:

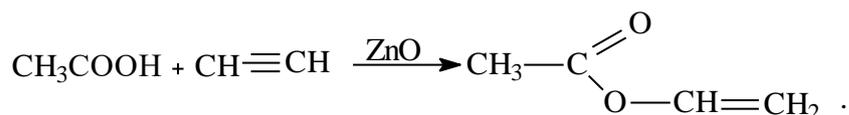
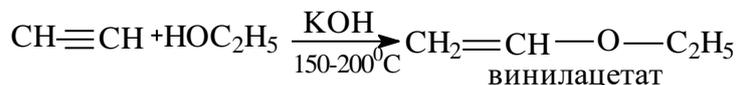


Уксусная кислота служит для получения химических волокон и пластмасс, растворителей и многих других продуктов. Она используется для кислотной обработки высокотемпературных скважин с целью увеличения нефтеотдачи пластов.

## 5. Присоединение синильной кислоты:



## 6. Присоединение органических кислот и спиртов:

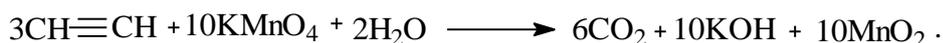


Образующиеся виниловые эфиры используются как мономеры для производства полимеров и пластических масс.

## 7. Окисление

Алкины окисляются легче алкенов. Процесс сопровождается разрывом углеродной цепи по месту тройной связи. При добавлении раствора

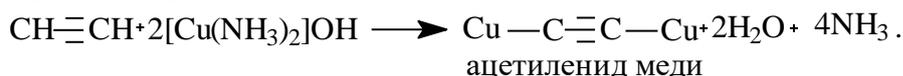
перманганата калия алкины быстро его обесцвечивают, что может быть использовано как качественная реакция на тройную связь:



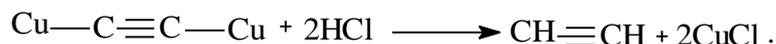
#### 8. Реакции замещения

Отличительной особенностью алкинов является подвижность атомов водорода, соединённых с углеродными атомами, имеющими тройную связь. Этот атом легко замещается на галогены, металлы. В результате взаимодействия с металлами образуются ацетилениды.

Например, при действии на ацетилен аммиачным раствором  $\text{CuOH}$  образуется красно-коричневый осадок ацетиленида меди:



Эту реакцию можно использовать для обнаружения алкинов с концевой тройной связью и для выделения ацетиленовых углеводородных смесей. После осаждения и отделения ацетиленидов свободные алкины можно выделить действием минеральных кислот:



Промышленное значение имеют реакции полимеризации алкинов.

### **Непредельные углеводороды нефти и нефтепродуктов, влияние на качество топлив, применение**

Ранее считалось, что алкены либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах. В конце 80-х годов было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов России содержание алкенов может достигать до 15-20% от массы нефти.

В небольших количествах они найдены и в канадской нефти. Из неё выделены углеводороды от  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  до  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$ . В небольших количествах непредельные углеводороды присутствуют в продуктах простой перегонки нефти. Значительное количество непредельных углеводородов содержится в газах термической и каталитической переработки нефтяных фракций (до 25 %). Большое количество газообразных алкенов содержится и в жидких продуктах крекинга - бензинах. В них присутствуют алкены нормального и изоостроения, циклоалкены (циклопентен, циклогексен и их гомологи), арены с двойной связью в боковой цепи (стирол, инден и их гомологи).

Алкадиены содержатся в продуктах парофазного крекинга и пиролиза в количествах от 5 до 10% (масс.). В основном это 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен (пиперилен), циклопентадиен.

Непредельные углеводороды повышают октановое число топлив. Однако вследствие высокой реакционной способности они легко окисляются кислородом воздуха (особенно диены). В результате окисления образуются осадки и смолы, которые могут привести к нарушению работы двигателей. Поэтому для получения стабильных к окислению нефтепродуктов их либо

подвергают очистке от непредельных углеводородов, либо добавляют антиокислители.

Непредельные углеводороды являются важнейшим сырьём для нефтехимической промышленности. На их основе производят большую часть всех нефтехимических продуктов.

## Лекция № 10. Гетероатомные соединения нефти

Гетероатомными называют соединения, в которых кроме атомов углерода содержатся гетероатомы (O, S, N). Во всех нефтях присутствуют гетероатомные соединения: кислородные, сернистые, азотистые. В нефтях содержатся гетероатомные соединения как циклического, так и в значительно меньшей степени ациклического характера. Содержание и соотношение их зависит от возраста и происхождения нефти.

Количество гетероатомных соединений в низкомолекулярной части нефти невелико (до 10%). Основная их масса концентрируется в высокомолекулярной части (до 40%) нефти и особенно в смолисто-асфальтеновом остатке (до 100%).

Смолисто-асфальтеновых веществ больше в молодых нефтях, и поэтому они обычно содержат больше гетероатомных соединений.

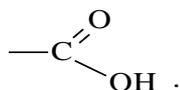
Присутствие определённых гетероатомных соединений и их содержание в нефтях имеет большое значение для решения вопроса об исходном материале нефти и процессов её преобразования в период созревания.

### *Кислородные соединения*

Содержание кислородных соединений в нефти достигает 10%. Основная часть кислорода, содержащегося в нефтях, приходится на долю смолисто-асфальтеновых веществ (около 90%). Остальные кислородные соединения представлены органическими кислотами, фенолами, кетонами и эфирами.

### *Кислоты*

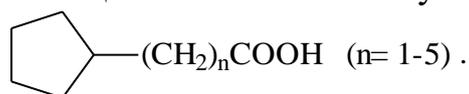
Органическими или карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, которые содержат в молекуле одну или несколько карбоксильных групп:



Общая формула карбоновых кислот: R-COОН. Число карбоксильных групп определяет основность кислот. Кислоты бывают одноосновные (монокрбоновые) и многоосновные (поликарбоновые). В зависимости от



циклопентана и циклогексана с преобладанием первого. Карбоксильная группа, как правило, удалена от цикла на 1-5 атомов углеводорода:



Цикл может иметь метильные заместители. В некоторых нефтях обнаружены би- и трициклические нафтеновые кислоты с числом атомов углерода  $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{18}$ . Содержание жирных карбоновых кислот ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  в нефтях не превышает сотых долей процента. Обнаружены кислоты с числом атомов углерода от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{25}$ . Среди них преобладают кислоты изостроения, включая изопреноидные, и с чётным числом атомов углерода.

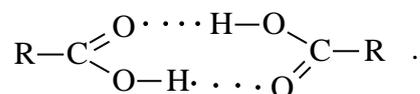
В отдельных случаях в нефтях обнаружены органические кислоты с ароматическим кольцом в молекуле. В тяжёлых фракциях нефтей содержатся кислоты, являющиеся производными гибридных углеводородов.

#### *Физические свойства.*

Первые три члена ряда жирных кислот - бесцветные подвижные жидкости с резким раздражающим запахом, смешиваются с водой во всех соотношениях. Начиная с масляной кислоты - маслянистые жидкости, плохо растворимые в воде, с неприятным запахом.

Высшие кислоты, начиная с декановой, - твёрдые соединения, лишённые запаха. Они практически не растворимы в воде, но растворяются в эфире и бензоле.

С повышением молекулярной массы кислот повышается их температура кипения и понижается плотность. Температуры плавления кислот проявляют те же закономерности, что и в ряду алканов. Температура кипения кислот изостроения ниже, чем у неразветвлённых кислот. Вследствие высокой полярности связи  $\text{O}-\text{H}$  карбоновые кислоты образуют прочные межмолекулярные водородные связи. Поэтому низшие карбоновые кислоты менее летучи, чем этого можно было бы ожидать на основании их молекулярных масс. Во всех агрегатных состояниях (даже отчасти и в газообразном) преобладают димерные молекулы с двумя водородными связями:



Все двухосновные кислоты - бесцветные кристаллические вещества. Низшие гомологи хорошо растворяются в воде.

Нафтеновые кислоты обладают всеми свойствами карбоновых кислот.

Нафтеновые кислоты, выделенные из нефти, представляют собой тёмную маслянистую жидкость с неприятным запахом. Они слабо растворимы в воздухе, хорошо растворимы во всех органических растворителях. Нафтеновые кислоты имеют низкую температуру застывания (до  $-80^\circ$ ). Они обладают свойством сильно понижать поверхностное натяжение воды.

Нефтяные кислоты взаимодействуют с оксидами металлов, а при нагреве и с самими металлами, образуя соли. Это приводит к коррозии

металлической аппаратуры. Нафтенновые кислоты легко образуют соли со свинцом, цинком, медью, менее с железом и ещё менее с алюминием.

По этой причине все нефтяные кислоты удаляют из нефтепродуктов в процессе их очистки. Для очистки нефти и нефтяных фракций от нефтяных кислот используют способность их при взаимодействии со щелочами, карбонатами или оксидами щелочных металлов образовывать нерастворимые в углеводородах, но растворимые в воде соли.

*Применение.* Технические нафтенновые кислоты (асидол, мылонафт), выделяемые из керосиновых и лёгких масляных дистиллятов, применяют в качестве растворителей смол, каучука. Используют для пропитки шпал и в ряде иных производств.

Соли щелочных металлов нафтенновых кислот обладают высокой поверхностной активностью, поэтому их применяют в качестве деэмульгатора при обезвоживании нефти и для приготовления моющих веществ и пластичных смазок.

40%-ный водный раствор натриевых солей нафтенновых кислот, получаемый из щелочных отходов при очистке керосиновых и дизельных топлив, используется как вещество, значительно стимулирующее рост сельскохозяйственных структур.

Соли нафтенновых кислот (нафтенаты) используют также в качестве компонентов смазок, работающих под высоким давлением (нафтенат свинца), антикоррозионных покрытий (нафтенаты свинца, алюминия, марганца, кобальта), присадок к топливам (нафтенаты железа, марганца). Нафтенаты меди предохраняют древесину и ткани от бактериального разложения.

Натриевые соли нафтенновых кислот используют в нефтяной промышленности для изоляции притока пластовых вод. При взаимодействии их с кальциевыми солями, содержащимися в пластовых водах, образуются нерастворимые в воде кальциевые соли нафтенновых кислот. Это приводит к закупорке пор породы и образованию водонепроницаемых экранов, способных предупредить движение воды к забою скважин.

Мылонафт применяют в качестве пеногасителя при приготовлении буровых растворов.

### *Фенолы*

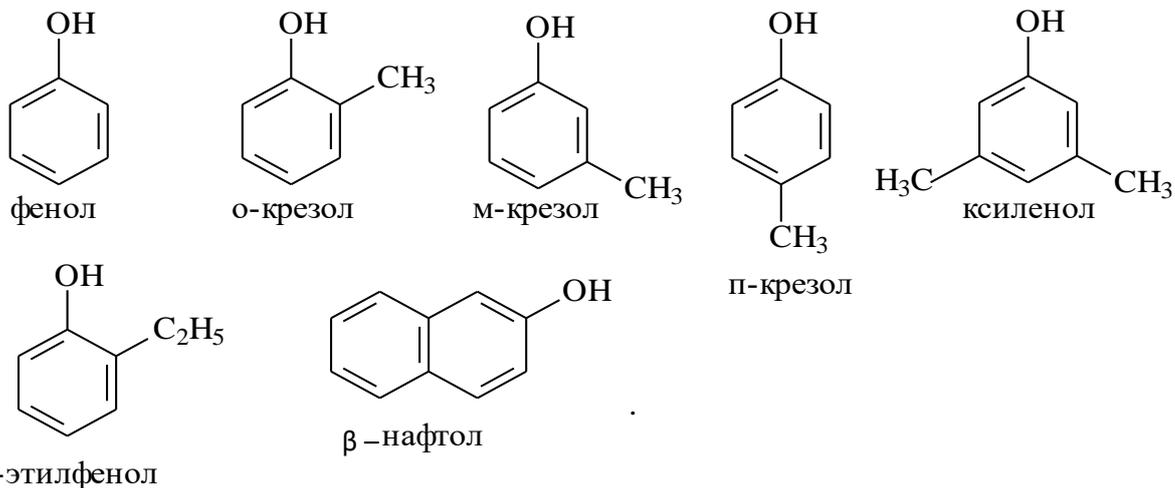
Фенолами называются органические соединения, содержащие гидроксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим кольцом.

*Физические свойства и применение.* Простые фенолы представляют собой жидкости или твёрдые вещества с низкой температурой плавления (фенол - 43 °С, крезолы - 11 °С). Сам фенол заметно растворим в воде (9,3 г на 100 г воды) из-за образования водородных связей с ней, большинство других фенолов в воде растворяются плохо.

**Номенклатура.** Фенолы называют или тривиальными названиями, как производные простейших членов этого ряда - фенола ( $C_6H_5OH$ ), крезола ( $CH_3-C_6H_4-OH$ ), или по систематической номенклатуре - добавляя окончание -ол к названию ароматического углеводорода.

**Фенолы нефти.** Содержание фенолов в некоторых нефтях может достигать 0,1-0,2%. Значительные концентрации их встречаются в конденсатах из залежей с высоким давлением, а также в пластовых водах.

В разных нефтях обнаружены следующие фенолы:



При обработке нефтей щёлочью содержащиеся в них фенолы образуют с ними соли - феноляты, которые выделяются вместе с нафтеновыми кислотами при подкислении щёлочного раствора. Для выделения фенолов смесь кислот и фенолов обрабатывают 5-6%-ным раствором бикарбоната натрия. При этом нафтеновые кислоты переходят в соли и растворяются в водном слое. Из реакционной смеси фенолы извлекают (экстрагируют) эфиром.

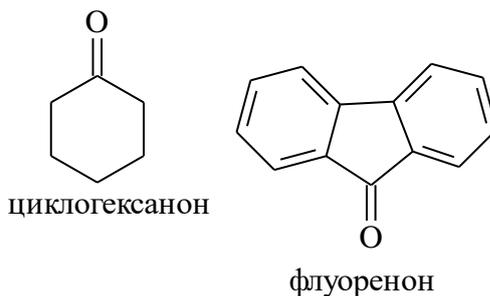
Технические фенолы, выделенные из нефти и нефтяных фракций, применяются как гербициды, фунгициды, дезинфицирующие препараты.

### *Кетоны и эфиры*

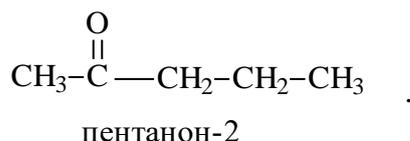
Кетонами называются соединения, в которых карбоксильная группа  $>C=O$  соединена с двумя одинаковыми или разными алкильными или арильными группами.

Общая формула кетонов:  $R-CO-R^1$ .

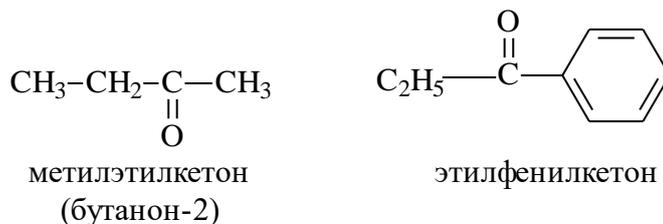
**Номенклатура.** Названия кетонов строят из названий исходного углеводорода и окончания -он.



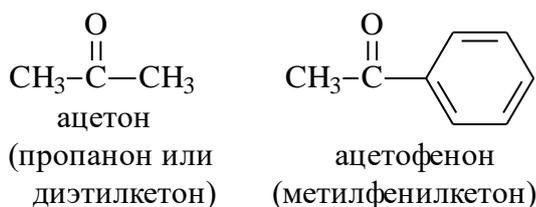
Номер атома углерода карбонильной группы у алифатических кетонов должен быть наименьшим:



Используется также и такой способ наименования, при котором в порядке возрастания сложности называют обе углеводородные группы, связанные с карбонильной группой, и добавляют слово -кетон:



Некоторые кетоны имеют тривиальные названия:

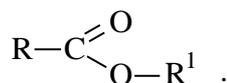


**Физические свойства.** Ацетон и следующие представители гомологического ряда кетонов - подвижные жидкости, высшие кетоны - твёрдые вещества. Температуры их кипения выше таковых для углеводородов со сходной молекулярной массой, поскольку между их молекулами существует диполь-дипольное взаимодействие.

Кетоны с небольшой молекулярной массой растворимы в воде. С увеличением молекулярной массы растворимость этих соединений уменьшается. Все кетоны хорошо растворимы в органических растворителях.

**Кетоны нефти.** Кетоны присутствуют в нефтях в ничтожных количествах. В газовых конденсатах найдены различные метилкетоны - от ацетона до метилбутилкетона. В нефтях обнаружены циклоалкилкетоны и алкилзамещённые флуореноны.

**Эфиры.** В нефтях обнаружены в ничтожных концентрациях простые:  $\text{R}-\text{O}-\text{R}^1$  и сложные эфиры:



Вопрос об их строении и содержании в нефтях недостаточно изучен. Основная масса эфиров сосредоточена во фракциях, перегоняющихся выше  $370^\circ\text{C}$ .

Значительное количество кислорода приходится на смолистые вещества, которые содержат кислород в составе циклов.

## Сернистые соединения

В нефтях содержатся как неорганические, так и органические соединения серы: элементарная сера, сероводород, тиолы, сульфиды, ди- и полисульфиды, тиофены. Из них основную долю составляют сульфиды и тиофены.

Существуют и смешанные серу- и кислородсодержащие соединения - сульфоны, сульфоксиды.

В настоящее время в нефтях обнаружено более 250 серусодержащих соединений.

Элементарная сера содержится в нефтях в растворённом состоянии. Количество её может колебаться от 0,0001 до 0,1 % (масс.) и, как правило, пропорционально содержанию серы в нефти.

Элементарная сера содержится лишь в нефтях, связанных с известняковыми или сульфатно-доломитовыми отложениями. При хранении таких нефтей элементарная сера собирается в отстое на дне нефтехранилищ.

При нагревании нефти (в процессе перегонки) сера частично реагирует с углеводородами:



Сера попадает в дистилляты из исходной нефти, а также образовывается в них за счёт термического распада сераорганических соединений.

Сероводород в пластовых условиях может содержаться как в газах, так и в растворённом состоянии в нефтях. Количество растворённого в нефтях сероводорода может достигать до 0,02% масс. При нагревании нефти в процессе её переработки сероводород образуется за счёт разложения нестабильных сероорганических соединений. Образование сероводорода происходит и при взаимодействии элементарной серы с углеводородами.

### *Тиолы*

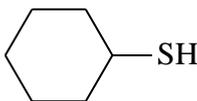
Тиолы - сернистые аналоги спиртов и фенолов - гидроксильных производных углеводородов. Они содержат тиольную (меркаптановую) группу -SH. Общая формула тиолов: R-SH.

*Номенклатура.* Если R в общей формуле - алкильная или циклоалкильная группа, то тиолы называют тиоспиртами, если R - арильная группа - тиофенолами. По систематической номенклатуре названия тиоспиртов образуют от названия соответствующего углеводорода и окончания -тиол. Кроме того, часто используют (в том числе и в нефтяной промышленности) и более старые обозначения, согласно которым к названию алкильной или арильной группы добавляют слово - меркаптан.

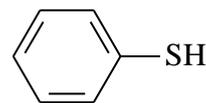
*Тиофенолы* называют также арендиолами или меркаптоаренами. Часто перед названием соответствующего фенола добавляют префикс-тио:



этантиол  
(этилмеркаптан)



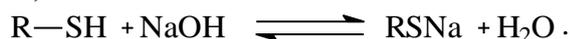
циклогексантиол  
(циклогексилмеркаптан)



бензолтиол  
(фенилмеркаптан, тиофенол)

*Физические свойства.* Низшие меркаптаны - легко летучие жидкости с сильным неприятным запахом, который можно обнаружить при разбавлении в миллион раз. Поэтому их добавляют к природному газу в качестве одоранта (придаёт запах) для обнаружения его утечки в газопроводах. Меркаптаны плохо растворимы в воде и хорошо - в углеводородах и органических растворителях. Они кипят при более низкой температуре, чем соответствующие им спирты. Это объясняется меньшей ассоциацией их молекул, вследствие того, что атом серы менее электроотрицателен, чем кислород, и поэтому менее склонен к образованию водородных связей.

*Химические свойства.* Тиолы обладают слабыми кислотными свойствами, поэтому они легко взаимодействуют со щелочами, образуя соли - тиоляты (меркаптиды):



Эта реакция обратима и легко протекает лишь с низшими меркаптанами. При использовании этой реакции в промышленности для удаления меркаптанов из нефтяных фракций полного их выделения не наблюдается в связи с тем, что образующиеся высокомолекулярные меркаптиды легко гидролизуются водой. Чем выше молекулярная масса меркаптанов, тем легче гидролизуются меркаптиды и тем труднее становится выделять их с помощью щёлочи. Меркаптаны легко образуют соли с металлами (особенно тяжёлыми) и их оксидами, вызывая коррозию металла:



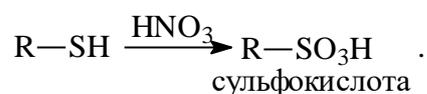
Образующиеся меркаптиды очень плохо растворяются в нефтепродуктах и выпадают в осадок, который забивает фильтрующие элементы двигателей, заправочных и перекачивающих устройств.

Относительно слабые окислители (кислород воздуха) окисляют меркаптаны до дисульфидов:



Эта реакция в присутствии катализаторов используется при облагораживании бензинов.

Сильные окислители ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др.) окисляют меркаптаны до сульфокислот:



При нагревании происходит разрыв связи C-S, и меркаптаны превращаются в углеводороды:



*Тиолы (меркаптаны) нефти.* Метилмеркаптан (т. к.  $5,0^{\circ}\text{C}$ ) и этилмеркаптан (т.к.  $37^{\circ}\text{C}$ ) могут содержаться в природном и попутном газах наряду с сероводородом. Меркаптаны встречаются, главным образом, в бензиновых и керосиновых фракциях.

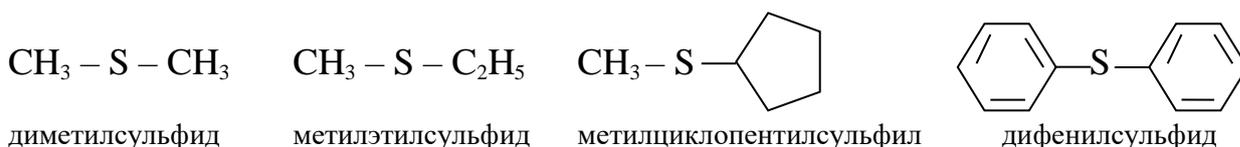
Содержание меркаптанов в различных нефтях колеблется от 0 до 75 % от всех содержащихся в них сернистых соединений.

Из разных нефтей выделено более 50 меркаптанов с числом углеродных атомов от 1 до 8. Сюда относятся алкил-, циклоалкил- и арилмеркаптаны.

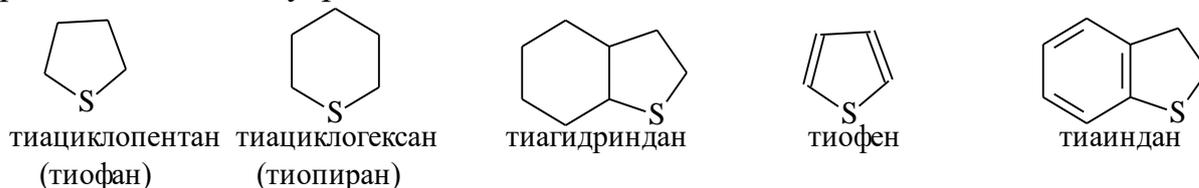
### Сульфиды

Сульфиды являются сернистыми аналогами простых эфиров. Общая формула сульфидов  $\text{R-S-R}^1$ .

*Номенклатура.* По правилам систематической номенклатуры название сульфидов составляют из названий алкильных групп и окончания -сульфид.

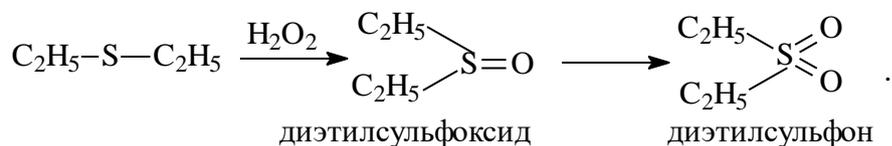


Циклические сульфиды называют, прибавляя приставку тиа- к названию циклического соединения-основы. Для них используются также тривиальные и полутривиальные названия.



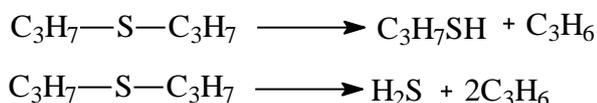
*Физические свойства.* Сульфиды - неприятно пахнущие жидкости с температурой кипения несколько более высокой, чем у тиолов с той же молекулярной массой; плохо растворимы в воде и хорошо в серной кислоте и органических растворителях.

*Химические свойства сульфидов.* Вследствие наличия двух свободных пар электронов у атома серы сульфиды образуют нерастворимые в углеводородах комплексные соединения с различными электроноакцепторными соединениями: галогенидами металлов ( $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ), фтористым водородом, фторидом бора ( $\text{BF}_3$ ), сернистым ангидридом и др. На этой способности основаны методы их выделения из нефтяных фракций.



В зависимости от условий сульфиды могут окисляться сильными окислителями до сульфоксидов, а затем до сульфонов.

При нагревании сульфиды разлагаются с образованием сероводорода, меркаптанов и алкенов:



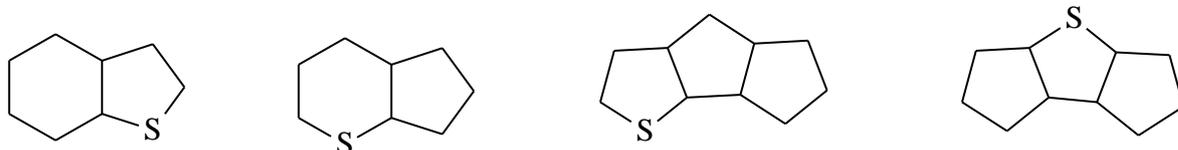
С увеличением молекулярной массы сульфидов термическая стабильность их падает.

Тиофены обладают самой высокой термической стабильностью из всех сернистых соединений. По своим химическим свойствам тиофены напоминают арены.

*Сульфиды нефти.* В нефтях найдено более 40 сульфидов, главным образом алкилсульфиды, в незначительных количествах обнаружены алкилциклоалкил-, алкилфенил- и дифенилсульфиды, алкилпроизводные тиопирана.

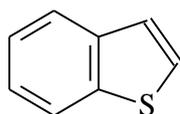
Алкил-, циклоалкил- и арилсульфиды составляют 50-70 %, алкилтиофены 40-50% (масс.) от суммы сернистых соединений лёгких и средних фракций нефтей.

В керосиновых и масляных фракциях содержатся полициклические сульфиды:

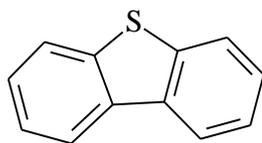


В некоторых нефтях содержатся циклические сульфиды, состоящие из тиациклопентана, конденсированного с бензольным кольцом: тиаиндан, диалкилтиаинданы.

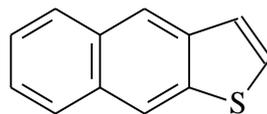
Большую группу соединений, содержащихся в нефтях, средней и высококипящих фракциях нефтей и особенно в продуктах их термической переработки составляют тиофен и его производные. В нефтях содержатся алкилзамещённые тиофена. В высококипящих фракциях значительно более распространены арилпроизводные тиофана и тиофена и гибридные соединения:



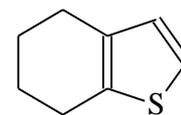
бензотиофен



дибензотиофен



нафтотиофен



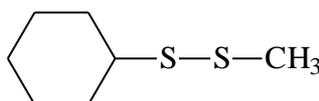
тетрагидробензотиофен

### Дисульфиды

Дисульфиды - соединения общей формулы  $R-S-S-R^1$ . Называют их аналогично сульфидам, но с тем исключением, что окончание - сульфид заменяется окончанием -дисульфид, а частица -тио - частицей -дитио. Например:



диэтилдисульфид



метилциклогексилдисульфид

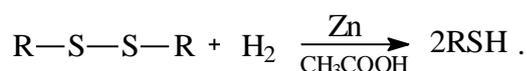
Дисульфиды - тяжёлые жидкости с неприятным запахом, почти нерастворимые в воде и легко растворимые в органических растворителях.

Дисульфиды находятся в нефтях в небольших количествах.

Предполагают, что в пластовых нефтях дисульфиды отсутствуют, они образуются из меркаптанов в результате окисления их кислородом воздуха после добычи нефти.

С повышением молекулярной массы и температуры кипения нефтяных фракций содержание дисульфидов возрастает, но до определённого предела, так как они являются термически неустойчивыми веществами.

По своим химическим свойствам дисульфиды подобны сульфидам. При нагревании они разлагаются с образованием меркаптанов, сульфидов и сероводорода. Дисульфиды легко восстанавливаются до меркаптанов, что используется при их определении в присутствии других сераорганических соединений:



### Сернистые соединения нефтей

В зависимости от природы нефти содержание серы в нефтях может изменяться от десятых долей до нескольких процентов.

Содержание различных классов сернистых соединений в некоторых нефтях представлено в табл.8.

Распределение сернистых соединений по фракциям нефти различно. С повышением температуры кипения фракций содержание сернистых соединений увеличивается.

Распределение сернистых соединений в высокосернистых нефтях различных месторождений России

Регион	Содержание серы, % масс.	Распределение серы в расчёте на общее её содержание, % масс		
		Тиолы	Сульфиды	Гомологи тиофена и высокомолекулярные структуры
Башкирская АССР	1,9-4,0	0-10	6-40	50-94
Татарская АССР	0,9-4,0	0-2,6	11-36	61-89
Куйбышевская обл.	2,0-3,7	0,09-7,3	7,4-24	69-92
Оренбургская обл.	2,6-3,2	0,72-2,7	7,3-20	77-92
Пермская обл.	1,0-3,1	0-7,2	7,6-29	63-93
Сибирь	0,9-3,0	0-74	0-28	26-92

Большая часть (70-90% масс.) сернистых соединений сосредоточена в тяжёлых нефтяных остатках (мазуте и гудроне) и особенно в смолисто-асфальтеновой части.

Распределение сернистых соединений по нефтяным фракциям зависит от типа нефти (табл.9).

Таблица 9

Распределение серы по фракциям сернистых и высокосернистых нефтей, % масс.

Регион	Фракции, °С			
	н.к.-120	120-200	200-250	250-300
Башкирская АССР	0,02-0,57	0,08-1,74	0,35-2,5	0,67-3,95
Татарская АССР	0,02-0,25	0,05-1,04	0,17-2,29	0,72-3,13
Куйбышевская обл.	0,02-0,27	0,02-0,75	0,02-1,61	0,07-3,18
Оренбургская обл.	0,01-0,18	0,11-0,67	0,38-1,17	1,18-2,4
Пермская обл.	0,02-0,10	0,06-0,59	0,12-1,56	0,25-2,59
Сибирь	0,01-0,05	0,02-0,36	0,16-0,72	0,43-1,58

Содержание сернистых соединений в нефтяных фракциях можно приближённо определять по эмпирической формуле А.К. Каримова:

$$r = \frac{aM}{32},$$

где  $r$  - содержание сернистых соединений в данной фракции, % масс.;

$a$  - содержание серы в данной фракции, % масс.;

$M$  - молекулярная масса фракции.

В табл. 10 для примера приведён групповой состав сернистых соединений двух нефтей с общим содержанием серы в одной около 1 % (Сызранская нефть), в другой около 5% (Чусовская нефть).

## Групповой состав сернистых соединений некоторых нефтей

Температура выкипания фракций <sup>0</sup> С	Количество серы, % масс.	Количество серы в % масс. на общее содержание серы в данной фракции в виде:					
		сероводорода	элементар ной серы	меркаптанов	сульфидов	дисульфид ов	* остаточ ное
Сызранская нефть							
до 200	0,18	5,4	13,6	39,7	1,6	1,1	38,6
1	2	3	4	5	6	7	8
200-300	1,02	1,0	10,4	1,0	1,9	8,8	76,9
Чусовская нефть							
до 200	0,40	7,3	4,3	15,4	32,4	0,5	40,0
200-300	2,78	0,0	2,1	2,5	15,1	11,8	68,2

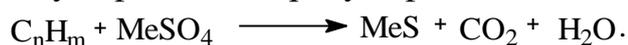
\* Существенная часть “остаточной” серы входит в тиофеновые и бензо-тиофеновые структуры.

## Происхождение сернистых соединений нефти

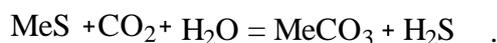
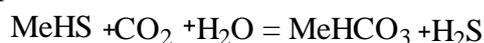
Существуют различные предположения о происхождении сернистых соединений, содержащихся в нефтях.

Наиболее вероятно, что сернистые соединения образовались в природных нефтях в результате окислительно-восстановительных процессов, происходящих между сульфатами и углеводородами в течение геологического времени.

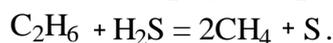
Процесс осернения природных органических веществ, включая нефти, состоит из нескольких стадий. Первой стадией является реакция окисления углеводородов и других органических соединений присутствующими в подземных водах сульфатами металлов, которые при этом восстанавливаются в сульфиды и гидросульфиды:



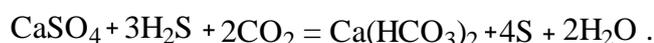
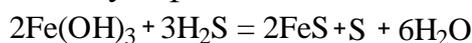
Образующиеся сульфиды и гидросульфиды разлагаются с образованием сероводорода:



Далее предельные углеводороды, взаимодействуя с сероводородом, образуют низшие гомологи и элементарную серу:



Свободная сера может образоваться также за счёт окисления сероводорода оксидами металлов, присутствующими в отложениях или же растворёнными в водах сульфатами:



Далее идут собственно процессы осернения, т.е. реакции между серой и углеводородом и другими органическими соединениями, входящими в состав

нефтей и нефтеобразующих веществ, и образование серусодержащих органических молекул.

Некоторые исследователи полагают, что часть сернистых соединений унаследована от исходного органического вещества, в частности, от протеинов.

### **Влияние на свойства нефтепродуктов и применение сернистых соединений**

Присутствующие в нефтях сернистые соединения затрудняют её переработку, главным образом, из-за коррозии аппаратуры и отравления катализаторов.

Увеличение содержания сернистых соединений в топливах увеличивает расход топлива, способствует коррозионному износу двигателя. Образующиеся при сгорании топлив оксиды серы загрязняют атмосферу, нанося большой вред окружающей среде. Поэтому в настоящее время широко используют процессы очистки нефтепродуктов от сернистых соединений.

В то же время сернистые соединения являются ценным сырьём для органического синтеза, поэтому начинают развиваться процессы выделения их из нефтяных фракций.

Меркаптаны находят применение для регулирования скорости полимеризации каучуков и как антиоксидантные добавки к полимерам и топливам.

Сульфиды применяют для синтеза красителей и биологически активных веществ. Продукты окисления сульфидов – сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты находят применение как растворители и экстрагенты металлов (таких как золото, платина, серебро и др.). Сульфиды и сульфоксиды являются хорошими ингибиторами коррозии металлов, применяются как флотореагенты, поверхностно-активные вещества, пластификаторы, а также инсектициды, гербициды и фунгициды.

Тиофены применяются для синтеза присадок к маслам и топливам, синтеза стимуляторов роста растений и полимерных материалов.

### **Азотистые соединения**

Содержание азота в составе нефтей не превышает 0,3%, а содержание азотистых соединений максимально достигает 10% в высокосмолистых нефтях.

Содержание азота в нефтях зависит, главным образом, от географического расположения месторождений и, в меньшей степени, от геологической формации, из которой получена нефть. Нефти с наибольшим содержанием азотистых соединений добываются из третичных отложений.

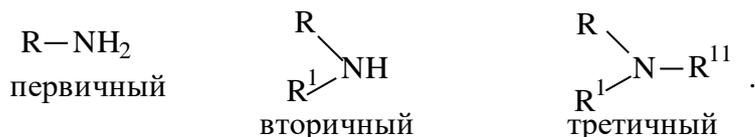
В лёгких фракциях нефти азотистые соединения отсутствуют или обнаруживаются в ничтожных количествах. С увеличением температуры кипения фракций содержание азотистых соединений в них возрастает, и, как

правило, больше половины азотистых соединений сосредоточено в смолисто-асфальтеновой части.

В нефтях обнаружены азотистые соединения, относящиеся к классу аминов и амидов кислот.

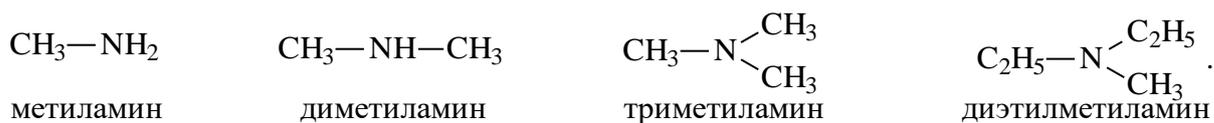
### Амины

Амины - производные аммиака, у которого один, два или все три атома водорода замещены органическими группами. В зависимости от этого их подразделяют на первичные, вторичные и третичные:



В зависимости от органической группы, связанной с атомом азота, амины подразделяют на алкил-, арил- и гетероциклические.

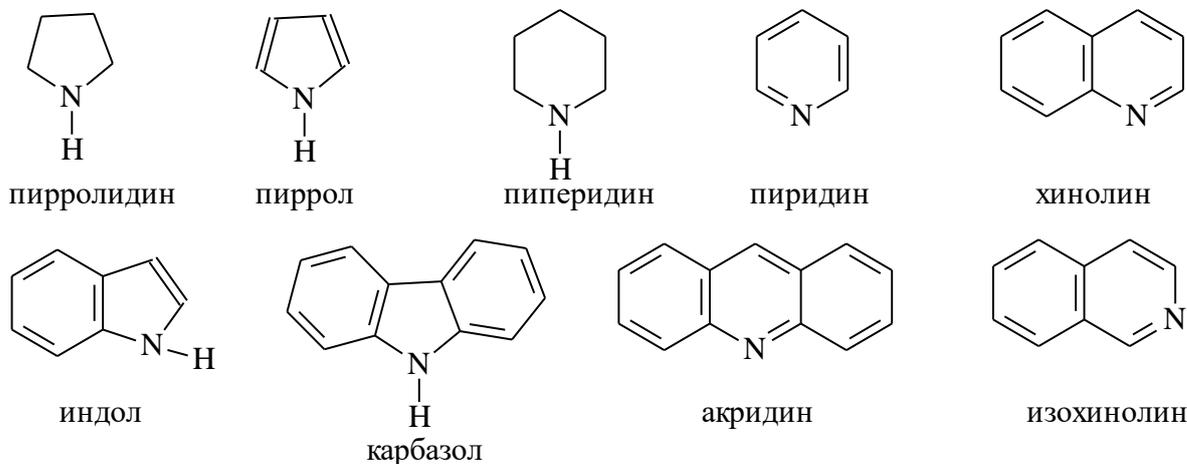
**Номенклатура.** Алкиламины называют, прибавляя окончание -амин к названию алкильных групп, связанных с атомом азота:



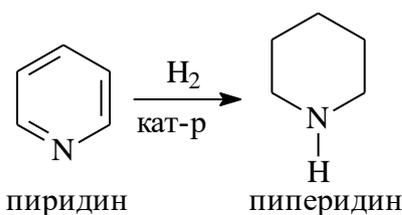
Ариламины, а также амины с двумя, тремя и большим числом аминогрупп рассматриваются как аминопроизводные углеводов. Многие ариламины имеют тривиальные названия:



Гетероциклические амины обычно имеют тривиальные названия:



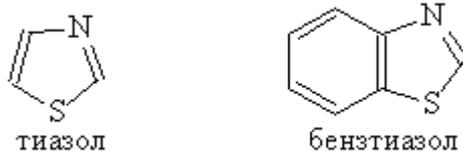




*Амины в нефти.* В нефти и нефтепродуктах различают амины основного и нейтрального характера. К соединениям основного характера относятся те, которые удаётся извлечь раствором кислоты. Количество азотистых оснований может достигать 50 % от суммы всех соединений азота. С увеличением температуры выкипания фракций доля азотистых оснований в них уменьшается. Большая часть азотистых оснований сосредоточена в керосиновых, дизельных и газойлевых фракциях. Амины основного характера представлены преимущественно третичными аминами: производными пиридина, хинолина, изохинолина, в меньшей степени акридина.

Присутствуют также ариламины: толуидины, ксилидины.

Алкиламины в нефтях не обнаружены. В некоторых нефтях присутствуют соединения, содержащие в молекуле два атома азота типа индол- и карбазолхинолинов. Встречаются также соединения, содержащие в молекуле одновременно атомы азота и серы:



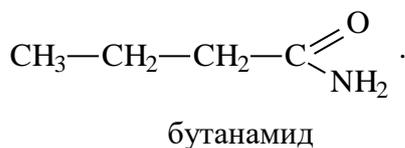
К аминам нейтрального характера, присутствующим в нефтях, относятся алкилпроизводные пиррола, индола и карбазола. В высших фракциях нефти присутствуют порфирины, молекула которых состоит из четырёх пиррольных колец. Они находятся в нефтях как в свободном состоянии, так и в виде комплексных соединений с металлами, главным образом с ванадием и никелем.

Большое содержание порфиринов характерно для сернистых нефтей. Содержание порфиринов в некоторых нефтях достигает 0,1%, но обычно оно значительно меньше.

### *Амиды кислот*

Амиды - соединения, в которых гидроксильная группа карбоновых кислот замещена на аминогруппу.

Названия амидов производят от систематического названия соответственно кислоты, заменяя окончания *-овая* на *-амид*.

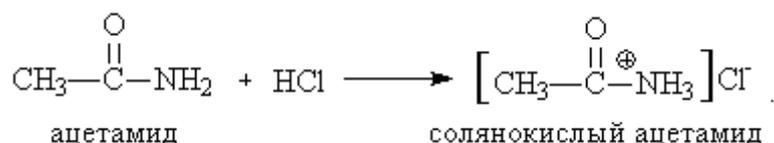


Все амиды кислот - бесцветные кристаллические вещества (за исключением жидкого амида муравьиной кислоты - формамида). Низшие гомологи растворимы в воде. Из-за наличия межмолекулярных водородных связей они ассоциированы, и поэтому имеют относительно высокие температуры плавления и кипения.

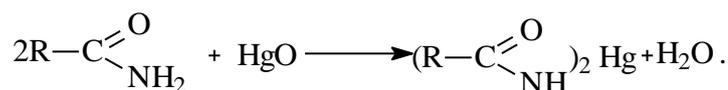
*Химические свойства.* В отличие от аминов у амидов основные свойства выражены очень слабо. Это объясняется тем, что карбонильная группа оттягивает свободную пару от атома азота - мезомерный эффект, в результате которого происходит понижение на нём электронной плотности:



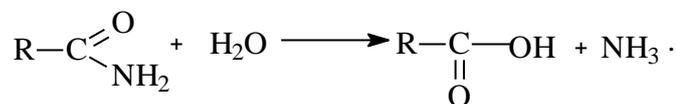
Поэтому амиды взаимодействуют лишь с очень сильными кислотами, образуя неустойчивые соли:



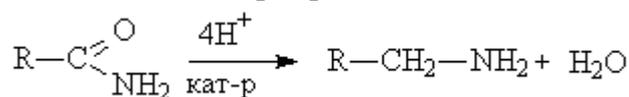
В то же время амиды являются слабыми кислотами:



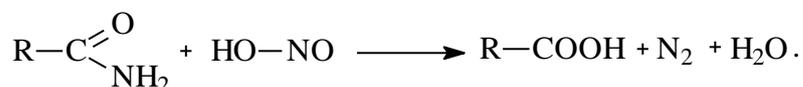
Амиды медленно гидролизуются водой. Быстрее реакция протекает в присутствии кислот или оснований:



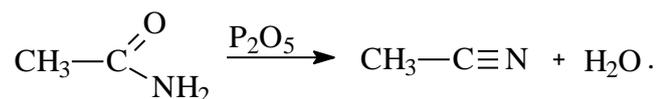
Амиды, восстанавливаясь, превращаются в амины:



При обработке амидов азотистой кислотой происходит выделение азота и образование карбоновой кислоты:



При дегидратации (отнятии воды) амиды переходят в нитрилы:



Ацетонитрил приобрёл большое значение как ценный растворитель и как мономер в синтезе полимеров.

*Амиды кислот в нефти.* Амиды кислот относят к нейтральным азотистым соединениям нефти. Они составляют главную часть этой группы соединений. Содержание и структура амидов, присутствующих в нефти,

изучены пока недостаточно. Установлено, что основная масса их является третичными амидами.

### **Происхождение азотистых соединений нефтей. Влияние на свойства нефтепродуктов и применение**

Считается, что основные азотистые соединения унаследованы от животного и растительного вещества, составляющего исходный материал нефти.

Вероятными источниками пирролов и индолов, а, возможно, и пиридиновых производных являются протеины и пигменты (хлорофилл и др.).

Механизм превращения исходного вещества в азотистые соединения ещё не известен. Полагают, что анаэробное брожение протеинов приводит к образованию амидов и других производных аминокислот и соединений, содержащих пиррольные кольца. При доступе воздуха дальнейшее изменение молекулы протекает до аммиака.

Присутствие порфиринов, которые имеют такое же строение, как и гемин (красящее вещество крови) и хлорофилл, принято считать доказательством органического происхождения нефти. Порфириновые комплексы нефти оптически активны, способны ускорять окислительно-восстановительные реакции, поэтому предполагают, что они принимают активное участие в процессах генезиса нефти.

Азотистые соединения склонны к образованию продуктов осмоления и уплотнения, что ухудшает эксплуатационные свойства реактивных и дизельных топлив. Они оказывают отрицательное влияние на катализаторы в процессах нефтепереработки.

В настоящее время лишь незначительная часть азотистых соединений, выделенных из нефти, находит применение в качестве ингибиторов коррозии для защиты бурового и нефтепромыслового оборудования, антикоррозионных присадок к смазочным маслам и крекинг-топливам, а также как составная часть инсектицидов.

Эти исключительно важные соединения нефти ещё не используются как химическое сырьё. Это объясняется тем, что пока нет удовлетворительных методов разделения азотистых соединений нефти на фракции с близким составом и свойствами.

О перспективе использования этих соединений можно получить представление из областей применения некоторых синтетически полученных азоторганических соединений, аналогичных тем, которые присутствуют в нефтях или могут быть получены на их основе.

Высшие амины ( $C_{12}-C_{20}$ ) - ингибиторы металлов. Четвертичные соли таких аминов используют в качестве катионоактивных ПАВ, применяемых в том числе и в нефтедобыче. Высшие жирные амины находят применение в лакокрасочной и резиновой промышленности.

Этилендиамин ( $H_2NCH_2CH_2NH_2$ ) - используется в производстве ПАВ.

Гексаметилендиамин ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ) - применяется для синтеза синтетических волокон и для удаления гипсово-углеводородных отложений в нефтяных скважинах.

Анилины применяются в производстве красителей, лекарственных препаратов, пенопластов, искусственных смол.

Пиридин используется в качестве растворителей, в производстве синтетических каучуков и пластических масс.

Хинолины, акридины, пиррол, карбазол используют в синтезе лекарственных препаратов, красителей, пластмасс.

### **Лекция № 11. Смолисто-асфальтеновые вещества и минеральные компоненты нефти**

Смолисто-асфальтеновые вещества - сложная смесь наиболее высокомолекулярных компонентов нефти, содержание которых достигает 10-50 % масс. В высококонцентрированном виде смолисто - асфальтеновые вещества находятся в природе в виде природных битумов. Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой гетероорганические соединения гибридной структуры, включающие в состав молекул азот, серу, кислород и некоторые металлы (Fe, Mg, V, Ni и др.). На долю углеводородной части смолисто-асфальтеновых веществ приходится 80-95% всей молекулы. Наиболее богаты смолисто-асфальтеновыми веществами молодые нефти ароматического основания. Нефти более старые, алканового основания, содержат смолисто-асфальтеновых веществ значительно меньше.

Смолисто-асфальтеновые вещества нефти принято разделять на группы в соответствии с растворимостью их в различных растворителях.

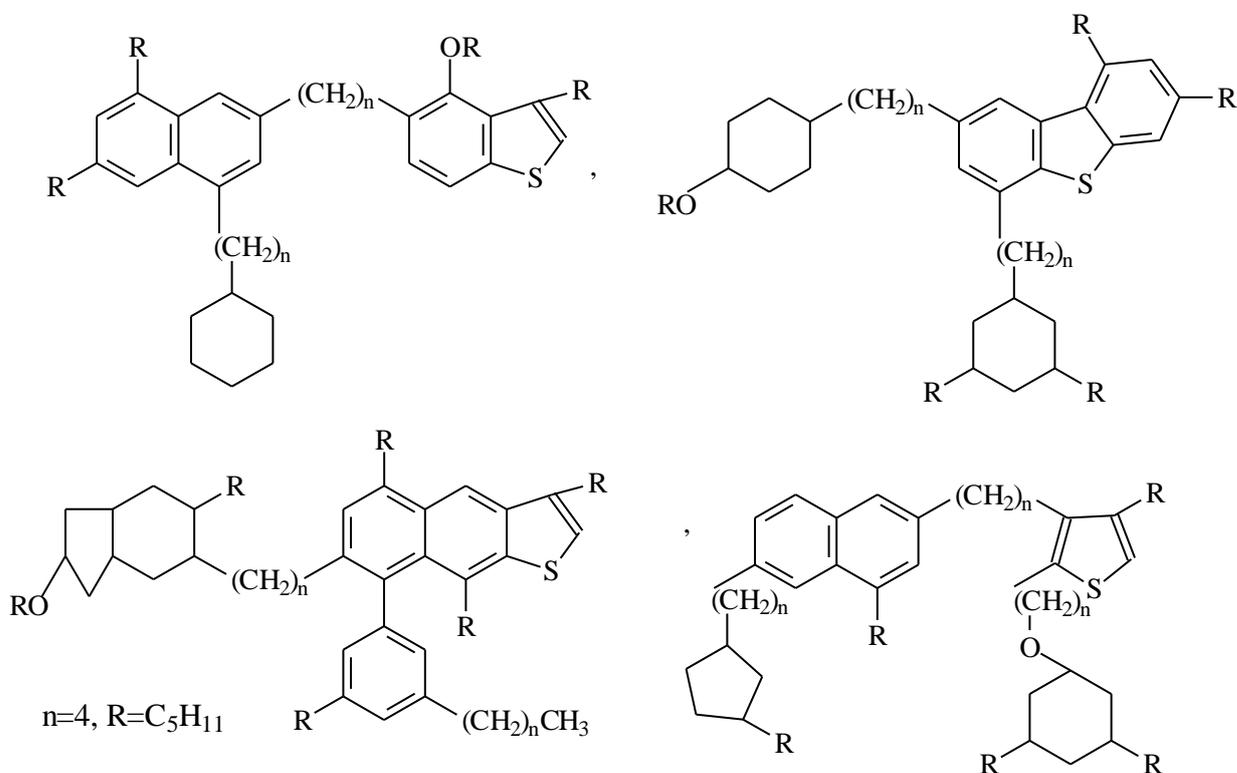
Смолисто-асфальтеновые вещества объединяют две большие группы высокомолекулярных соединений нефти - смолы и асфальтены, в химическом составе, строении и свойствах которых имеется много общего. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях и тяжёлых остатках, где в основном они концентрируются, составляет от 9:1 до 7:1.

**СМОЛЫ.** Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Несмотря на различную природу нефтей различных месторождений, содержание углерода и водорода в смолах колеблется в сравнительно узких пределах (в % масс.) С- от 79 до 87, Н- от 9-11. В смолах нефтей различных месторождений неодинаковое количество гетероатомов. Так, содержание кислорода колеблется от 1 до 7 % масс., серы от десятых долей процента до 7-10%. В некоторых смолах содержится азот (до 2 %).

Смолы составляют от 70 до 90 % всех гетероорганических соединений нефти. Они богаче водородом, чем асфальтены, на 1-2%. Большую часть смол составляют нейтральные вещества. Кислотные продукты представлены главным образом асфальтеновыми кислотами.

Нефти алканового основания (парафинистые нефти) характеризуются высоким содержанием смол (46%) нейтрального характера.

Основными структурными элементами молекул нефтяных смол являются конденсированные циклические системы, в состав которых входят ароматические, циклоалкановые и гетероциклические кольца, соединённые между собой короткими алифатическими мостиками и имеющие по несколько алифатических, реже циклических заместителей в цикле. По Сергиенко С.Р., строение молекул смол можно представить одной из следующих формул:



Смолы представляют собой очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твёрдые аморфные вещества от тёмно-коричневого до бурого цвета. Плотность их близка к 1,1 г/мл, молекулярная масса от 600 до 1000.

Смолистые вещества термически и химически нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь при этом в асфальтены.

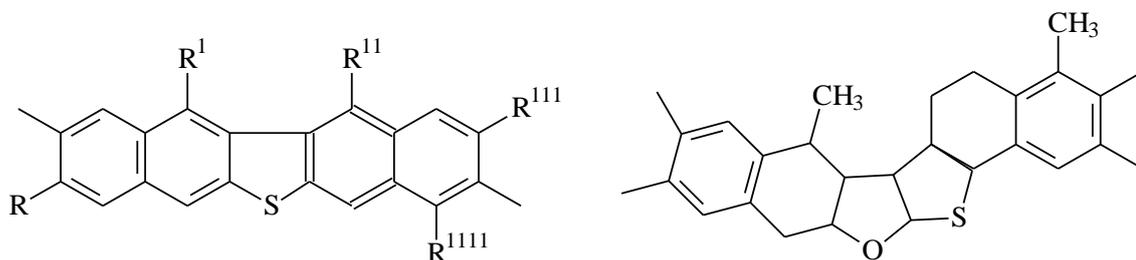
Смолы легко сульфурются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой.

**Асфальтены** являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол не только несколько меньшим содержанием водорода, но и более высоким содержанием гетероатомов. Предполагают, что асфальтены являются продуктами конденсации смол.

На основании многочисленных исследований химического строения молекул асфальтенов считают, что последние представляют собой полициклическую, ароматическую, сильно конденсированную систему с короткими алифатическими заместителями у ароматических ядер. В молекулах асфальтенов присутствуют также пяти- и шестичленные гетероциклы. В зависимости от природы нефти количественное соотношение

ароматических, нафтеновых и гетероциклических структурных элементов может меняться в широких пределах.

Предложены следующие типы полициклических структур - звенья молекул смол и асфальтенов:



Кислород в асфальтенах входит не только в состав гетероциклов, но и в различные функциональные группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сложноэфирные.

Сера входит также в состав сульфидных мостиков между фрагментами молекул асфальтена. Обнаружены циклические соединения, содержащие сульфоксидную группу.

Атомы азота находятся в составе пиридиновых и пиррольных колец, причём последние чаще всего встречаются в виде порфириновых комплексов ванадия и никеля.

Асфальтены представляют собой твёрдые аморфные вещества, плотность их выше 1,14, молекулярная масса от 2000 до 4000.

Асфальтены, выделенные из сырых нефтей, хорошо растворяются в сероуглероде, хлороформе, бензоле, циклогексане и других органических растворителях, но не растворяются в низших алкановых углеводородах. На этом свойстве основано выделение асфальтенов из нефти и нефтепродуктов.

При нагревании асфальтены размягчаются, но не плавятся; при температуре выше 300 °С они переходят в кокс и газ.

Полярные центры, возникающие в молекуле за счёт гетероатомов и сопряжённых систем  $\pi$ -электронов ароматических фрагментов, обуславливают склонность асфальтенов к ассоциации даже в разбавленных растворах. Эту способность асфальтены сохраняют и в нефтях. При достаточно большой концентрации асфальтенов они образуют коллоидную систему, которая определяет вязкость нефти.

Асфальтены химически активны. Они легко вступают в реакции окисления, сульфирования, галогенирования, нитрования, несколько труднее гидрируются. Асфальтены склонны к комплексообразованию с хлоридами металлов и ортофосфорной кислотой.

Из асфальтенов нефтяных остатков (продуктов термической переработки нефти) выделяют две подгруппы соединений в зависимости от растворимости - карбены и карбоиды. Карбены не растворимы ни в каких углеводородах и частично растворимы только в пиридине и сероуглероде; карбоиды не растворяются практически ни в чём.

Эти вещества отсутствуют в сырой нефти, они образуются в качестве вторичных продуктов высокотемпературной переработки нефти в присутствии кислорода или воздуха.

Следует сказать, что в природе самостоятельно существуют твёрдые смолообразные чёрные вещества - асфальты. Их залегание обычно связано с нефтяными залежами. Предполагают, что они образованы при испарении и одновременном окислении нефти в местах её выхода на земную поверхность. В своём составе они содержат высокомолекулярные углеводороды, смолы и асфальтены.

Смолисто-асфальтеновые вещества, найденные в нефти, имеют разное происхождение. Часть их составляют вещества, имеющие, по всей вероятности, реликтовый характер. Другая часть - продукты окисления и осернения высокомолекулярных углеводородов или абиогенного преобразования некоторых малоустойчивых гетероатомных соединений и углеводородов, преимущественно высокоциклической природы.

Присутствие смолисто-асфальтеновых веществ в топливах и смазочных маслах нежелательно. Они ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазочную способность масел. Смолисто-асфальтеновые вещества отравляют катализаторы, вызывают закоксовывание аппаратуры при переработке нефти. В то же время смолисто-асфальтеновые вещества входят в состав природных асфальтов и остатков вакуумной перегонки нефти и битумов, придают им ряд ценных технических свойств, позволяющих широко использовать их в народном хозяйстве.

В настоящее время битумы расходуются ежегодно десятками миллионов тонн. большей частью они используются в составе дорожных покрытий как связующий, герметизирующий и гидроизоляционный материал для кровли, гидроизоляции фундаментов зданий и гидротехнических сооружений. Они служат для электроизоляции кабелей, аккумуляторов, входят в состав некоторых резин, лаков.

Очень важной областью их применения являются поверхностные покрытия подземных трубопроводов для защиты их от коррозии. Эффективность этого метода защиты определяется не только высокими гидроизоляционными свойствами битумных покрытий, но также и их хорошим электроизолирующим действием, сильно уменьшающим вредное воздействие блуждающих токов. В особенности ответственной является защита от коррозии магистральных нефтепроводов и газопроводов.

Битум может входить в состав промывочной жидкости, используемой при бурении. Качество битумов зависит от содержания в них различных смолисто-асфальтеновых веществ. Так, асфальтены придают битумам твёрдость, повышают их температуру размягчения, а нейтральные смолы обеспечивают эластичность и повышают прочность.

### **Минеральные компоненты нефти**

К минеральным компонентам нефти относят содержащиеся в нефти соли и комплексные органические соединения металлов. Общее содержание

их в нефти не превышает 0,03% масс. Часть металлов попадает в нефть при её добыче и транспортировке. В нефтях обнаружены щелочные и щелочно-земельные металлы (Na, K, Ba, Sr, Mg), металлы переменной валентности (d-элементы: V, Zn, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti; p-элементы: Cl, Br, I, Si, Al, B, P) и др.

Определение состава и концентрации этих элементов проводят главным образом спектральным анализом золы, полученной при сжигании нефти.

В заметно больших количествах по сравнению с другими элементами в нефти содержится ванадий и никель, которые связаны в металлопорфириновые комплексы.

В высокосернистых нефтях содержание ванадия достигает  $2 \cdot 10^{-2}\%$ , никеля  $1 \cdot 10^{-2}\%$ , содержание других металлов значительно меньше.

Изучение микроэлементов нефти представляет большой интерес в связи с проблемой происхождения нефти. Наличие в нефти многих элементов, характерных для растений и животных, является доказательством их родства.

Присутствующие в нефтях металлы затрудняют её переработку. Многие металлы и, в первую очередь, ванадий и никель снижают активность катализаторов, ускоряют процесс отложения кокса в печах. При сгорании котельных топлив образуется оксид ванадия (V), который способствует коррозии.

Присутствующие в нефтяных коксах микроэлементы нефти загрязняют продукцию электротермических производств (алюминий, железо и др.). Металлоорганические комплексы зачастую обладают поверхностно-активными свойствами и адсорбируются на границе раздела нефти и воды, способствуя образованию эмульсий.

**Металлоорганические соединения.** Металлоорганические соединения V, Ni, Cu, Zn и других металлов, содержащихся в нефтях, в основном, сосредоточены в гудроне, хотя некоторая часть (до 0,01%) их летуча и при перегонке переходит в масляные дистилляты.

Основная часть металлов связана со смолами и асфальтенами. Значительная часть металлов находится в нефтях в виде металлопорфириновых комплексов. Содержание металлоорганических соединений в нефтях с высоким содержанием гетероорганических соединений, смол и асфальтенов значительно - на 2-3 порядка – выше, чем в малосернистых нефтях с низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ.

## **Лекция №12. Фракционный состав нефти**

Нефть и нефтепродукты представляют собой такую сложную смесь углеводородов и неуглеводородных соединений, что обычными методами перегонки их невозможно разделить на индивидуальные соединения. Как

правило, нефти и нефтепродукты разделяют путем перегонки на отдельные части, каждая из которых является менее сложной смесью. Такие части принято называть фракциями или дистиллятами. Нефтяные фракции в отличие от индивидуальных соединений не имеют постоянной температуры кипения. Они выкипают в определенных интервалах температур, т. е. имеют температуру начала кипения (н.к.) и конца кипения (к.к.). Температуры начала и конца кипения зависят от химического состава фракции.

**Фракционный состав** нефти и нефтепродуктов показывает содержание в них (в объемных или массовых процентах) различных фракций, выкипающих в определенных температурных пределах. Фракционный состав отражает зависимость количества выкипающего продукта от повышения температуры кипения.

В основе всех методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов лежит процесс перегонки (дистилляции).

**Дистилляция** – тепловой процесс разделения сложных смесей углеводородов на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения нефти с последующей дробной конденсацией образовавшихся паров.

По способу проведения различают простую и сложную перегонку. Простая перегонка осуществляется постепенным, однократным или многократным испарением.

**Перегонка с постепенным испарением** состоит в постепенном нагревании нефти от начальной до конечной температуры с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров.

**При однократной перегонке** жидкость (нефть) нагревается до заданной температуры, образовавшиеся и достигшие равновесия пары однократно отделяются от жидкой фазы - остатка. Этот способ, по сравнению с перегонкой с постепенным испарением, обеспечивает при одинаковых температуре и давлении большую долю отгона. Это важное его достоинство используют в практике нефтеперегонки для достижения максимального отбора паров при ограниченной температуре нагрева во избежание крекинга нефти.

**Перегонка с многократным испарением** заключается в последовательном повторении процесса однократной перегонки при более высоких температурах или низких давлениях по отношению к остатку предыдущего процесса.

Ни постепенным, ни тем более однократным испарением невозможно добиться четкого разделения нефтепродуктов на узкие фракции, так как часть высококипящих компонентов переходит в дистиллят, а часть низкокипящих остается в жидкой фазе. Поэтому применяют процессы сложной перегонки: **перегонку с дефлегмацией** и **перегонку ректификацией**.

**При перегонке с дефлегмацией** образующиеся при перегонке пары, почти лишенные высококипящих компонентов, охлаждаются в специальном аппарате - дефлегматоре и переходят в жидкое состояние - флегму. Флегма, стекая вниз, встречается со вновь образовавшимися парами. В результате теплообмена низкокипящие компоненты флегмы испаряются, а

высококипящие компоненты паров конденсируются. При таком контакте паров достигается более четкое разделение на фракции, чем без дефлегмации.

**Перегонка с ректификацией** - диффузионный процесс разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, за счет противоточного, многократного контактирования паров и жидкости. Ректификация осуществляется в вертикальных цилиндрических аппаратах – ректификационных колоннах, снабженных специальными устройствами – ректификационными тарелками или насадками, позволяющими создать тесный контакт между паром, поднимающимся вверх по колонне, и жидкостью, стекающей вниз.

Эти варианты дистилляции нефти положены в основу большинства лабораторных методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов. При определении фракционного состава нефть или нефтепродукт перегоняют в стандартном приборе при определенных условиях и строят кривую разгонки в системе координат: ось абсцисс - выход фракций (отгон) в % (об.) или % (масс.) и ось ординат - температура кипения в °С.

Фракционный состав нефти может быть определен при атмосферном давлении от температур начала кипения (обычно 30-35°С) до температур 320-340°С, поскольку при атмосферном давлении более высококипящие УВ нефти подвергаются термической деструкции, и нарушается природный химический состав нефти. Поэтому фракционный состав тяжелой (высококипящей) части нефти (выше 320-340°С) определяют при пониженных давлениях (под вакуумом). При снижении давления снижаются температуры кипения УВ.

Фракционный состав имеет большое практическое значение. По фракционному составу нефти судят о том, какие нефтепродукты и в каких количествах можно из нее выделить. Для всех нефтепродуктов определенный фракционный состав нормируется соответствующими ГОСТами (характеризует их испаряемость, полноту испарения и др.).

В обозначение нефтяных фракций обычно входят температуры их выкипания: например, выражение «фракция 200-350 °С» означает фракция, выкипающая в интервале температур от 200 до 350 °С.

Основные фракции, выделяемые из нефти на промышленной установке, следующие:

- бензиновая н.к. (30-35°С) - 180 °С (без отбора керосиновой фракции) или н.к. (30-35°С) - 150 °С (с отбором керосиновой фракции);
- керосиновая 150 - 250 °С;
- дизельная 180°С - 350 °С (без отбора керосиновой фракции) или 250-350 °С (с отбором керосиновой фракции). В ряде случаев отбирают дизельную фракцию утяжеленного фракционного состава с концом кипения 360 °С.

Суммарный выход этих фракций (до 360 °С) составляет количество светлых фракций в нефти.

Из остатка > 350 (360 °С) - мазута получают вакуумный газойль 350 (360 °С) - 500 (550 °С) и гудрон > 500 (> 550 °С) - самый тяжелый продукт перегонки нефти.

\*Перегонкой занимались еще древние египтяне, считая ее своего рода искусством, и жрецы в храмах изучали и охраняли это искусство как тайную науку. Изобретение перегонки приписывают персам, которые, очевидно, вначале использовали ее для получения розовой воды. История перегонки насчитывает уже 3,5 тыс. лет.

По результатам четкой ректификации строят кривую ИТК (истинных температур кипения).

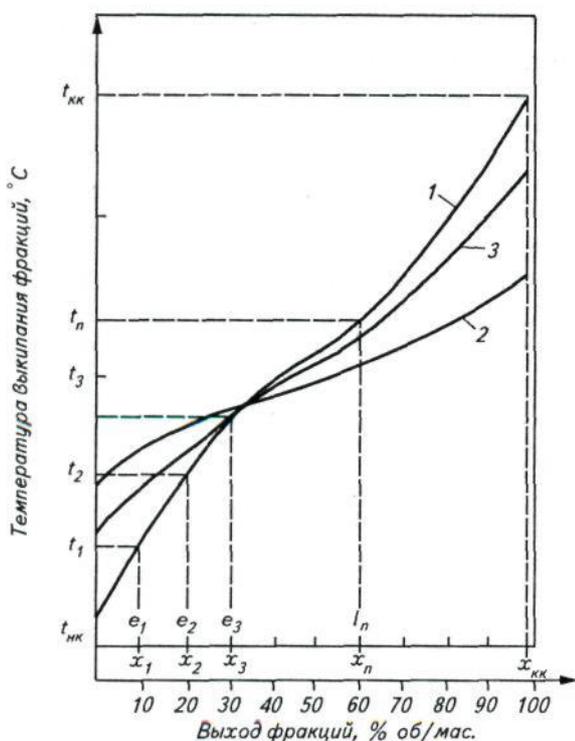


Рис.2. Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов:

1 – кривая, полученная перегонкой с четкой ректификацией (кривая ИТК); 2 – кривая однократного испарения (кривая ОИ); 3 – кривая, полученная простой перегонкой (разгонка по Энглеру);  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$  – температуры кипения при отборе дистиллята в точках  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ; фракция  $t_1$ - $t_2$  выкипает в количестве  $x_2$ - $x_1$ ,  $e$  – массовая доля отгона

### Лекция № 13. Классификация нефтей по углеводородному составу на основе первичной переработки

Нефтеперерабатывающая промышленность-отрасль тяжелой промышленности, охватывающая переработку нефти и газовых конденсатов и производство высококачественных товарных нефтепродуктов: моторных и энергетических топлив, смазочных масел, битумов, парафинов, растворителей, элементной серы, термогазойля, нефтехимического сырья и

товаров народного потребления.

Существуют три основных направления переработки нефти:

- 1) топливное;
- 2) топливно-масляное и
- 3) нефтехимическое или комплексное (топливно-нефтехимическое или топливно-масляно-нефтехимическое).

1) При топливном направлении нефть и газовый конденсат в основном перерабатываются на моторные топлива. Переработка нефти на НПЗ топливного профиля может быть глубокой и неглубокой. Технологическая схема НПЗ с неглубокой переработкой отличается небольшим числом технологических процессов и небольшим ассортиментом нефтепродуктов. Выход моторных топлив по этой схеме не превышает 55-60% масс. и зависит в основном от фракционного состава перерабатываемого нефтяного сырья. Выход котельного топлива составляет 30-35% масс.

При глубокой переработке стремятся получить максимальный выход высококачественных моторных топлив путем вовлечения в их производство остатков атмосферной и вакуумной перегонки, а также нефтезаводских газов. Выход котельного топлива в этом варианте сводится к минимуму. Глубина переработки нефти при этом достигает до 70-90% масс.

2) По топливно-масляному варианту переработки нефти наряду с моторными топливами получают различные сорта смазочных масел. Для производства последних подбирают обычно нефти с высоким содержанием масляных фракций с учетом их качества.

3) Нефтехимическая или комплексная переработка нефти предусматривает наряду с топливами и маслами производство сырья для нефтехимии (ароматические углеводороды, парафины, сырье для пиролиза и др.), а в ряде случаев – выпуск товарной продукции нефтехимического синтеза.

Выбор конкретного направления, соответственно схем переработки нефтяного сырья и ассортимента выпускаемых нефтепродуктов обуславливается, прежде всего качеством нефти, ее отдельных топливных и масляных фракций, требованиями на качество товарных нефтепродуктов, а также потребностями в них данного экономического района.

Предварительную оценку потенциальных возможностей нефтяного сырья можно осуществить по комплексу показателей, входящих в технологическую классификацию нефтей. Однако этих показателей недостаточно для определения набора технологических процессов, ассортимента и качества нефтепродуктов, для составления материального баланса установок, цехов и НПЗ в целом. Для этих целей в лабораториях научно-исследовательских институтов проводят тщательные исследования по установлению всех требуемых для проектных разработок показателей качества исходного сырья, его узких фракций,

топливных и масляных компонентов, промежуточного сырья для технологических процессов и т.д.

### **Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов**

Технологические процессы НПЗ принято классифицировать на следующие 2 группы: физические и химические.

1. Физическими (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление (извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсатов и газов нежелательных компонентов (полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), неуглеводородных соединений.

**Физические процессы** можно подразделить на следующие типы :

- 1.1.-гравитационные (ЭЛОУ);
- 1.2.-ректификационные (АТ, АВТ Т, ГФУ и др.)
- 1.3.-экстракционные (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией );
- 1.4.-адсорбционные (депарафинизация цеолитная, контактная очистка);
- 1.5.-абсорбционные (АГФУ, очистка от  $H_2S$ ,  $CO_2$ ).

2. В химических процессах переработка нефтяного сырья осуществляется путем химических превращений с получением новых продуктов, не содержащихся в исходном сырье.

**Химические процессы**, применяемые на современных НПЗ, по способу активации химических реакций подразделяются на:

- 2.1.-термические;
- 2.2.-каталитические.

Термические процессы по типу протекающих химических реакций можно подразделить на следующие типы:

2.1.1.-термодеструктивные (термический крекинг, висбрекинг, коксование, пиролиз, пекование, производство технического углерода...)

2.1.2.-термоокислительные(производство битума, газификация кокса, углей и др.)

В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья на низкомолекулярные, а также реакции конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например, кокса, пека и др.

Каталитические процессы по типу катализа можно классифицировать на следующие типы:

2.2.1.-гетеролитические, протекающие по механизму кислотного катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.);

2.2.2.-гомолитические, протекающие по механизму окислительно-восстановительного катализа (производство водорода и синтез газа,

метанола, серы);

2.2.3.-гидрокаталитические, протекающие по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрообессеривание, гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, гидродепарафинизация...)

Главным процессом переработки нефти (после ЭЛОУ-электрообессоливающей установки) является атмосферная перегонка (АТ - атмосферная трубчатка), где отбираются топливные фракции (бензиновые, осветительного керосина, реактивного и дизельного топлив) и мазут, используемый либо как компонент котельного топлива, либо как сырье для последующей глубокой переработки. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются облагораживанию: гидроочистке от гетероатомных соединений, а бензины – каталитическому риформингу с целью повышения их качества или получения индивидуальных ароматических углеводородов – сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.). Из мазута путем вакуумной перегонки (на установках ВТ- вакуумной трубчатки) получают либо широкую фракцию (350-500 °С) вакуумного газойля – сырья для последующей переработки на установках каталитического крекинга или гидрокрекинга с получением, главным образом, компонентов моторных топлив, либо узкие дистиллятные масляные фракции, направляемые далее на последующие процессы очистки (селективная очистка, депарафинизация и др.). Остаток вакуумной перегонки – гудрон служит сырьем при необходимости для получения остаточных масел или сырьем для глубокой переработки с получением дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, дорожного и строительного битума или же в качестве компонента котельного топлива.

Наряду с мощностью и ассортиментом нефтепродуктов важным показателем НПЗ является глубина переработки нефти.

**Глубина переработки нефти (ГПН)** – показатель, характеризующий эффективность использования сырья. По величине ГПН можно косвенно судить о насыщенности НПЗ вторичными процессами и структуре выпуска нефтепродуктов.

В мировой нефтепереработке до сих пор нет общепринятого и однозначного определения этого показателя. В отечественной нефтепереработке под ГПН подразумевается суммарный выход в процентах на нефть всех нефтепродуктов, кроме непревращенного остатка, используемого в качестве котельного топлива (КТ):

$$\text{ГПН} = 100\% - \text{КТ} - (\text{T} + \text{П}),$$

где T и П – соответственно удельные затраты топлива на переработку и потери нефти на НПЗ в процентах на сырье.

За рубежом глубину переработки нефти определяют преимущественно как суммарный выход светлых нефтепродуктов от нефти, т.е. имеется в виду глубина топливной переработки нефти.

Понятие ГПН, выраженное в виде вышеприведенного уравнения, несколько условно, т.к. выход непревращенного остатка, в том числе котельного топлива, зависит не только от технологии нефтепереработки, с одной стороны, но и от качества нефти, с другой – как будет использоваться нефтяной остаток: как котельное топливо или как сырье для производства битума, судовое или газотурбинное топливо и т.д. Так, даже при неглубокой переработке путем атмосферной перегонки легкой марковской нефти, содержащей 95,7% суммы светлых фракций, ГПН составит более 90%, в то время как при углубленной переработке до гудрона арланской нефти с содержанием суммы светлых 43% этот показатель составит менее 70%.

Исходя из этих соображений, были предложения характеризовать ГПН по величине отбора светлых нефтепродуктов только вторичными процессами (гидрокрекинг, каталитическим крекинг и т.д.) из фракций нефти, выкипающих выше 350° С (т.е. из мазута).

В соответствии с этой методикой переработка нефти атмосферной перегонкой будет соответствовать нулевой глубине переработки.

В современной нефтепереработке принято НПЗ подразделять на 2 типа: с неглубокой и глубокой переработкой нефти. Такая классификация недостаточно информативна, особенно относительно НПЗ типа глубокой переработки нефти: неясно, какие именно вторичные процессы могут входить в его состав.

По способу углубления переработки нефти классифицируют НПЗ на следующие 4 типа:

- 1) НПЗ неглубокой переработки (НПП);
- 2) НПЗ углубленной переработки (УПН);
- 3) НПЗ глубокой переработки (ГПН);
- 4) НПЗ безостаточной переработки (БОП).

Таблица 11

Связь между типом НПЗ и эффективностью использования нефти

Показатель нефтепереработки	Тип НПЗ			
	НПП	УПН	ГПН	БОП
1. Тип остатка	мазут	гудрон	тяжелый гудрон	нет остатка
2. Выход остатка, % на нефть средней сортности	40-55	20-30	10-15	0
3. Глубина переработки нефти, % масс. (без учета Т и П)	45-60	70-80	85-90	100
4. Эффективность использования нефти баллы оценка	2 неудовл.	3 удов.	4 хорошо	5 отлично

Качество перерабатываемого нефтяного сырья оказывает существенное

влияние на технологическую структуру и технико-экономические показатели НПЗ. Легче и выгоднее перерабатывать малосернистые и легкие нефти с высоким потенциальным содержанием светлых нефтепродуктов, чем сернистые и высокосернистые, особенно с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, переработка которых требует большей насыщенности НПЗ процессами облагораживания. Завышенные затраты на переработку низкосортных нефтей должны компенсироваться заниженными ценами на них.

Одним из важных показателей НПЗ является также соотношение дизельное топливо: бензины (ДТ : Б). На НПЗ неглубокой переработки это соотношение не поддается регулированию, и оно обуславливается потенциальным содержанием таковых фракций в перерабатываемой нефти. На НПЗ углубленной или глубокой переработки нефти соотношение ДТ: Б регулируется включением в состав завода вторичных процессов, обеспечивающих выпуск компонентов автобензинов и ДТ в соответствующих пропорциях.

### **Современные методы глубокой переработки нефти**

Нефтеперерабатывающие заводы неглубокой переработки нефти (НПЗ НГП) характеризуются наиболее простой технологической структурой, низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с НПЗ углубленной или глубокой нефтепереработки. Основным недостатком НПЗ НГП – большой удельный расход ценного и дефицитного нефтяного сырья и ограниченный ассортимент нефтепродуктов. Наиболее типичные нефтепродукты такого типа НПЗ - котельное топливо, дизельное топливо, автобензин, сухой и сжиженные газы. Глубина отбора моторных топлив ограничивается потенциальным содержанием их в исходной нефти. Строительство НПЗ НГП могут позволить лишь страны, располагающие неограниченными ресурсами нефти, такие, как Саудовская Аравия, Иран, Ирак или Кувейт. Очевидно, нефтепереработка России, обладающей скромными запасами нефти (менее 5% от мировых), должна ориентироваться только на глубокую или безостаточную переработку нефти.

Осуществление технологии следующей ступени нефтепереработки - углубленной переработки нефти с получением моторных топлив в количествах, превышающих потенциальное их содержание в исходном сырье, связано с физико-химической переработкой остатка от атмосферной перегонки-мазута.

В мировой практике при углубленной и глубокой переработке нефти исключительно широкое распространение получили схемы переработки мазута посредством вакуумной или глубоковакуумной перегонки с последующей химической переработкой вакуумного (или глубоковакуумного) газойля в компоненты моторных топлив.

Количество трудно перерабатываемого тяжелого нефтяного остатка- гудрона при этом примерно вдвое меньше по сравнению с мазутом. Технология

химической переработки вакуумного газойля в нефтепереработке давно освоена и не представляет значительных технических трудностей.

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, металлов и др. гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В этой связи на ряде НПЗ страны и за рубежом ограничиваются переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как котельное топливо, битум, нефтяной кокс и т.д.

При решении проблемы безостаточной переработки нефти в последние годы наблюдается тенденция к использованию отработанных в смежной топливной отрасли промышленности технологий переработки твердых горючих ископаемых.

Из рассмотренных типов НПЗ следует, что для глубокой и безостаточной переработки нефти требуется более высокая степень насыщенности вторичными процессами как углубления нефтепереработки, так и облагораживания нефтяных фракций. Разумеется, что по мере увеличения ГПН будут возрастать удельные капитальные и эксплуатационные затраты. Однако завышенные затраты на глубокую или безостаточную переработку нефтяного сырья должны окупиться за счет выпуска дополнительного количества более ценных, чем нефтяной остаток нефтепродуктов, прежде всего моторных топлив.

В наступившем XXI в. актуальнейшей проблемой мировой экономики будет исчерпание запасов нефти. Извлекаемых ее запасов в мире (~140 млрд. т) при сохранении нынешнего уровня добычи (~3,2 млрд. т) хватит примерно на 40 лет. А запасов нефти в России (<7 млрд. т) при нынешнем уровне добычи – 300 млн. т/год - хватит лишь на 22 года. Таким образом, проблема дефицита дешевой нефти для России становится исключительно актуальной. Но, тем не менее, Россия, как и в годы «нефтяного бума», продолжает экспортировать нефть в больших объемах (около половины добычи). Не исключено, что если своевременно не покончить с ошибочными представлениями о «неиссякаемости и дешевизне нашей нефти», то через несколько десятилетий придется внести ее в «Красную книгу» природных ресурсов, и последующее поколение россиян будет вынуждено синтезировать ее из твердых горючих ископаемых.

Эффективность переработки добываемой нефти в России, США и странах Западной Европы в 2006 г. показана в табл.12.

Таблица 12

## Показатели нефтеперерабатывающего комплекса мира, США, Западной Европы и России (за 2006 г.)

Показатели	США	Западная Европа	Россия	Мир
Добыто нефти, млн т	255	298	480	3400
Переработка, млн т	787	686	219,8	3400
Глубина переработки, %	93,0	87	71,3	80
Произведено моторных топлив, млн т/год (%)	569 (72,3)	294,5 (42,9)	74 (44)	-
бензинов	380-400 (42)	130 (19)	24 (14,3)	-
дизельных	205-215 (21,9)	132 (19,2)	43 (25,6)	-
Реактивных топлив	71 (9)	32,5 (4,7)	7 (4,2)	-

Из нее следует, что нефтепереработка России существенно отстает не только по объему и глубине переработки нефти, но и по превращению ее в моторные виды топлив. Нефть должна полностью и без остатка перерабатываться с получением только высококачественных и экологически чистых продуктов, прежде всего моторных топлив, смазочных масел и сырья для нефтехимического синтеза. Стратегическим направлением развития нефтепереработки следует узаконить глубокую и безостаточную переработку нефти и значительное сокращение объемов экспорта. При этом тепло- и электроэнергетику России, обладающей большими запасами газа (более трети мировых), целесообразно перевести на более экологически чистые и ресурсобеспеченные «голубое» и ядерное топлива.

Глубина отечественной переработки нефти за последние 30 лет, несмотря на многократное принятие государственных программ по этой проблеме, выросла с 67,6 до 71,3 %. Однако более половины нефтеперерабатывающих заводов все еще имеют глубину переработки в диапазоне 50-70% и только у пяти из них она превышает 80%. Для сравнения: в США этот показатель уже находится на уровне 93%. При высокой глубине переработки резко повышаются объемы выпуска светлых нефтепродуктов, имеющих высокую добавленную стоимость. В США из одной тысячи литров сырой нефти получают от 450 до 500 л бензина, на наших же заводах – примерно 140 л.

В последние годы на ряде НПЗ активно ведется строительство комплексов глубокой переработки нефти. В 2004 году вступил в строй комплекс гидрокрекинга вакуумного газойля на Пермском НПЗ («ЛУКОЙЛ»), в 2005 году запущена установка каталитического риформинга мощностью 600 тыс. т в год на Ярославнефтеоргсинтезе («Славнефть»), комплекс мягкого гидрокрекинга вакуумного газойля и каталитического крекинга на Рязанском НПЗ (ТНК-ВР), строится комплекс гидрокрекинга вакуумного газойля на Киришинефтеоргсинтезе («Сургутнефтегаз») и т.д.

К 2015 году также при поддержке государства намечается построить самый крупный в стране нефтеперерабатывающий завод в конечной точке строящегося нефтепровода Восточная Сибирь – Тихий океан (ВСТО). Его мощность составит 20 млн. т нефти в год, капитальные вложения оцениваются в 150-200 млрд. руб., глубина переработки нефти составит 93%, что соответствует достигнутому уровню на НПЗ США. Предполагается выпуск бензина и дизельного топлива стандартом «Евро-4» и «Евро-5». При этом 95% продукции будет направляться на экспорт и 5% - на нужды Приморского края. Пока экспорт нефтепродуктов сдерживается тем, что большинство НПЗ расположены в глубине страны и транспортировка одной тony их продукции до экспортных терминалов обходится в 20-80 долларов. В перспективе государственно-частное партнерство должно найти широкое распространение и при модернизации действующих НПЗ. Это будет способствовать экспорту высококачественных нефтепродуктов при одновременном сокращении крайне невыгодного для страны экспорта сырой нефти.

#### **Лекция № 14. Химические процессы переработки нефти**

В результате фракционной разгонки нефти из неё удаётся выделить 5-25 % бензина и до 20 % керосина. Сравнительно малый выход этих продуктов и постоянно возрастающая в них потребность послужили причиной широкого применения химических, так называемых деструктивных методов переработки нефти (крекинга, пиролиза, риформинга), позволяющих расщеплением больших молекул получить из нефтяных фракций дополнительные количества светлых нефтепродуктов с улучшенными свойствами. Количество получаемого из нефти бензина увеличивают, подвергая часть менее необходимых нефтепродуктов (мазут, газойль, соляровое масло, полугудрон и др.) крекингу - расщеплению их при нагревании до 420-550 °С, часто в присутствии катализаторов. Это позволяет повысить общий выход бензина в несколько раз и довести его до 40-50% и даже до 70%.

Впервые возможность технического использования процесса деструктивного разложения нефти и нефтепродуктов была установлена исследованиями Д.И. Менделеева и А.А. Летнего. В 1890 г. В.Г. Шухов разработал схему процесса и конструкцию основных аппаратов для проведения крекинга под давлением. Применение крекинга началось лишь с 1913 г. в США, а в СССР - в годы первой пятилетки.

#### **Термический крекинг, пиролиз и коксование**

Термический крекинг – высокотемпературная переработка углеводородов нефти с целью получения высококачественного топлива. Различают неглубокий термический крекинг (висбрекинг) при температурах

480-490<sup>0</sup>С и давлении 1,5-2,0 МПа для получения котельного топлива за счет снижения вязкости исходного сырья (мазут, гудрон, полугудрон).

Глубокий термический крекинг (жидкофазный крекинг) при температурах 500-540<sup>0</sup>С и давлении  $\geq 5,0$  МПа применяется для получения бензина с лучшими антидетонационными характеристиками (крекинг - бензина) из бензино-лигроиновых и керосино-газойлевых фракций. Высокотемпературный термический крекинг (парофазный крекинг) при температурах 580-600<sup>0</sup>С и давлении 0,2-0,3 МПа служит для получения бензина с более высоким октановым числом из керосино-газойлевых фракций.

Пиролиз (разложение веществ под действием высоких температур) используется для получения газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена и пропилена. Проводят пиролиз при температурах 700-900<sup>0</sup>С и давлении 1-1,2 МПа. Побочными продуктами пиролиза являются образующиеся смолы и предельные газы метан и этан. Из смолы пиролиза извлекают ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы. Другим направлением пиролиза является получение сажи (так называемого технического углерода). Сажа образуется при высокотемпературном пиролизе (1200-2000<sup>0</sup>С) углеводородных газов или углеводородных фракций, содержащих значительное количество ароматических углеводородов (60-90% масс.)

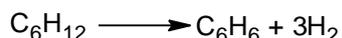
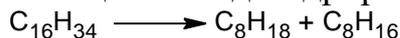
Коксование – высокотемпературный процесс получения высококачественного электродного или топливного кокса из нефтяных остатков. Это, как правило, пек, полученный после разгонки смолы пиролиза, мазута, гудрона, полугудрона. Их коксование проводится при температурах 490-520<sup>0</sup>С и давлении 0,2-0,6МПа.

Термическая деструкция углеводородов – это их расщепление, распад на части под действием температур. Однако при термической деструкции в интервале температур 500-900<sup>0</sup>С протекают не только реакции распада веществ (I), но одновременно имеют место и реакции его синтеза (II). Условно эти реакции можно разделить на следующие основные группы:

	Реакции распада веществ		Реакции синтеза веществ
I	Распад Дегидрирование Деалкилирование Дециклизация	II	Конденсация Полимеризация Алкилирование Циклизация непредельных углеводородов

Все реакции разложения (I) и соединения (II) – равновесные и характеризуются изменением числа молекул в ходе реакции. Поэтому на скорость реакции и на положение равновесия оказывают сильное влияние концентрации реагентов и давление в системе. Реакции I группы – реакции деструкции молекул и для того, чтобы разорвать химические связи в молекуле необходимо затратить некоторое количество энергии, например,

тепловой. Таким образом, эти реакции – эндотермические реакции. Например, реакции крекинга цетана и дегидрирования циклогексана:



Реакции группы II идут с уменьшением объема и числа молекул в ходе реакции. Реакции соединения обычно сопровождаются значительным выделением энергии. Причина в том, что в ходе реакций синтеза разрываются менее прочные связи и образуются более прочные. Реакции II группы являются экзотермическими реакциями. Например, реакции полимеризации бутена:



Направление смещения равновесия определяется принципом Ле – Шателье, согласно которому для эндотермических реакций необходимо повышать температуру процесса. Такие реакции называют высокотемпературными и их проводят при температурах выше 600К. Соответственно, для экзотермических реакций температуру процесса необходимо понижать. Такие реакции называют низкотемпературными и проводят при температурах ниже 600К.

Поскольку реакции обеих групп протекают с изменением объема, то изменение внешнего давления имеет большое значение. Увеличение давления для реакций, идущих с уменьшением объема, приводит к смещению равновесия вправо. Напротив, для реакций, протекающих с увеличением объема, сдвиг равновесия вправо происходит при понижении давления. Однако, несмотря на то, что при термическом крекинге объем системы увеличивается, процесс ведут при повышенном давлении ( $\geq 5,0$  МПа). Это позволяет подавлять реакции глубокого распада, приводящие к повышенному газообразованию, т.е. получению побочного, нецелевого продукта. При термическом крекинге выход жидких целевых продуктов составляет около 70% мас., а газа – около 15% мас. Если же целью является получение газообразных продуктов, давление процесса снижают, как, например, в случае парофазного крекинга (0,2-0,3 МПа, выход газа порядка 30% масс.) или пиролиза (1,0-1,2 МПа, выход газа около 60% мас.).

### Энергия связей

Для реакций расщепления немаловажным понятием является понятие энергии разрыва связи. Энергия разрыва связи – это энергия, которую необходимо затратить, чтобы гомолитически разорвать связь между атомами в молекуле. При гомолитическом разрыве пара электронов, принадлежащая ранее двум связываемым атомам, поровну распределяется между ними:



где  $\text{Y} - \text{X}$  – валентно-насыщенная молекула;

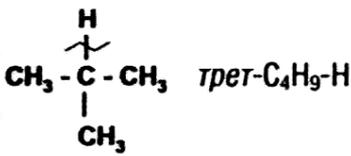
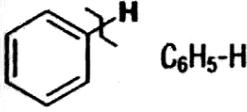
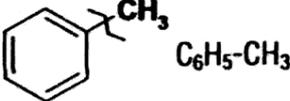
$\text{Y} \cdot$ ,  $\text{X} \cdot$  – два свободных радикала

Известно, что связи в молекуле не равноценны (табл.13). Из таблицы видно, что наименьшей энергией связи обладает связь углерод – гетероатом и

при термическом воздействии эта связь будет разрываться первой. Затем будут разрываться связи углерод – углерод в парафинах (распад), нафтенах (дециклизация), будут отрываться боковые цепи в ароматических молекулах (деалкилирование). Самыми прочными углерод – углеродными связями являются ароматические и ацетиленовые связи. Именно поэтому в термических процессах одним из продуктов реакции являются конденсированные ароматические системы, получающиеся по реакциям конденсации ароматических и циклизации непредельных углеводородов (кокс, смола пиролиза, тяжелые смолы парофазного и жидкофазного крекинга).

Таблица 13

Энергии разрыва связей

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
	873	Нафтены, С-С	310
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{ } \left. \vphantom{\text{CH}_2} \right\} \text{H}$ <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -H	394	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	318
	427	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	360
CH <sub>3</sub> -H	431		381
H-H	435	Ацетилен, C≡C	820
Сульфиды C-S	138	Фенолы C-OH	293
Кислоты C-COOH	230	Амины C-N	334
Ароматические углеводороды, связь C-C в кольце	610	Эфиры C-O	376

Не равноценны также связи одного типа в пределах одной молекулы. Например, для высокомолекулярных парафиновых углеводородов разорвать цепь посередине молекулы проще, чем разрывать связи углерод – углерод на концах молекулы. Это же относится и к связям С – Н в молекулах углеводородов. Так, для отрыва первого атома водорода от молекулы метана требуется больше энергии, чем для отрыва последующих водородных атомов.

Из вышесказанного можно сделать следующие выводы. В реакциях углеводородов отрыв водорода всегда легче происходит от третичного атома углерода, труднее – от вторичного, еще труднее – от первичного. Наименьшая вероятность отрыва водорода характерна для метана.

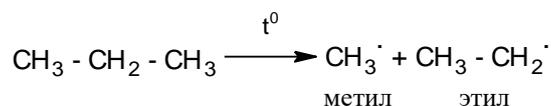
Основные типы углеводородов нефти можно расположить по термической стабильности в следующий ряд:

нормальные алканы < разветвленные алканы < нафтены < ароматические углеводороды < гибридные нафтено-ароматические углеводороды < полициклические ароматические углеводороды.

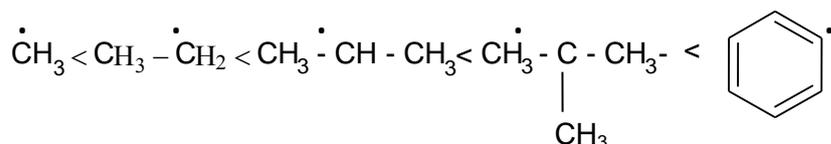
### Химизм термических реакций

Как правило, термические реакции имеют радикально-цепной характер. Цепные реакции можно объединить в три основные стадии: зарождение цепи, при котором образуются свободные радикалы, атомы или молекулы, имеющие неспаренный электрон; продолжение цепи, ведущее к образованию продуктов реакции; обрыв цепи, когда свободные радикалы исчезают.

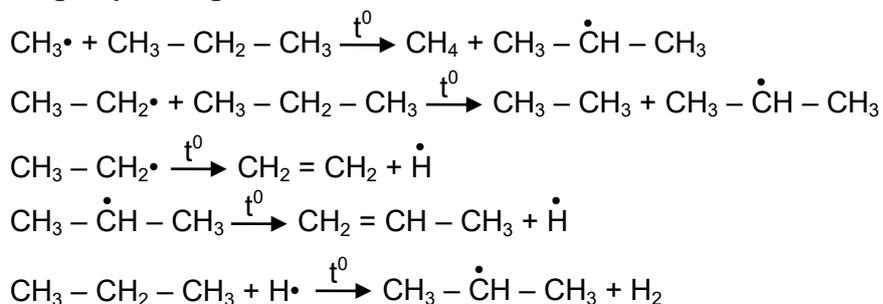
В термических реакциях процессов крекинга, пиролиза и коксования энергия, необходимая для разрыва связей в молекуле, подводится в виде тепла. Тогда, например, имеем



Разрыв происходит таким образом, чтобы в результате образовался наиболее устойчивый радикал, инициирующий новые цепи превращений. Устойчивость радикалов возрастает в следующем ряду:

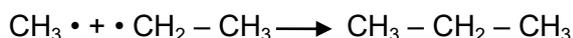
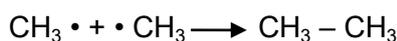


Образовавшийся нестабильный радикал, обладая повышенной реакционной способностью, начинает цепь превращений, ведущих к образованию продуктов реакции:

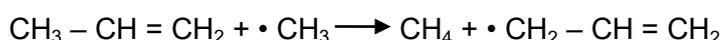


Обрыв цепи приводит либо к исчезновению радикалов, либо к образованию неакционноспособного стабильного радикала. Квадратичный

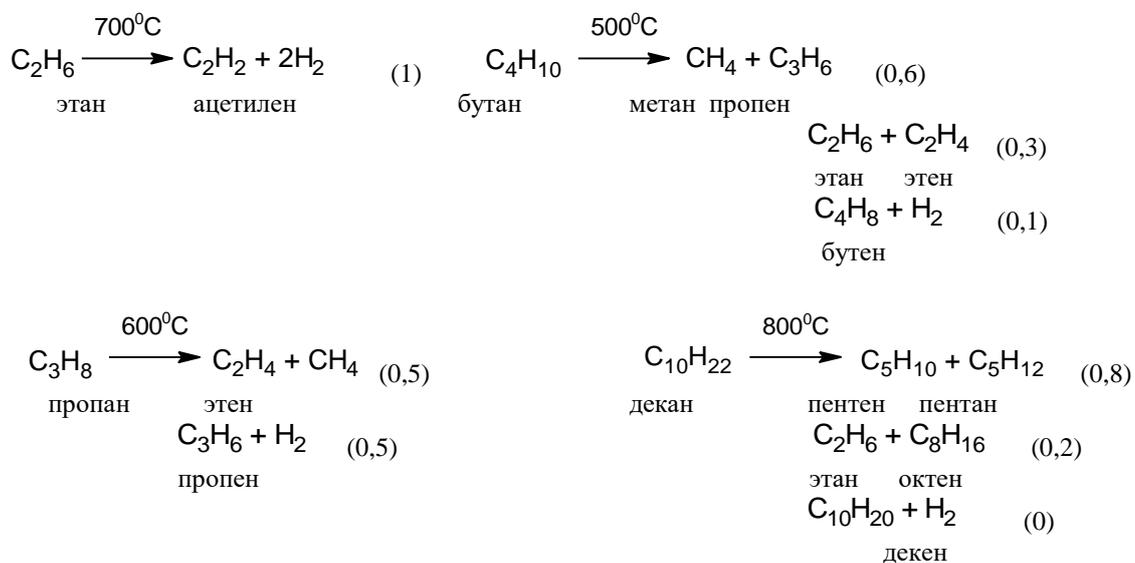
обрыв происходит при взаимодействии двух радикалов. Он характерен для жидкофазных реакций:



Линейный обрыв цепи чаще встречается при газофазных реакциях. Он происходит при адсорбции активных радикалов на твердой поверхности либо на ингибиторах. Ингибиторы – вещества, приводящие к гибели активных радикалов по различным механизмам. Для термических реакций такими веществами могут быть амины, фенолы, органические соединения серы и даже сами углеводороды (олефины), изопарафины и ароматические углеводороды, образующие более стабильные радикалы, чем участвующие в данной цепи реакций.



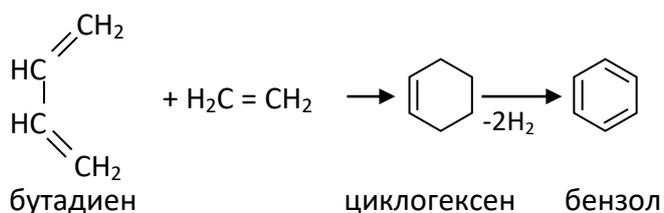
*Алканы* в условиях термического крекинга, как правило, распадаются с образованием парафина и олефина. Причем, чем больше молярная масса алкана, тем ближе к середине молекулы произойдет разрыв. Низкомолекулярные алканы, такие, как этан, пропан и бутан, могут подвергаться реакции дегидрирования. Метан в условиях крекинга не разлагается.



В скобках рядом с реакциями приведена доля продукта по данному направлению.

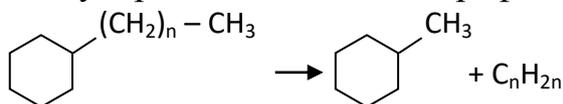
При распаде молекулы на неравные осколки углеводород с меньшим молекулярным весом получается предельным, а с большим – непредельным.

*Олефины* в термических реакциях в зависимости от условий в основном претерпевают распад на алкены и алкины с меньшей молекулярной массой, но возможны реакции полимеризации и уплотнения, т.е. циклизации с последующей конденсацией.

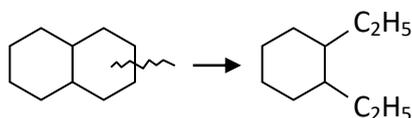


Для *нафтен*ов характерны следующие группы реакций:

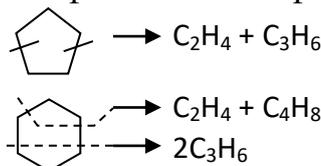
- деалкилирование или укорочение боковых парафиновых цепей;



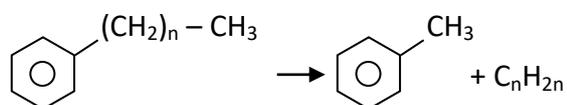
- дегидрирование нафтенового кольца с образованием циклоолефинов и ароматических углеводородов;
- частичная или полная дециклизация полициклических нафтенов после деалкилирования;



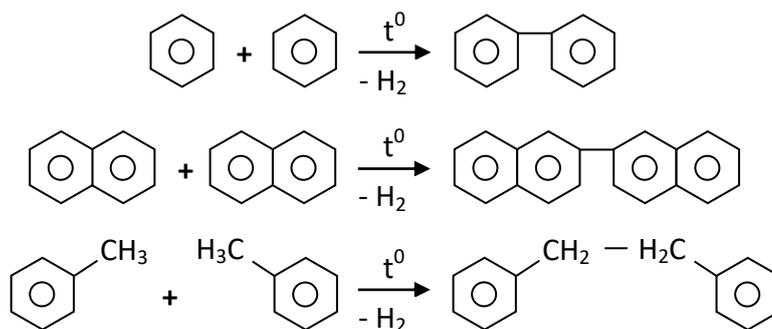
- распад моноциклических нафтенов на олефины



*Ароматические углеводороды* термически устойчивы и поэтому накапливаются в продуктах термических процессов. Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями способны деалкилироваться с образованием преимущественно монометилированных ароматических углеводородов

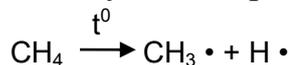


Ароматические углеводороды без заместителей и ароматические углеводороды с низким числом углеродных атомов в цепи практически не подвергаются распаду. В условиях термических процессов они способны конденсироваться с выделением водорода:

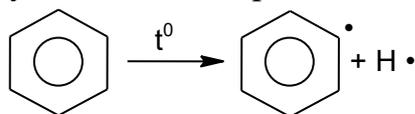


В результате образуются высококонденсированные нелетучие вещества, из которых затем получается твердый углеродистый остаток – кокс или сажа. Существует множество схем образования сажи, но большинство исследователей выделяет радикально-цепной путь, согласно которому первым шагом является отрыв водорода от молекулы углеводорода, например:

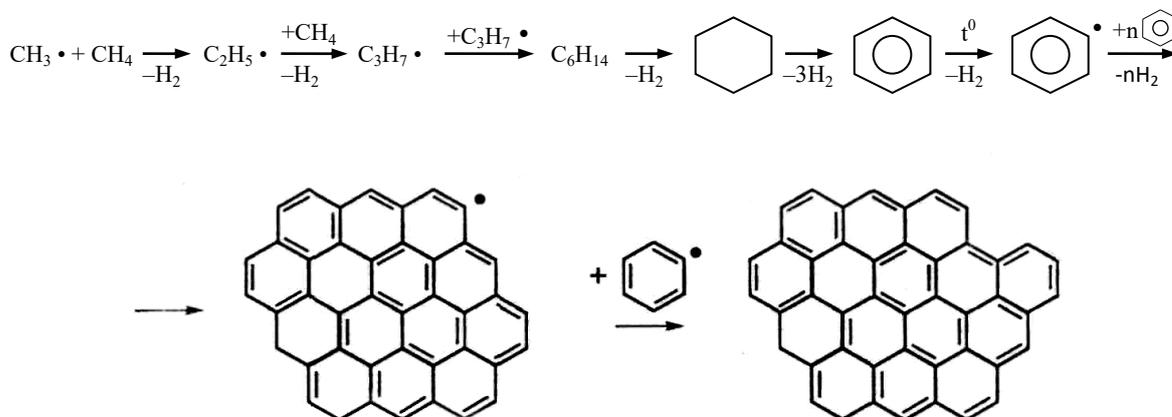
- метана в случае пиролиза углеводородных газов:



- или бензола в случае жидкого ароматического сырья:

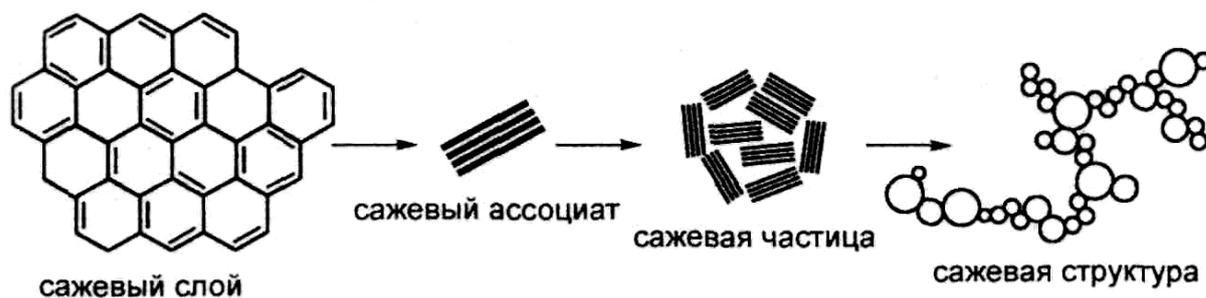


Далее следует взаимодействие углеводородных радикалов с образованием более тяжелых и устойчивых радикалов. В конечном итоге, в результате реакций конденсации получают полициклические углеводороды, которые продолжают и дальше взаимодействовать друг с другом, образуя плоские слои, состоящие исключительно из ароматических колец:



Под действием сил межмолекулярного взаимодействия слои объединяются в ассоциаты, подобные ассоциатам молекул асфальтенов, а

затем в сажевые частицы. Сажевые частицы, имеющие форму, близкую к шарообразной, объединяются в сажевые структуры.



Структура сажи – с мелкими или крупными сажевыми частицами – зависит от температуры пиролиза, концентрации углеводорода и времени пребывания сырья в реакционной зоне.

### Каталитические процессы Химизм термокatalитических процессов

Всё большее распространение получает *каталитический крекинг*. Каталитический крекинг нефтепродуктов (соляровых и керосиновых фракций) проводят в присутствии катализаторов с получением повышенного выхода бензина высокого качества. Катализатор снижает энергию активации реакций крекинга, вследствие чего скорость каталитического крекинга выше термического и условия крекинга более мягкие (температура 450 - 520 °С, давление 0,1-0,2 МПа). Катализаторами служат алюмосиликаты с высокоразвитой поверхностью. Ранее применяли аморфные алюмосиликаты. В настоящее время освоены более активные кристаллические алюмосиликаты (цеолиты) с активирующими добавками, в том числе и с редкоземельными элементами.

В термокatalитических, как и термических, процессах энергия подводится в виде тепла. Однако, если сопоставить термическую устойчивость углеводородов в обоих процессах, то можно заметить, что олефины в термокatalитических процессах расходуются значительно быстрее парафинов, а термическая устойчивость ароматических соединений примерно одинакова. Подобное поведение углеводородов связано с их избирательной адсорбцией на поверхности катализатора термокatalитических процессов, за исключением алкилирования, тогда как в процессах термической деструкции распад молекул обусловлен прочностью связей в молекуле углеводорода.

Способность углеводородов адсорбироваться на поверхности катализатора зависит от их природы. Непредельные и ароматические углеводороды легче адсорбируются на катализаторах, имеющих кислотный характер, так как они обладают  $\pi$ -электронным облаком, которое легко смещается под действием электронных доноров или акцепторов в молекуле и

обеспечивает большую по сравнению с неполярными или слабополярными веществами адсорбцию молекул и прочность их связи с катализатором.

Очевидно, что алкены (олефины), в строении которых присутствует двойная связь, легче вступают во взаимодействие с катализатором, чем парафины. Следовательно, ненасыщенные углеводороды будут расходоваться первыми.

Отдельной группой стоят ароматические углеводороды. Их электронное  $\pi$ -облако равномерно распределено по молекуле.

Ароматические углеводороды представляют собой неполярные или слабополярные вещества. Наличие заместителей в кольце вызывает сдвиг электронной плотности и, как следствие, повышает полярность молекулы. Поэтому ароматические углеводороды с большим числом боковых цепей или углеродных атомов в боковых цепях (например, пропилбензол) легче адсорбируются на поверхности катализатора, чем конденсированные или ароматические углеводороды без заместителей (например, бензол).

Таким образом, по устойчивости основные группы углеводородов в термокаталитических процессах можно расположить в следующий возрастающий ряд:

олефины < арены с большим числом боковых цепей < нафтены < парафины < арены без боковых цепей.

Механизмы термического распада и термокаталитических реакций отличаются друг от друга. В присутствии катализатора межатомная связь претерпевает гетеролитический разрыв, т.е. при таком разрыве пара электронов, ранее принадлежавшая двум связываемым атомам, полностью переходит к одному из них:



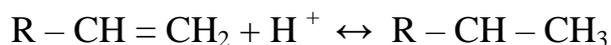
где  $Y - X$  - исходная валентно-насыщенная молекула;

$Y^+$  - катион;  $X^-$  - анион.

В присутствии катализаторов происходит изменение механизма с радикально-цепного в термических реакциях на ионно-цепной в термокаталитических процессах.

Считается, что реакцией, инициирующей процесс, является диссоциация кислотного соединения и последующее взаимодействие протона с углеводородом, как правило, алкеном. В результате образуется карбокатион (ион карбония), в состав которого входит трехвалентный положительный атом углерода:

+



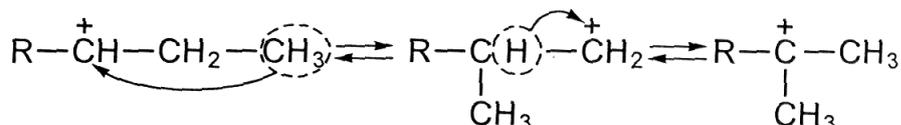
Карбокатионы очень активны и продолжают цепь реакций. По своей активности катионы углеводородов можно расположить в следующий возрастающий ряд:

$^+$ третичный <  $^+$ вторичный <  $^+$ первичный <  $^+C_2H_5$  <  $^+CH_3$ .

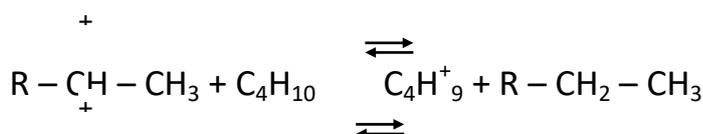
Обусловлено, это индукционными эффектами.

Углеводородные группы обладают положительным индукционным эффектом. Очевидно, чем больше углеводородных групп связано с положительно заряженным атомом углерода, тем менее активен такой карбокатион, т.е. более устойчив. Ряд устойчивости ионов карбония противоположен ряду его активности.

Поскольку каждое вещество стремится обрести свою наиболее устойчивую форму, то ионам карбония свойственна внутренняя перегруппировка в молекуле с перемещением водорода или метильных групп. Иначе говоря, ионы карбония подвергаются скелетной изомеризации, приводящей к образованию изомерного иона. Например:

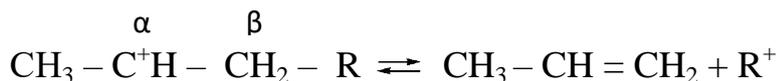


Кроме, скелетной изомеризации, существует еще несколько характерных превращений для иона карбония, при которых он переходит в более устойчивую форму. Это может быть взаимодействие с нейтральными молекулами с образованием новых карбокатионов и новых молекул как предельных, так и непредельных. Например:



Приводит к образованию более стабильных веществ и распад ионов карбония с большим числом углеродных атомов на олефин и новый карбокатион с меньшим числом углеродных атомов.

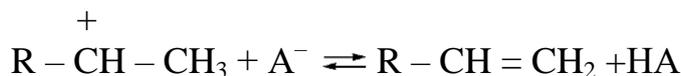
Например:



Распад идет, как правило, по  $\beta$ -связи, считая от заряженного атома углерода.

Подобные превращения карбокатиона и его взаимодействие с нейтральными молекулами являются стадиями развития цепи и приводят к большому разнообразию продуктов термокаталитических процессов.

Предполагается, что обрыв цепи происходит в результате реакции между ионом карбония и анионом алюмосиликата:



Таким образом, катализатор регенерируется, возвращаясь в свое исходное состояние. Процесс может начаться снова, если катализатор еще сохраняет свою активность.

Мы рассмотрели реакции, характерные для термokatалитических процессов в целом. Однако для каждого процесса в отдельности существует своя преимущественная схема реакций, которая зависит от химического состава сырья, катализатора, температуры, давления и времени контакта реагентов с катализатором.

Бензин каталитического крекинга содержит значительное количество аренов и изоалканов и вследствие этого имеет высокое октановое число, равное 78-80, а с добавкой этиловой жидкости - 90-95. Для бензина каталитического крекинга характерно отсутствие непредельных углеводородов (отличие от бензина термического крекинга), что обуславливает его стабильность. Газы каталитического крекинга (выход их 12-15 %) состоят из предельных и непредельных углеводородов от C<sub>1</sub> до C<sub>5</sub>, их используют в промышленности для органического синтеза.

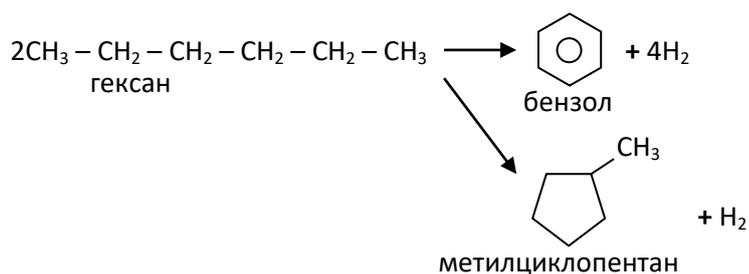
Повышение качества светлых нефтепродуктов и в особенности увеличение октанового числа бензинов и повышение их стабильности может быть достигнуто использованием **каталитического риформинга**.

Разнообразные варианты каталитического риформинга отличаются друг от друга температурой процесса, давлением, используемыми катализаторами и методами их регенерации.

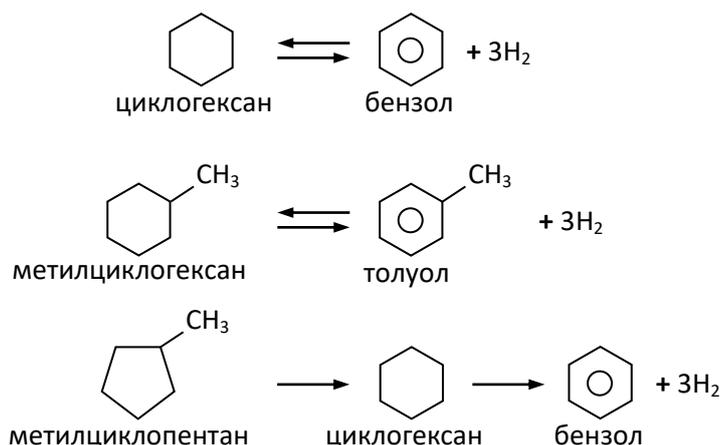
Наибольшее распространение получил так называемый *платформинг* - процесс каталитической переработки лёгких нефтяных фракций, проводимый на платиновом катализаторе (платина на окиси алюминия) в среде водорода при температуре около 500 °С. Обычно в качестве лёгких нефтяных фракций используются низкооктановые бензины прямой перегонки, либо бензинолигроиновая смесь.

Для каталитического риформинга свойственны реакции циклизации, изомеризации и дегидрирования сырья.

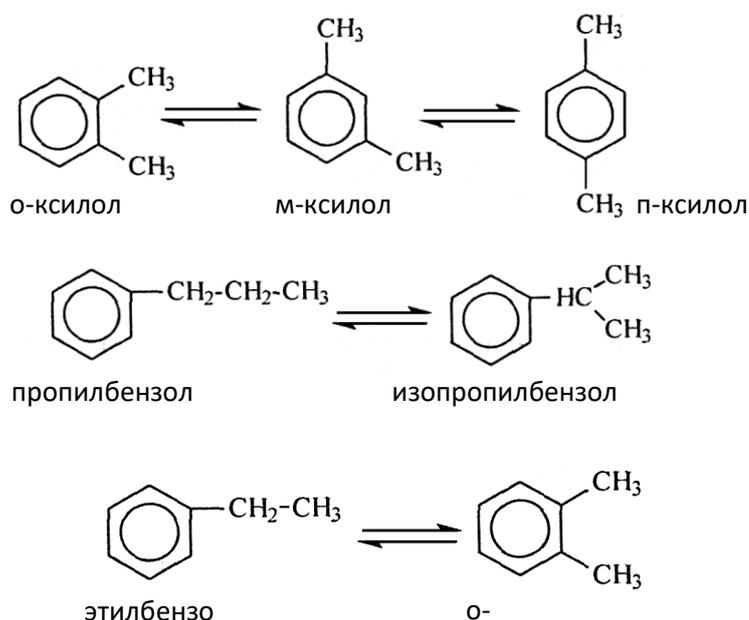
Алканы подвергаются в процессе платформинга дегидроциклизации с образованием ароматических углеводородов и алкициклопентанов:



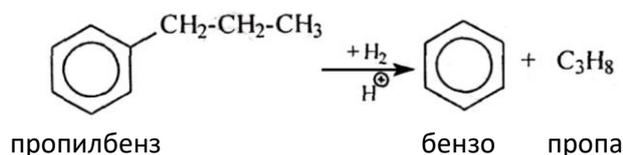
Нафтены подвергаются реакциям деалкилирования, дегидрирования и изомеризации:



Ароматические углеводороды подвергаются изомеризации на кислотных центрах катализатора:



Алкилбензолы деалкилируются:



Несмотря на то, что одним из продуктов каталитического риформинга является водород, в реакционную зону дополнительно вводят некоторое его количество. Это необходимо, так как образующиеся в результате реакций дегидрирования ароматические углеводороды склонны к реакциям уплотнения (конденсация с образованием многокольчатых ароматических углеводородов), приводящим в итоге к отложению кокса на различных поверхностях. Введение дополнительного количества водорода в реакционную зону увеличивает вероятность реакций гидрирования, препятствующих реакциям уплотнения. Однако следует иметь в виду, что

чрезмерный избыток водорода в реакционной зоне может привести к гидрированию всех непредельных и ароматических углеводородов в сырье, понижая тем самым выход одного из целевых продуктов – ароматических углеводородов.

При платформинге можно получить в зависимости от давления высокооктановый бензин, либо ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы). Так, например, если платформинг проводится под давлением от 15 до 30 атм., то образуется высококачественный бензин с октановым числом 98. Такой бензин отличается высокой устойчивостью при хранении и применении.

Независимо от условий процесса при каталитическом риформинге наряду с жидкими продуктами получают от 5 до 15% газов, содержащих водород, метан, этан, пропан, бутан и изобутан. Некоторые из этих газообразных углеводородов служат сырьём для производства метанола, формальдегида, дивинила, пропилена и высокооктановых добавок к бензолу.

### **Лекция № 15. Физико-химические методы исследования состава нефти и газа**

В результате работ по исследованию нефтей, проведенных в различных странах за последние 50 лет, разработана общая методика исследования состава нефти.

Вначале определяют содержание растворенных в нефти газов (до  $C_4$ ) и их состав. Затем нефть обезвоживают и обессоливают, определяют ее основные константы (плотность, температуру застывания, молекулярную массу, вязкость при различных температурах, давление насыщенных паров, содержание парафина, смол, асфальтенов), элементный состав. Затем проводят перегонку нефти для получения узких бензиновых, керосиновых, газойлевых и масляных фракций (интервалы кипения 30-50 °С) и остатка. Перегонка проводится вначале при атмосферном давлении до 200 °С, а затем в вакууме, чтобы понизить температуру перегонки и избежать возможных химических превращений компонентов нефти под действием тепла. Остаток анализируется отдельно.

Каждая из полученных фракций подвергается отдельному исследованию. Для разделения фракций на отдельные вещества можно использовать один из следующих методов или их комбинацию: хроматографию; ректификацию, перегонку при пониженном давлении; азеотропную и экстрактивную перегонку; кристаллизацию; экстракцию; термическую диффузию.

После выделения углеводородов в чистом виде следующим этапом является их идентификация. Она может быть химической (установление строения УВ путем его синтеза и изучения свойств его производных) и физико-химической, которая основана на определении физико-химических констант углеводородов (плотности, показателя преломления, рефракции) или исследовании его спектральных характеристик. К спектральным методам

относятся: молекулярная спектрометрия (инфракрасная, ультрафиолетовая), масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса и др.

### **Физико-химические методы разделения компонентов нефти и газа**

Для облегчения анализа нефтей и нефтепродуктов используют разнообразные методы их предварительного разделения, как по молекулярным массам, так и по химическому составу. Для разделения нефти и выделения различных групп УВ и гетероатомных компонентов применяют химические и физические методы. Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов, а физические (или физико-химические) – на различии концентраций компонентов в сосуществующих равновесных фазах.

Простыми условно названы методы разделения, при которых изменение концентрации разделяемых компонентов в сосуществующих фазах достигается лишь благодаря сообщению системе энергии, а сложными – методы с применением дополнительных разделяющих агентов (селективных растворителей, адсорбентов и т.д.), увеличивающих различие составов фаз.

Таблица 14

Фазовые состояния	Простые методы	Сложные методы
Газ - Газ	Диффузия через мембраны	Диффузия с газом-носителем
Газ - Жидкость	Перегонка и ректификация	Перегонка с водяным паром Абсорбция Азеотропная ректификация Экстрактивная ректификация
Газ - Твердая фаза	Возгонка	Адсорбция
Жидкость – Жидкость	Диффузия через мембраны Термическая диффузия	Экстракция
Жидкость – Твердая фаза	Кристаллизация	Адсорбция Экстрактивная кристаллизация Аддуктивная кристаллизация

### **Перегонка и ректификация**

Перегонка и ректификация – метод разделения, наиболее широко используемый как в аналитической практике, так и в промышленности при переработке нефти.

Для определения группового углеводородного и структурно-группового состава обезвоженную нефть разделяют ректификацией при атмосферном давлении на узкие легкие фракции. Затем под вакуумом отбирают средние и тяжелые фракции.

Для разделения смесей УВ с близкими температурами кипения необходима сверхчеткая ректификация (используют колонны, которые имеют 100-150 тарелок). Также для их разделения можно использовать перегонку при пониженном давлении, азеотропную и экстрактивную перегонку.

**Перегонка при пониженном давлении** применяется для перегонки высококипящих фракций, а также для разделения смесей УВ, имеющих близкие температуры кипения при атмосферном давлении и существенно различающихся при пониженном давлении. Так, смеси нафтендов и слаборазветвленных алканов могут быть разделены этим способом.

**Азеотропная ректификация** с использованием таких низкокипящих растворителей как метанол, этанол, уксусная кислота, ацетон применяется для выделения аренов из смесей с насыщенными УВ. Насыщенные УВ при этом отгоняют в колонне в виде азеотропных смесей с растворителем, а арены остаются в кубовом остатке.

**Экстрактивная ректификация** отличается использованием сравнительно высококипящих растворителей (N-метилпирролидон, фенол, фурфурол). Растворитель остается в жидкой фазе и удерживает одно из разделяемых веществ, которое лучше растворяется в нем. С помощью экстрактивной перегонки можно разделить близкокипящие смеси аренов и нафтендов. Растворитель преимущественно растворяет ароматические УВ.

### **Экстракция**

Смесь углеводородов можно разделить путем селективного (избирательного) растворения одного из компонентов смеси в подходящем растворителе. Этот процесс избирательного растворения называется экстракцией.

При экстракции растворитель должен образовывать отдельную фазу, т. е. не должен полностью растворяться в углеводородной смеси. Массовое отношение между углеводородной смесью должно быть также строго определенным, так как при избытке растворителя разделяемая смесь может полностью раствориться в растворителе, а при избытке разделяемой смеси в ней полностью может раствориться сам растворитель.

С помощью экстракции можно:

- а) отделить арены от алканов и нафтендов;
- б) разделить моноциклические, бициклические и трициклические арены;
- в) отделить алканы от нафтендов.

Для извлечения ароматических углеводородов используют в качестве растворителей диэтиленгликоль, фенол, фурфурол и др. Для разделения нафтендов и алканов применяют сложные эфиры. Так, например, при

разделении нафтен и алканов керосиновых фракций можно использовать метиловый эфир муравьиной кислоты.

Экстракционное разделение – основной процесс, используемый при очистке нефтепродуктов в нефтепереработке, и при извлечении ароматических УВ для нефтехимии.

### **Абсорбция**

Абсорбция - процесс избирательного поглощения (растворения) компонентов газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). Он служит для разделения газовых смесей на легкие и тяжелые компоненты.

Процесс абсорбции неразрывно связан с процессом десорбции, т. е. выделением поглощенных компонентов газа из поглотителя, и повторным возвращением последнего на абсорбцию. На стадии абсорбции из газа извлекаются (растворяются в поглотителе) тяжелые компоненты газа, а на стадии десорбции они из поглотителя отгоняются.

Условием абсорбционного поглощения является превышение парциального давления извлекаемого компонента в газовой фазе при данной температуре над давлением того же компонента в жидкой фазе (в абсорбенте). Разность давлений является движущей силой абсорбции.

### **Кристаллизация**

Смесь близкипящих компонентов можно разделить кристаллизацией, которая проводится одним из двух методов.

1. Вымораживают фракцию в чистом виде; один из компонентов выделяется в виде кристаллов, которые можно отделить центрифугированием. Процедуру повторяют многократно. Таким образом можно разделить смесь ксилолов.

2. Если смесь, которую нужно разделить кристаллизацией, обладает повышенной вязкостью, снижающей скорость кристаллизации, к этой смеси добавляют подходящий растворитель. Растворитель должен хорошо растворять примеси при температуре кристаллизации углеводорода и быть летучим (например, бензол, ацетон, диэтиловый эфир, метанол), что обуславливается необходимостью его последующего удаления. Примером может служить выделение n-алканов из масляных фракций с применением в качестве растворителей смесей толуол-метилэтилкетона и бензол-ацетона. С помощью кристаллизации с растворителями при низких температурах удается разделить изоалканы и нафтены нефтяных фракций.

### **Термическая диффузия**

Принцип разделения углеводородов методом термической диффузии состоит в следующем: если смесь двух веществ поместить между двумя стенками, одна из которых холодная, другая — горячая, то молекулы одного вещества перемещаются к холодной стенке и в силу конвекции опускаются вниз, молекулы другого вещества направляются к горячей стенке и поднимаются вверх. Таким образом, происходит разделение: один компонент

собирается наверху колонки, другой — внизу. Термической диффузии препятствует обычная диффузия, происходящая за счет разности концентраций.

На четкость термодиффузионного разделения оказывают влияние молекулярная масса разделяемых веществ, их молекулярный объем, поверхность молекул и температура кипения. В соответствии с этим при термодиффузии по высоте колонны углеводороды располагаются в следующей последовательности (от верха к низу): легкие n-алканы, тяжелые n-алканы, изоалканы, моноциклоалканы, бициклоалканы, полициклоалканы. Разделения ароматических и нафтеновых углеводородов при термодиффузии практически не происходит.

Установлены следующие закономерности термической диффузии:

1. Из членов гомологического ряда тенденцию двигаться по направлению к холодной стенке имеет компонент с наибольшим числом атомов углерода и наибольшей температурой кипения.
2. В случае смесей с одинаковой температурой кипения по направлению к холодной стенке будет перемещаться компонент с наименьшим молекулярным объемом.
3. В смесях веществ с одинаковыми молекулярными объемами и температурами кипения будет двигаться к холодной стенке компонент, молекулы которого имеют наименьшую поверхность.
4. В смесях молекул, имеющих одинаковую молекулярную массу, молекулярный объем и одинаковую площадь поверхности, компонент с более высокой температурой кипения будет двигаться к холодной стенке.

В процессе термодиффузионного разделения происходит образование концентратов углеводородов. Одна группа углеводородов концентрируется в верхней части колонки, другая — в нижней. Однако провести полное количественное разделение углеводородов невозможно: в средней части колонки всегда остается значительное количество неразделенной смеси. В этом состоит основной недостаток метода термической диффузии. Другой недостаток заключается в малой скорости термодиффузионного разделения — равновесие в колонке устанавливается в течение нескольких суток.

### **Диффузия через мембраны**

Разделение с помощью мембран относится к новейшему и перспективному направлению химической технологии. Такое разделение отличается относительной простотой, проведением процесса при обычных температурах, достаточно высокой четкостью разделения и малыми энергозатратами.

Основной элемент этого метода — мембрана, т. е. технологическая перегородка, обеспечивающая за счет своей селективной проницаемости разделение веществ без их химических превращений.

Мембранное разделение следует четко отличать от фильтрационного разделения. При фильтрации по крайней мере один из компонентов смеси

задерживается (осаждается) на фильтрующей поверхности, и поэтому ее фильтрующая способность во времени падает. Мембрана пропускает через себя один из компонентов смеси, обогащая оставшуюся часть исходной смеси не прошедшими через мембрану компонентами, т. е. мембрана работает непрерывно, как самоочищающийся фильтр, и в этом смысле больше схожа с ситом.

Для разделения смесей газов применяют обычно пористые мембраны или сплошные мембраны из полимеров, стекол или металлокерамических сплавов. Движущей силой процесса в этом случае является перепад давлений на мембране. Используют процесс для отделения водорода от примесей (метана, диоксида углерода и др.), обогащения воздуха кислородом, разделения изотопов и т. д.

Мембранная технология нашла также широкое распространение для разделения жидких смесей. Существуют технологии разделения смесей растворенных веществ, молекулы которых существенно различаются размерами. Подбором пористых мембран можно осуществить разделение так, чтобы сквозь мембрану прошли молекулы малых размеров (например, растворителя) и не проходили (концентрировались) макромолекулы.

Распространенный вариант мембранного разделения – диализ – мембранный процесс, с помощью которого из коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений удаляются примеси низкомолекулярных веществ. Движущей силой в таком процессе является разность концентраций.

### **Адсорбция**

Адсорбцией называют процесс поглощения компонентов газа или жидкости поверхностью твердых тел. Этот процесс является также эффективным средством разделения углеводородных газов и жидкостей, содержащих молекулы разных структурных групп.

Твердое тело, на поверхности пор которого концентрируется поглощаемое вещество, называют адсорбентом, а само поглощенное вещество – адсорбатом.

Различают физическую адсорбцию, когда молекулы адсорбата и адсорбента не вступают в химические взаимодействия, и хемосорбцию, когда они вступают в химические взаимодействия.

При адсорбции адсорбат накапливается в порах адсорбента до их полного заполнения и после этого процесс адсорбции прекращается. Адсорбционное разделение непосредственно связано с адсорбционной активностью веществ, которая зависит от природы веществ, строения молекул, полярности, температуры, а также от природы и структуры адсорбента (размеров микропор, удельной поверхности и т. п.). Так, парафиновые и нафтеновые углеводороды адсорбируются в меньшей степени, чем ароматические. У последних адсорбируемость возрастает с увеличением числа циклов в молекуле.

Неотъемлемой частью процесса адсорбционного разделения является стадия десорбции, т. е. извлечение адсорбата из адсорбента и восстановление

емкости последнего.

## Хроматография

Идея хроматографического метода анализа – использование для разделения веществ явления избирательной сорбции принадлежит русскому ботанику М.С. Цвету. В 1903 г. он сформулировал принцип метода и показал возможность его практического осуществления в жидкостно-адсорбционном варианте для разделения хлорофилловых пигментов листьев на составляющие с различной окраской. Отсюда происходит название метода – хроматография, т.е. цветопись. Однако сам Цвет высказал предположение, что метод применим не только к окрашенным, но и к бесцветным веществам.

Хроматография – это физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной, непрерывно протекающей через неподвижную фазу.

Известно много вариантов хроматографии, которые классифицируют по различным признакам. В зависимости от природы явлений, лежащих в основе разделения, различают адсорбционную, распределительную и осадочную хроматографию. В основе *адсорбционной хроматографии* - использование неодинаковой адсорбируемости разделяемых веществ на твердой поверхности адсорбента. В основе *распределительной хроматографии* - поглощение разделяемых соединений жидкостью, различия в растворимости, значениях коэффициентов распределения между двумя сосуществующими жидкими или жидкой и газовой фазами. В *осадочной хроматографии* используется явление образования нерастворимых соединений в результате химических реакций разделяемых веществ с реактивом - осадителем.

Наибольшее распространение получила классификация разновидностей хроматографии по признаку агрегатного состояния сосуществующих фаз:

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название и принятое обозначение	Варианты хроматографии
Жидкая (растворитель)	Газовая (газ-носитель)	Газожидкостная (ГЖК)	Колоночная, капиллярная, с программированием температуры
	Жидкая	Жидкость-жидкостная (ЖЖХ)	Колоночная, бумажная
Твёрдая (адсорбент)	Газовая (газ-носитель)	Газовая адсорбционная (ГАХ)	Колоночная, с программированием температуры
	Жидкая	Жидкостно-адсорбционная (ЖАХ)	Ионообменная, колоночная, тонкослойная, градиентно-элюентная

Разделение компонентов можно осуществлять в колоннах насадочного типа (колоночная хроматография), капиллярах, заполненных неподвижной жидкой фазой (капиллярная хроматография), на фильтровальной бумаге (бумажная хроматография), на тонком слое сорбента, нанесенном на стеклянную пластинку (тонкослойная хроматография). Разделять смеси можно при постоянной температуре и давлении или с программированием, т.е. с постепенным повышением по заданной программе температуры или давления газа-носителя. Все варианты хроматографии являются молекулярными, а жидкостно-адсорбционная хроматография может быть и ионообменной, осуществляемой при обмене ионов разделяемых компонентов с поверхностными ионами ионообменного адсорбента.

В соответствии с методикой проведения анализа различают три варианта хроматографии (рис.2): фронтальный (а), проявительный или элюентный (б) и вытеснительный (в).

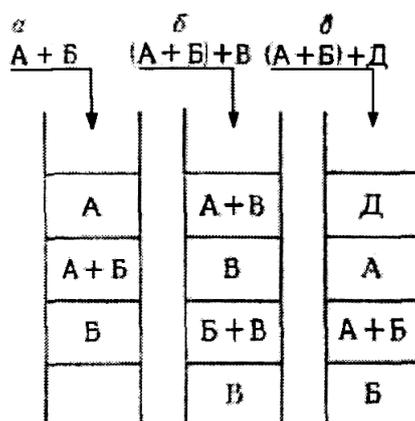


Рис.2. Схемы хроматографического анализа

При фронтальном анализе смесь компонентов  $A + B$  непрерывно пропускают через хроматографическую колонку с сорбентом до тех пор, пока не выйдет слабосорбирующийся компонент  $B$ ; затем из колонки начинает выходить смесь компонентов. Метод не нашел широкого применения, так как он не дает полного разделения: в чистом виде выделяется только наиболее слабо адсорбирующийся компонент.

При проявительном (элюентном) анализе в колонку вводят определенное количество смеси  $A + B$  и проявитель (растворитель или газ-носитель)  $V$ , сорбирующийся слабее, чем компоненты смеси. Происходит смещение зон компонента  $B$  относительно  $A$  и разделение зон. Вариант получил наиболее широкое применение; при правильном выборе условий этот метод позволяет разделить все компоненты и проанализировать смесь. При вытеснительном анализе в колонку вводят смесь  $A + B$ , а затем вытеснитель  $D$ , сорбирующийся сильнее всех компонентов. При этом методе можно получить некоторое количество чистых компонентов  $A$  и  $B$ , но полного их разделения не достигается из-за взаимной диффузии на границе зон.

**Газожидкостная хроматография.** Газожидкостная хроматография, открытая в 1952 г. А. Джеймсом и А. Мартином, наиболее широко применяется в нефтехимии и нефтепереработке по сравнению с другими вариантами хроматографии, а также со всеми прочими физико-химическими и физическими методами анализа. Это обусловлено следующими преимуществами метода:

1. высокая разделяющая способность - ни один другой метод не позволяет так быстро (в течение 0,5-1 ч) проанализировать фракции нефти, состоящие из десятков и сотен компонентов; предельная эффективность колонок, достигнутая в ГЖХ, составляет приблизительно  $10^6$  теоретических тарелок;
2. высокая чувствительность - метод позволяет определять микропримеси с концентрацией до  $10^{-10}$  %; чувствительность детектирования в газах на несколько порядков выше, чем в жидкостной хроматографии;
3. быстрота анализа - скорость диффузии в газах приблизительно в 1000 раз выше, чем в жидкостях, поэтому в колонке быстро устанавливается равновесие и достигается высокая удельная эффективность;
4. малый размер пробы, необходимый для анализа (десятые доли миллиграмма);
5. достаточно высокая точность анализа - средняя относительная погрешность измерения концентраций 5 %, а на хроматографах высокого класса с более тщательной стабилизацией основных параметров 2 % (отн.);
6. сравнительная простота аппаратного оформления.

При ГЖХ хроматографическую колонку заполняют неподвижной фазой - инертным измельченным твердым носителем, пропитанным растворителем. Через термостатированную колонку с определенной скоростью пропускают поток газа-носителя, в который вводят с помощью микрошприца анализируемую пробу. Анализируемая смесь испаряется в испарителе, нагретом до температуры выше конца кипения фракции, и затем разделяется в хроматографической колонке.

Выходящий из колонки поток газа-носителя, содержащий пары разделенных компонентов смеси, проходит через одну из камер детектора. Через камеру сравнения детектора пропускается чистый газ-носитель. Принцип действия детекторов может быть различным. Например, в катарометрах, достаточно широко применяющихся в качестве детекторов в газовой хроматографии, используют различия в теплопроводности газа-носителя и анализируемых компонентов. Различие теплопроводности газовой среды в камерах катарометра при прохождении через одну из них компонента смеси приводит к возникновению разности температур и электрических сопротивлений нитей накаливания, находящихся внутри

камер, и в результате - разбалансированию моста Уитстона, сигнал катарометра усиливается потенциометром и регистрируется самописцем на хроматограммах в виде пика соответствующего компонента.

В ГЖХ используют различия в летучести компонентов смеси, в геометрической структуре их молекул и интенсивности взаимодействия с неподвижной фазой. Селективные неподвижные фазы обеспечивают различную растворяющую способность по отношению к анализируемым веществам и взаимное смещение зон компонентов смеси.

На рис.3 представлена хроматограмма трехкомпонентной смеси. Хроматограмма состоит из следующих частей:

- 1 – начало хроматограммы;
- 2 – нулевая линия, которая записывается при прохождении через детектор чистого газа-носителя;
- 3 – пики компонентов анализируемой смеси;
- 4 – пик несорбирующегося компонента (воздух).

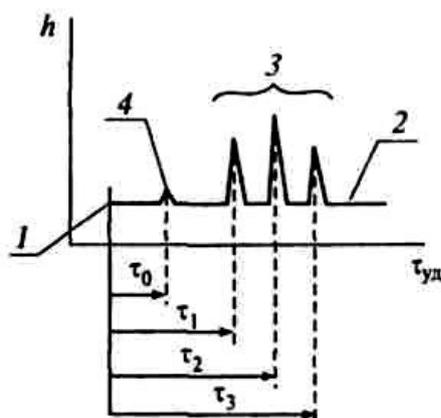


Рис.3. Хроматограмма трехкомпонентной смеси

Время удерживания и объем удерживания являются постоянными величинами при постоянных условиях хроматографирования.

С помощью ГЖХ решается ряд аналитических задач: качественный и количественный анализы, разделение смеси углеводородов нефти и других соединений, выделение в чистом виде отдельных углеводородов.

Чтобы определить число компонентов, необходимо подобрать условия для разделения всех компонентов смеси и получить хроматограммы с четкими пиками. Для идентификации пиков на хроматограмме в хроматограф вводят индивидуальные углеводороды (эталонные) при тех же условиях, при которых проводился анализ смеси. Если время или объем удерживания эталонного углеводорода совпадает с таковыми для какого-то пика анализируемой смеси, то пик идентифицируется.

**Количественный анализ** анализируемой смеси определяют исходя из того, что содержание компонентов в смеси пропорционально параметрам их пиков (высота, площадь).

## Лекция № 16. Нефтяные эмульсии и способы их разрушения

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух жидкостей, не растворимых или малорастворимых друг в друге, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул). Нефтяные эмульсии бывают двух типов: «нефть в воде» (гидрофильная) и «вода в нефти» (гидрофобная). Цвет эмульсии — от желтого до темно-коричневого, консистенция — от сметано- до мазеподобной. Вязкость нефтяных эмульсий возрастает с увеличением содержания воды (до 60—80%), а затем падает.

Стойкость эмульсии зависит от наличия в ней эмульгаторов — веществ, растворимых в одной из жидкостей и образующих как бы пленку, обволакивающую капельки и препятствующую их слиянию. Эмульгаторы бывают гидрофильные и гидрофобные. К гидрофильным эмульгаторам, хорошо растворимым в воде и не растворимым в нефти, относятся натриевые соли нафтеновых кислот, сульфокислоты и др.; к гидрофобным эмульгаторам, хорошо растворимым в нефти и не растворимым в воде, — наftenаты, тонкоизмельченные частицы глины, окислы металлов (особенно Ca, Mg, Fe, Al), смолисто-асфальтеновые вещества и др. Наличие эмульгаторов способствует образованию эмульсии, отвечающей по типу названию эмульгатора. Другая причина стойкости эмульсии — накопление зарядов статического электричества на каплях воды и твердых частицах. Под влиянием этих зарядов происходит взаимное отталкивание частиц воды.

Тип эмульсии определяют двумя способами. Первый — растворение ее в воде и бензине. Гидрофильная эмульсия («нефть в воде») растворяется в воде и опускается на дно в бензине, обратное явление наблюдается для гидрофобной эмульсии («вода в нефти»). Второй способ основан на определении проводимости электрического тока: его проводят только гидрофильные эмульсии.

Перерабатывать нефть с эмульсией нельзя, поэтому ее предварительно разрушают — деэмульгируют. Деэмульгирование нефти нужно проводить как можно раньше (свежие эмульсии разрушаются легче) с использованием высокоэффективных деэмульгаторов. На НПЗ их расход в зависимости от подготовки нефти на промыслах составляет 20—50 г/т нефти (0,002—0,005%). Существуют различные способы удаления воды из нефти и разрушения эмульсий: механический, термический, химический, термохимический и электрический.

**Механический способ** разрушения эмульсий основан на применении отстаивания, центрифугирования и фильтрования. Процесс отстаивания в большинстве случаев является первой стадией разрушения эмульсий. Центрифугирование и фильтрование применяют в лабораторных условиях для определения содержания воды в нефти. В промышленности центрифугирование из-за малой производительности центрифуг и большого

расхода электроэнергии не нашло применения. Практически не применяют и фильтрование, так как оно требует частой смены фильтров, что связано с большими трудовыми затратами.

**Термический способ** разрушения нефтяных эмульсий основан на применении тепла. При нагревании эмульсии пленка эмульгатора расширяется и разрушается, а капельки жидкости сливаются друг с другом. Внизу отстаивается вода, наверху — нефть. Обычно отстаивают и нагревают нефть в резервуарах-отстойниках при температуре до 70°C. Но встречаются эмульсии, которые не разрушаются даже при 120°C. В этом случае прибегают к другим методам разрушения эмульсии или проводят процесс при более высоких температурах и с большей герметизацией во избежание потерь легких фракций.

**Химический способ** разрушения эмульсий применяют сейчас все чаще. Используемые для этого вещества — деэмульгаторы вытесняют действующий эмульгатор, либо растворяют его, благодаря чему эмульсия разрушается. В последнее время наиболее широко применяют деэмульгаторы типа неионогенных поверхностно-активных веществ (на основе окисей этилена и пропилена), которые способствуют образованию эмульсий, противоположных по типу разрушаемым. При соприкосновении таких эмульсий их эмульгирующая способность парализуется, и эмульсия расслаивается.

**Термохимический способ** заключается во введении в подогретую нефть деэмульгатора. Он эффективен при использовании высококачественных деэмульгаторов. Более совершенный термохимический способ — обезвоживание нефти в герметизированной аппаратуре, где в присутствии деэмульгатора под давлением до 0,9 МПа (9 кгс/см<sup>2</sup>) нефть, предварительно нагретая в теплообменниках или печах до 150—155°C, отстаивается от воды. Этот способ применяют при разрушении стойких эмульсий тяжелых нефтей.

**Электрический способ** нашел применение на промыслах и особенно на нефтеперерабатывающих заводах. Сущность его заключается в том, что под действием на эмульсию электрического поля, созданного высоким напряжением переменного тока, пленка разрывается и эмульсия разрушается.

## **Лекция № 17. Переработка нефтяных газов**

Все углеводородные газы по их происхождению можно разделить на две большие группы – первичные и вторичные.

*Первичные УГ* – это газы, добываемые непосредственно из земных недр. По условиям залегания они могут быть разделены на природные и попутные нефтяные УГ. К природным УГ относят легкие по составу газы (от метана до бутана) собственно газовых месторождений (ГМ), а также газы газоконденсатных месторождений (ГКМ), которые выносятся на поверхность в сконденсированном виде в небольших количествах (от 5 до 400 г/м<sup>3</sup>) более тяжелые углеводороды (конденсаты).

*Попутные УГ* - это газы, добываемые вместе с нефтью на нефтяных месторождениях.

*Вторичные УГ* – это легкие углеводороды, образовавшиеся за счет термokatалитических превращений при переработке нефти. Они обычно включают углеводороды от метана до пентана и могут быть насыщенными (предельными) и ненасыщенными (непредельными).

Насыщенные вторичные УГ - это газы, содержащие только насыщенные углеводороды, образующиеся при первичной дистилляции нефти и в каталитических процессах, протекающих в атмосфере избытка водорода (гидрокрекинг, гидроочистка, изомеризация, каталитический риформинг).

Ненасыщенные вторичные УГ – это газы, содержащие олефиновые углеводороды, которые образуются в деструктивных процессах с недостатком водорода, таких, как каталитический крекинг, термический крекинг, коксование, пиролиз.

Общие мировые запасы природного газа составляют около 90 трлн  $\text{нм}^3$  (65-70 млрд т). Ежегодное мировое потребление природного газа – около 1800 млрд  $\text{м}^3$ , в том числе в России – около 850 млрд  $\text{м}^3$ , и эта цифра растет.

Крупнейшие российские месторождения природного газа в настоящее время находятся в северных районах Западной Сибири (Уренгойское, Медвежье) и в Заполярье, на полуострове Ямал, а также в Оренбургской области и Прикаспийском районе (Астраханское).

Общее, что характеризует состав природных газов, - высокое содержание метана (85-99%) и, соответственно, высокая теплота сгорания. Содержание тяжелых углеводородов ( $\text{C}_5$  + выше) невелико (0,02 – 0,20% об.) и лишь в отдельных случаях достигает 1,5 - 4,0% об. Большинство газов содержит в качестве примесей (1 – 5% об.) неуглеводородные газы (азот и диоксид углерода) и сероводород. Кроме этих примесей, природные газы содержат в небольших количествах сероуглеродные (сероокись углерода  $\text{COS}$  и сероуглерод  $\text{CS}_2$ ), а также сероорганические соединения (меркаптаны  $\text{RSH}$ , где R – углеводородный радикал).

В отличие от природных состав нефтяных (попутных) газов сложнее: большинство из них содержит углеводороды от гексана и выше. Доля метана и этана в этих газах колеблется от 49% об. до 87% об., хотя типичное суммарное содержание этих двух углеводородов составляет 60-75% об., а суммарное содержание углеводородов от пентана и выше в них - от 1,5 до 3,0% об. Углеводороды от пропана и выше ( $\text{C}_3$  и выше) считаются для газов конденсируемыми и обычно при переработке газов удаляются. В нефтяных газах содержание этой группы углеводородов составляет от 300 до 1200  $\text{г/нм}^3$ , в то время как в природных газах – в основном от 20 до 100  $\text{г/нм}^3$ .

Нефтяные газы, как и природные, содержат азот, диоксид углерода (1-10% об.), а также сероводород.

Подготовка и переработка газа имеют ряд особенностей, существенно влияющих на выбор схемы и последующую эксплуатацию месторождения, среди которых можно выделить следующие:

- уменьшение пластового давления в течение времени эксплуатации снижает давление сырого газа на входе в установку его подготовки, для поддержания требуемого давления приходится со временем устанавливать дополнительное оборудование (дожимные компрессоры, насосы, сепараторы);

- по мере падения пластового давления значительно уменьшается выход конденсата, в конденсате падает доля фракции с началом кипения 180°C;

- в результате изменения состава сырого газа и конденсата в ходе эксплуатации месторождения меняются материальные потоки в основных аппаратах и соответственно технологический режим в них (давление, температура).

С учетом указанных особенностей, а также большого разнообразия состава природных газов как по углеводородам, так и по примесям, выбор схемы и технологии переработки – задача неоднозначная и сложная. Такой выбор является обычно итогом большой предварительной технико-экономической проработки. Общим принципом этих схем является их ступенчатость.

На первой ступени, так называемый сырой газ, из скважин поступает на установку комплексной подготовки газа (УКПГ), где происходит отделение механических примесей и осушка газа. На второй – газ проходит через комплекс технологических установок по выделению из него вредных (сернистые соединения) и нежелательных (азот, диоксид углерода, влага) примесей, газового конденсата (углеводородов от пропана и выше) и получению гелия из сухого газа (т.е. газа, не содержащего влаги и других примесей). Из конденсата на установке стабилизации выделяют широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ) и газовый бензин.

При переработке попутного нефтяного газа в схему входят установки по отделению газа от нефти и подготовки нефти к транспортировке.

В основную группу процессов очистки и переработки входят:

- сепарация конденсата (отделение жидкой фазы, выносимой газом из скважины);

- сепарация капельной жидкости;

- отделение вредных примесей (углекислого газа и сероводорода);

- глубокая осушка газа от влаги до температуры точки росы минус 30°C и ниже;

- отбензинивание газа (удаление из него углеводородов от пропана и выше);

- извлечение гелия.

Группа процессов обработки и утилизации продуктов, выделенных из газа в процессе его переработки, включает отделение воды и механических примесей от газового конденсата и последующая его стабилизация и переработка.

Сероводород обычно перерабатывается на месте с получением элементной серы.

Углеводороды тяжелее пропана разделяются на фракционирующей установке с получением ШФЛУ и стабильного газового бензина.

Продуктами переработки природных и нефтяных газов являются:

- товарный природный газ, направляемый по газопроводам в качестве газового промышленного и бытового топлива;

- ШФЛУ, выделенная из состава газа в процессе его переработки;

- сжиженный газ (концентрат углеводородов  $C_3$  и  $C_4$ , выделенный из ШФЛУ);

- газовый конденсат;

- гелий;

- одорант – сильно пахнущее вещество (смесь меркаптанов), выделенное из природного газа и используемое для одорирования газа в газовых сетях, так как природный газ практически не имеет запаха.

ШФЛУ, выделяемая из природных газов в процессе их переработки, является исходным продуктом для получения сжиженного газа и газового бензина (углеводороды  $C_5$  и выше).

Для коммунально-бытового потребления выпускаются 3 марки сжиженных углеводородных газов: СПБТЗ – смесь пропан-бутановая техническая зимняя, СПБТЛ – то же, летняя, БТ- бутан технический.

Остаточная фракция ШФЛУ – газовый бензин, содержащий в основном углеводороды от пентана и выше. Для него нормами установлены два основных показателя – температура начала кипения (не ниже  $30^{\circ}C$ ) и давление насыщенных паров, характеризующее наличие в нем легких углеводородов (не более 67 кПа летом и не более 93 кПа зимой).

Газовый бензин является также источником получения одоранта – концентрата легких меркаптанов.

## Литература

1. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник - СПб: Лань, 2021, <https://e.lanbook.com/book/168720>
2. Грандберг И. И., Нам Н. Л. Органическая химия: учебник - СПб: Лань, 2019, <https://e.lanbook.com/book/121460>
3. Агибалова Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа: учебное пособие - СПб: Лань, 2020, <https://e.lanbook.com/book/133886>
4. Рябов В.Д. Химия нефти и газа – М; ИД «Форум», 2009
5. Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Синицин С.А. Химия и технология нефти и газа – М., «Форум-Инфра-М», 2007
6. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей – М., «Химия, Колос С», 2004
7. Технология переработки нефти. В 2-х частях, по ред. Глаголевой О.Ф. и Капустина В.М. – М., «Химия, Колос С», 2006
8. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М., Основы химии нефти и газа – Уфа, изд-во УГНТУ, 2002
9. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа – Уфа, «Гилем», 2002
10. Уильям Л. Леффлер. Переработка нефти – М., ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005
11. Доналд Л. Бардик, Уильям Л. Леффлер. Нефтехимия – М., «Олимп-Бизнес», 2007