

А.М.Сыркин, Э. М. Мовсумзаде

**ОСНОВЫ
ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА**

Уфа 2002

2
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

А.М. Сыркин, Э.М. Мовсумзаде

ОСНОВЫ ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие

Уфа 2002

УДК 665.6 (075.8)

ББК 6 П 7.43

С 95

Утверждено редакционно-издательским советом УГНТУ
в качестве учебного пособия.

Рецензенты:

Зам. директора института органической химии УНЦ РАН,
доктор химических наук, профессор И.Б. Абдрахманов
Директор ГУП «Нефтехимпереработка» доктор технических наук,
профессор Э.Г. Теляшев
Профессор кафедры разработки и эксплуатации нефтегазовых
месторождений, доктор технических наук Зейгман Ю.В.

С 95 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М.

Основы химии нефти и газа: Учеб. пособие. – Уфа: Из-во УГНТУ,
2002. – 109 с.

ISBN 5–7831–0495–7

В учебном пособии рассматриваются основные гипотезы происхождения нефти, физико-химические свойства нефтей, их классификации, свойства и реакции основных классов соединений, входящих в состав нефти и газа. Рассматриваются способы переработки нефти и газа для получения различных нефтепродуктов – моторных топлив, смазочных масел и продуктов нефтехимии, пути промышленного использования нефтяных компонентов.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности «Нефтегазовое дело».

УДК 665.6 (075.8)

ББК 6 П 7.43

ISBN 5–7831–0495–7

© Уфимский государственный нефтяной
технический университет, 2002

© Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М., 2002

Учебное издание

Сыркин Алик Михайлович
Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович

ОСНОВЫ ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Редактор А.А. Синилова

Подписано в печать 30.10.02. Бумага офсетная № 2. Формат 60x84 1/16
Гарнитура «Таймс». Печать трафаретная. Усл.-печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 6,2

Тираж 300 экз. Заказ

Издательство Уфимского государственного нефтяного технического
университета

Типография Уфимского государственного нефтяного технического
университета

Адрес издательства и типографии:
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1

Предисловие

Одной из важнейших задач курса химии нефти и газа является изучение состава нефтей и природных газов с помощью физических и физико-химических методов исследования. Химия нефти занимается также изучением физико-химических свойств углеводородов и углеводородных компонентов нефти в связи с их строением.

Состав нефтей и газов зависит от геологических и геохимических условий образования и залегания нефтей. Поэтому изучение химического состава нефтей имеет очень большое значение для понимания геохимических процессов превращения нефтей в земной коре. Состав нефтей определяет, в свою очередь, способы их добычи и транспорта, направления и особенности их переработки для получения разнообразных продуктов.

При исследовании нефтей определяют: элементный химический состав, групповой состав, т.е. содержание в нефтях различных классов и групп соединений, индивидуальный химический состав отдельных соединений и изотопный состав нефтей.

1. Общая характеристика нефти и газа

Нефть представляет собой взаимный сопряжённый раствор углеводородов и гетероатомных органических соединений. Надо подчеркнуть, что нефть – это не смесь веществ, а раствор углеводородов и гетероатомных органических соединений. Это означает, что при изучении нефти к ней надо подходить как к раствору.

Нефть – не просто растворённое вещество в растворителе, а взаимный раствор ближайших гомологов и иных соединений друг в друге. Наконец, сопряжённым раствор назван в том смысле, что, растворяясь друг в друге, ближайшие по строению структуры образуют систему, представляющую нефть в целом.

Если нарушается сопряжённое взаимное растворение ближайших компонентов, то может частично разрушиться и система нефти. Например, если разгонкой убрать из нефти средние фракции, то при соединении головных фракций лёгкого бензина с остаточными тяжёлыми фракциями может и не произойти растворения, а часть смолистых веществ выпадет в осадок – система сопряжённого взаимодействия будет нарушена.

Собственно нефть представляет собой жидкий ископаемый минерал, залегающий в пористых осадочных породах земной коры, в трещинах, расселинах и других пустотах материнских горных пород (гранитов, гнейсов, базальтов и т.п.)

Нефть представляет собой тёмно-коричневую, иногда почти бесцветную, а иногда даже имеющую чёрный цвет жидкость.

Нефть является горючим ископаемым наряду с каменным углем, бурый углем и сланцами, которые получили название каустоболитов. В отличие от других горючих ископаемых нефть состоит из готовой смеси различных углеводородов, тогда как для получения углеводородов из твёрдых горючих ископаемых требуется специальная термическая обработка. Поэтому нефть является ценнейшим сырьём как для получения разнообразных моторных топлив и смазочных масел, так и продуктов нефтехимического синтеза.

1.1. Добыча нефти и газа

Наиболее известные промышленные месторождения нефти образуют большие скопления в осадочных породах (пески и карбонаты), обладающих достаточной пористостью и другими условиями для скопления больших количеств нефти.

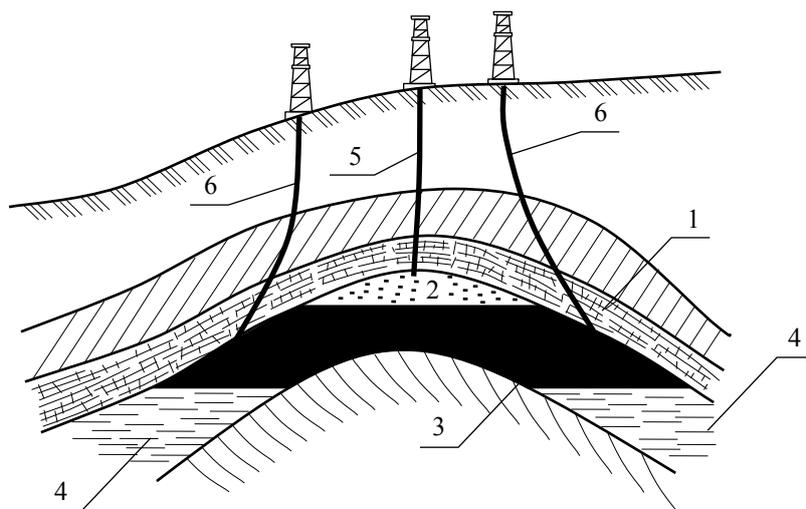
Обычно подстилающим слоем для нефтеносного горизонта служит плотный слой глины. Месторождение нефти может состоять из нескольких горизонтов, расположенных друг над другом в вертикальном направлении. Эти горизонты разобщены плотными слоями осадочных пород, и нефть различных горизонтов одного и того же месторождения может отличаться по свойствам.

Считается, что нефть способна к некоторому перемещению под землёй, называемому миграцией.

Залеганию нефти обычно сопутствуют нефтяные воды и попутные газы, а так как их плотность значительно различается, то залегают эти вещества слоями: жидкая нефть располагается на водном слое, а газы находятся сверху, над нефтью.

На рис. 1 представлена принципиальная схема обычного нефтяного месторождения. Поиск нефти базируется на знании геологических структур, анализе признаков нефти в земных породах, применении геофизических и геохимических методов разведки, учёте естественных выходов нефти на поверхность и разведочном бурении.

Рис. 1. Примерная схема расположения скважин на нефтяном месторождении



1 – складка непроницаемой горной породы; 2 – скопление газа; 3 – скопление нефти; 4 – пластовая (подпирающая) вода; 5 – скважина вертикальная; 6 – наклонные скважины.

Нефть залегают в зависимости от месторождения на глубине от 500 до 5000 м и более при температурах 35-260 °С и давлении до 500 атм.

В газовых месторождениях значения температуры и давления также высоки.

Давление в пластах зависит от глубины их залегания и от температуры.

Для извлечения нефти из недр, а также при поиске и разведке бурят скважины как в вертикальном, так и в наклонном направлении.

Эксплуатация скважины может осуществляться тремя способами: фонтанным, компрессорным и глубинно-насосным.

В начальный период нефть и газ в залежи находятся под высоким давлением пластовых вод, газа и упругости сжатых пород, и добычу её ведут фонтанным способом через запорную арматуру и трубы. Нефть поступает в трапы и ёмкости из недр земли под собственным давлением.

При падении давления в пласте нефть добывают компрессорным способом. В скважину с обсадной колонной труб опускают колонну нагнетательных труб, внутри которых находится колонна труб меньшего диаметра, служащих подъёмными трубами. В нагнетательные трубы подают сжатый газ - воздух или природный газ, под давлением которого нефть оттесняется к нижнему концу подъёмных труб. Искусственно созданная газонефтяная смесь имеет меньшую плотность, чем пластовая нефть, и поэтому поднимается по внутренней колонне труб к устью скважины на поверхность земли.

При эксплуатации глубоких скважин и при большом падении давления в пласте применяют глубинно-насосный способ добычи нефти, при котором в скважину опускают поршневой или центробежный насос, и нефть постепенно выкачивают на поверхность.

С помощью указанных способов добычи можно извлечь не более 40 % нефти. Остальную нефть извлекают вторичными методами. При этом в

скважину нагнетают газы (метан, этан и т.д.), и нефть под давлением выходит наверх. Иногда производят законтурное обводнение - в скважину закачивают воду, которая вытесняет нефть. При добыче вязких нефтей в скважину закачивают перегретый до 200 °С водяной пар или растворители. Весьма эффективна закачка в пласт кислоты, поверхностно-активных веществ и ряда других реагентов.

Проблема максимального извлечения нефти из пласта является одной из важнейших проблем эксплуатации нефтяных и газовых месторождений.

Давление, под которым находится нефть в пласте, приводит к усиленному растворению в ней газов, выделяющихся из нефти при подъёме её на поверхность и снятии давления. Эти газы называют попутными, их состав также зависит от давления.

Поскольку давление в нефтяном слое постепенно уменьшается в процессе эксплуатации, то меняется и состав газов в соответствии со свойствами его упругости; сначала газ обогащён метаном, затем этаном, потом пропаном и т. д.

В момент наименьшего давления выделяются наиболее «жирные» газы, содержащие заметные количества жидких (при обычных условиях) углеводородов, так называемый газовый бензин.

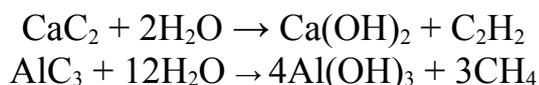
1.2. Происхождение нефти и газа

Вопрос о происхождении (генезисе) нефти и газа имеет большое теоретическое и практическое значение. Решение этого вопроса позволяет облегчить поиск и разведку нефтяных и газовых месторождений, оценить их запасы, правильно организовать добычу и переработку.

В настоящее время достаточно хорошо известно, как и в каких геологических условиях скапливаются нефти и природный газ. Вопрос же о происхождении их до сих пор окончательно не решен.

Многочисленные теории о происхождении нефти и газа делятся на две основные категории - органического (биогенного) и неорганического (абиогенного) происхождения.

Одна из неорганических теорий происхождения нефти была предложена в 1877 г. Д.И. Менделеевым. Он выдвинул так называемую *карбидную* гипотезу. По его мнению, вода проникла в глубь земли по трещинам в осадочных и кристаллических породах до магмы, где реагировала с карбидами тяжелых металлов, образуя углеводороды:



Под действием высоких температур на больших глубинах углеводороды и вода испарялись, поднимались к наружным частям земли и конденсировались в хорошо проницаемых осадочных породах. Опыты,

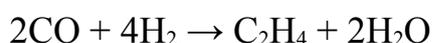
проведённые химиками, подтвердили такую возможность образования углеводородов.

В 1982 г. русский учёный Соколов В.Д. предложил так называемую “космическую” гипотезу, согласно которой углеводороды нефти образованы из углерода и водорода в эпоху формирования Земли и других планет. По мере охлаждения Земля углеводороды поглощались ею и конденсировались в земной коре. Одним из доводов этой гипотезы является обнаружение значительных количеств метана в атмосфере планет.

Глубинные массивные кристаллические периодитовые породы, как и метеориты, содержат элементарный углерод и карбиды тяжёлых металлов. Эти же породы содержат воду, водород, окись углерода и углекислоту. В этой связи в наше время выдвинут целый ряд других гипотез о неорганическом происхождении нефти и газа в недрах Земли в результате химических реакций непосредственно из углерода и водорода в условиях высоких температур, давлений и каталитического действия оксидов металлов (Fe, Ni и др.) (Н.А. Кудрявцев, В.Б. Порфильев и др.).

Химизм получения углеводородов из окиси углерода и водорода известен благодаря исследованиям учёных: Е.И. Орлова, Н.Д. Зелинского и других.

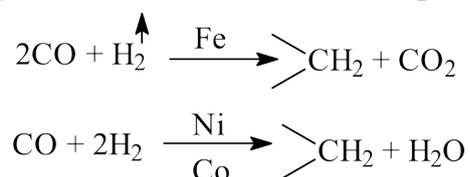
Процесс первого синтеза углеводородов из CO и H₂ был осуществлён русским химиком Е.И. Орловым в г. Харькове (1908 г.), получившим из смеси CO и H₂ простейший олефиновый углеводород - этилен, очевидно по схеме:



Эта реакция была проведена при температуре 100 °С и при контакте с катализатором, состоящим из Ni + Pd, осаждённых на коксе.

Позднее было установлено, что в результате получается не только этилен, но и ряд других, более сложных алкенов.

Тяжёлые металлы подгруппы железа, особенно в присутствии окиси алюминия и магния, как под давлением, так и без давления способствует образованию углеводородов сложного состава и разных рядов:



В зависимости от условий реакции в качестве конечных продуктов могут быть не только жидкие углеводороды и вода, но также и твёрдые парафины и церезины, газы – метан и его ближайшие гомологи и углекислота.

Однако следует сказать, что неорганические гипотезы происхождения нефти находятся в противоречии и с геологическими данными и современными знаниями о составе нефтей.

Значительное большинство геологов и химиков являются сторонниками органического происхождения нефти и газа. Сторонники органической гипотезы (М.В. Ломоносов, В.И. Вернадский, И.М. Губкин, А.Ф. Добрянский и др.) считают, что источниками происхождения нефти были остатки растений и животных, скопившихся в течение многих миллионов лет на дне водоемов в прошлые геологические эпохи в виде ила. Отмершие организмы перекрывались в дальнейшем слоями осадочных пород и под влиянием анаэробных бактерий подвергались биохимическим превращениям. При этом, в основном, происходили сложные процессы гидролиза и восстановления липидов (жироподобные вещества), углеводов, белков и лигнина, содержащихся в организмах. Часть органического вещества в верхних слоях осадочных отложений превращалась бактериями в газы (CO_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 и др.) – стадия *диагенеза*. В нижних же слоях отложений на глубине 1-3 км в условиях высокого давления (10-30 Мпа) и повышенной температуры (120-150⁰) при каталитическом влиянии горных пород начиналась решающая фаза генезиса нефти: образование углеводородов из органического вещества и их превращения - стадия *катагенеза*.

Продукты превращения - нефть и газ первоначально рассеяны в нефтематеринской, чаще всего глинистой породе. В результате давления породы, диффузии, фильтрации по порам и трещинам под действием капиллярных сил нефть и газ способны перемещаться (мигрировать) в толще пород. В результате миграции нефть и газ скапливались в так называемых ловушках, т.е. в малопроницаемых горных породах. Такие скопления нефти называют нефтяными залежами. Если количество нефти и газа в залежи велико, или в данной структуре пластов горных пород имеется несколько залежей, то говорят о нефтяном, нефтегазовом или газовом месторождении.

Большая часть геологических и геохимических наблюдений и фактов лучше подтверждает гипотезу органического происхождения нефти. Особенно убедительно выглядит хорошо доказуемая связь между составом нефти, живого вещества и органического вещества древних осадочных пород и современных осадков.

1.3. Основные физико-химические свойства нефтей

Физико-химические свойства нефтей и их фракций являются функцией их химического состава и структуры отдельных компонентов, а также их сложного внутреннего строения, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия.

Поскольку нефть и её фракции состоят из большого числа разнообразных по химической природе веществ, различающихся количественно и качественно, свойства нефтепродуктов представляют собой усреднённые характеристики, и показатели их непостоянны как для

различных нефтей и фракций, так и для одинаковых фракций из разных нефтей.

1.3.1. Физические свойства нефтей и нефтепродуктов

Из физических параметров нефтей наибольшее значение имеют относительная плотность, вязкость, молекулярная масса, температуры кипения, застывания, теплота сгорания, оптические свойства, позволяющие судить в первом приближении о её составе.

Плотность нефти - характеризует состав и качество нефти и легкость отстаивания её от воды.

Плотность – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому им объёму.

Для нефти и нефтепродуктов обычно пользуются относительной плотностью, определяемой как отношение плотности нефти при 20⁰С к плотности воды при 4⁰С (d_4^{20}).

Относительная плотность газов показывает, во сколько раз плотность его выше плотности сухого воздуха.

Относительная плотность нефтей в основном изменяется в пределах 0,750-1,0 г/см³. Но встречаются нефти с плотностью ниже 0,750 и густые асфальтообразные, плотность которых превышает 1,0. Различие в плотности нефтей связано с различием в количественном соотношении углеводородов отдельных классов: так нефти с преобладанием алканов легче нефтей, богатых ароматическими углеводородами. Нефти, содержащие значительный процент смолистых соединений, характеризуется плотностью выше 1,0. Плотность определяют ареометрами, гидростатическими весами.

Вязкость нефти - это свойство оказывать при движении сопротивление перемещению частиц относительно друг друга. Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость. Единица динамической вязкости в международной системе единиц СИ - Паскаль в секунду (Па·с). Это сопротивление, оказываемое жидкостью при перемещении со скоростью 1 м/с относительно друг друга двух её слоев площадью 1 м² каждый, находящихся на расстоянии 1 м, под действием приложенной силы в 1 Н.

Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью*.

Кинематическая вязкость представляет собой отношение динамической вязкости жидкости к её плотности при температуре определения. В системе СИ единица кинематической вязкости имеет размерность м²/с. Распространенными единицами кинематической вязкости (в системе СГС) являются Стокс (Ст) и сантистокс (сСт); 1 Ст= 1·10⁻⁴ м²/с.

На практике часто пользуются величиной так называемой *условной вязкости*, измеряемой в градусах (⁰ВУ), т.е. в безразмерных числах

отношения времени истечения данной жидкости к истечению дистиллированной воды в одном и том же стандартном приборе при температуре 20⁰С.

Кинематическая вязкость нефтей различных месторождений колеблется от 2 до 300 мм²/с (сСт) при 20⁰С и для большинства нефтей обычно не превышает 40-60 мм²/с. Вязкость нефтей зависит от их углеводородного состава, температуры и давления.

Наибольшей вязкостью обладают нафтеновые углеводороды. При повышении температуры вязкость резко уменьшается, с повышением давления увеличивается.

Вязкость имеет большое значение, т.к. она определяет масштабы миграции при формировании залежей нефти, играет важную роль при добыче нефти (вязкую нефть труднее извлечь из недр), определяет расход энергии на перекачку нефти по трубопроводам. Определяют вязкость при помощи приборов, называемых вискозиметрами.

Средняя молекулярная масса большинства нефтей равна 250-300.

Нефти характеризуются температурой начала и конца кипения, диапазон которых в среднем составляет 450-500 ⁰С.

Большое значение для нефти имеет температура застывания, зависящая от её состава. Встречаются нефти с плюсовой температурой застывания, для которых характерно значительное содержание твёрдых парафинов. Беспарафинистые нефти, как правило, имеют отрицательные температуры застывания.

Поскольку нефти используют для производства различных видов топлив, их характеризуют теплотой сгорания, которая составляет 10400-11000 ккал/кг (43250-45500 Дж/кг). Теплоту сгорания определяют сжиганием топлива в специальных аппаратах – калориметрических бомбах.

Одной из качественных характеристик нефти является цвет, который может меняться от чёрного, тёмно-коричневого до красноватого, жёлтого и светло-жёлтого в зависимости от содержания смолисто-асфальтеновых веществ.

Нефти обладают заметной флуоресценцией - радужной окраской поверхности в отражённом свете, что вызвано наличием конденсированных многоядерных ароматических соединений.

При облучении нефти ультрафиолетовыми лучами нефть светится - люминесцирует, что обусловлено, главным образом, наличием в ней смол, асфальтенов, порфиринов. Это свойство используется при анализе нефти. Люминесценция и флуоресценция имеют большое практическое (поисковое и разведочное) значение, позволяя обнаружить весьма незначительные количества её (следы) в кернах и породах из отложений.

Одной из важных оптических характеристик нефти и нефтепродуктов является показатель преломления (коэффициент рефракции). При преломлении света на границе раздела двух сред отношение синуса угла падения к синусу угла преломления остаётся

постоянной величиной. Это отношение носит название показателя преломления второй среды по отношению к первой.

Величина показателя преломления (n) зависит от длины волны падающего света и температуры. Определяют его обычно на специальных приборах – рефрактометрах – при температуре 20 °С для монохроматического света (жёлтой линии D натрия). Отсюда символ показателя преломления (n_D^{20}). Показатель преломления является надёжной характеристикой чистоты лишь индивидуального соединения, и его применение к такой сложной смеси, как нефть, ограничено, но он сохраняет своё значение для изучения её отдельных компонентов и фракций.

Физические свойства пластовых нефтей сильно отличаются от свойств поверхностных, дегазированных нефтей, что обуславливается влиянием температур, давления и растворённого газа. Изменение физических свойств пластовых нефтей, связанных с условием нахождения их в пласте, учитывают при подсчёте запасов нефти и газа, при проектировании, разработке и эксплуатации нефтяных месторождений.

1.3.2. Элементный и изотопный состав нефтей и природных газов

Несмотря на то, что нефть залегает в различных геологических условиях, элементный состав её колеблется в узких пределах. Он характеризуется обязательным наличием пяти химических элементов - углерода, водорода, серы, кислорода и азота при резком количественном преобладании первых двух. Содержание углерода в нефтях колеблется в пределах 83-87%, в природных газах 42-78%. Водорода в нефтях 11-14%, в газах 14-24%. Из других элементов в нефтях чаще всего встречается сера. Её содержание в отдельных нефтях достигает 6-8%. В природных газах сера обычно содержится в виде сероводорода, количество которого иногда достигает 23% (Астраханское месторождение) и даже более 40% (Техас).

Содержание кислорода в нефтях иногда достигает 1-2%. В природных газах кислород присутствует преимущественно в виде CO_2 , количество которого изменяется от концентраций, близких к нулю, до почти чистых углекислых газов (80% CO_2 - Семидовское месторождение в Западной Сибири, 99% CO_2 - Нью-Мехико).

Содержание азота в нефтях не превышает 1%, а в природных газах может достигать десятков процентов. Некоторые природные газы почти полностью состоят из азота (85-95 % N_2 , месторождение Вест-Брук в Техасе).

В природных газах присутствуют гелий, аргон и другие инертные газы. Содержание гелия в газах обычно менее 1-2%, хотя в некоторых случаях оно достигает 10%. Концентрация аргона в газах, как правило, не превышает 1 %, и лишь в некоторых случаях достигает 2 %.

В составе нефти в очень малых количествах присутствуют и другие элементы, главным образом металлы: алюминий, железо, кальций, магний,

ванадий, никель, хром, кобальт, германий, титан, натрий, калий и др. Обнаружены также фосфор и кремний. Содержание этих элементов не превышает нескольких долей процента, определяется геологическими условиями залегания нефти. Так, основным элементом мезозойских и третичных нефтей является железо. В палеозойских нефтях Волго-Уральской области повышенное содержание ванадия и никеля. Считается, что часть микроэлементов находится в нефти с момента её образования в осадочных породах, а другая часть накапливается в последующий период существования нефтей.

Элементный состав некоторых нефтей приведен в табл. 1.

Таблица 1

Элементарный состав некоторых нефтей (% масс.)

Месторождение	С	Н	О	S	N
Охинское (Сахалин)	87,15	11,85	0,27	0,30	0,43
Грозненское	85,90	13,10	0,80	0,13	0,07
Тюменское (Западная Сибирь)	85,92	12,88	0,36	0,66	0,18
Сураханское (Азербайджан)	85,30	14,10	0,54	0,03	0,03
Ромашкинское (Татарстан)	83,34	12,65	0,21	1,62	0,18
Коробковское (Волгоградская обл.)	85,10	13,72	0,02	1,07	0,09
Могутовское (Оренбургская обл.)	83,85	12,02	0,85	3,00	0,28
Радаевское (Куйбышевская обл.)	82,78	11,72	2,14	3,05	0,31
Полуостров Мангышлак	85,73	13,00	0,4	0,69	0,18
Арланское (Башкортостан)	84,42	12,15	0,06	3,04	0,33
Ухтинское (Коми)	85,47	12,19	1,93	0,09	0,20
Самотлорское (Западная Сибирь)	86,23	12,70	0,25	0,63	0,10

Большой интерес для выяснения геохимической истории нефтей представляет изотопный состав нефтей, т.е. соотношение в них изотопов углерода, водорода, серы и азота. По имеющимся данным, отношение масс различных изотопов в нефтях составляет: $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 91-94, Н/Д ($^1\text{H}/^2\text{H}$) 3895-4436, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ - 22-22,5, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ - 273-277.

Различные компоненты одной и той же нефти имеют неодинаковый изотопный состав элементов. Низкокипящие фракции характеризуются облегчённым составом углерода. Различие в протонном составе наблюдается и для отдельных классов соединений (например, ароматические углеводороды богаче изотопом ^{13}C , чем парафиновые углеводороды).

1.3.3. Групповой химический состав нефтей

Из элементного состава следует, что нефть в основном состоит из углеводородов. Наиболее широко в нефти представлены углеводороды трёх классов: алканы, циклоалканы и арены.

Присутствуют также углеводороды смешанного строения. Сравнительно жёсткие условия, в которых в природе находится нефть (температура до 200 °С и более), обуславливает незначительное содержание лишь в некоторых нефтях таких химически активных углеводородов, как алкены и алкины.

Соединения с циклическими и полициклическими структурами преобладают в нефтях, приуроченным к относительно молодым отложениям (третичным), а алифатические структуры более характерны для нефтей из палеозойских отложений.

Из неуглеводородных компонентов нефтей известны кислородные, сернистые, азотистые соединения, также смолы и асфальтены, содержащие и кислород, и серу, и азот, но с не вполне ясной химической природой. Имеются и некоторые другие элементарно – органические соединения, но характер их тоже пока не совсем ясен.

Нефть содержит также и минеральные вещества.

1.3.4. Фракционный состав нефти

Для оценки качества добываемой нефти и выбора методов её дальнейшей переработки большое значение имеет распределение содержащихся в ней углеводородов по температурам кипения. Лабораторные исследования химического состава нефтей начинают с фракционной перегонки: отбирают узкие фракции, выкипающие в пределах двух-трёх, а иногда и одного градуса. В этих фракциях определяют содержание отдельных групп или индивидуальных углеводородов.

При лабораторном техническом контроле от начала кипения до 300 °С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции.

На промышленных перегонных установках выделяют фракции, выкипающие в более широких температурных интервалах. Такие фракции обычно называют *дистиллятами*. Перегонку на таких установках вначале проводят при атмосферном давлении, отбирая следующие дистилляты:

- бензиновый (н.к. ÷ 170-200 °С);
- лигроиновый (160 ÷ 200 °С);
- керосиновый (180 ÷ 270-300 °С);
- газойлевый (270 ÷ 350 °С).

Промежуточные:

- керосино - газойлевый (270 ÷ 300 °С);
- газойле - соляровый (300 ÷ 350 °С);
- кубовый остаток - мазут.

Из фракций, выкипающих до 350 °С, смешением (компаундированием) составляют так называемые светлые нефтепродукты:

бензины авиационные и автомобильные; бензины и лигроины - растворители; керосины - реактивное и тракторное топливо; осветительный керосин; газойли - дизельное топливо.

Кубовый остаток (более 350 °С) - мазут, перегоняют в вакууме для предотвращения разложения компонентов, входящих в его состав, получая масляные дистилляты: соляровый, трансформаторный, веретённый, автоловый, цилиндрический и кубовый остаток - гудрон (или полугудрон). Масляные дистилляты идут на приготовление смазочных масел и пластичных смазок.

Из гудрона (полугудрона) получают наиболее вязкие смазочные масла и битум.

В зависимости от месторождения нефти имеют отличие по фракционному составу, выражающееся в различном выходе бензиновых, керосиновых и других фракций.

1.4. Классификация нефтей

Нефти различных месторождений и даже одного месторождения, но разных горизонтов, отличаются элементарным и углеводородным составом, что определяет и различие в их физических и химических свойствах. Свойства нефтей обуславливают методы их добычи и эксплуатации месторождений, способы их переработки, вид и качество получаемых из них продуктов. Абсолютно одинаковые нефти не существуют, но имеются такие её виды, которые близки по своей химической природе и свойствам. Это позволило создать классификацию нефтей.

Приняты химическая и технологическая классификация нефтей.

1.4.1. Химическая классификация

В основу этой классификации положено преимущественное содержание в нефти углеводородов одного или нескольких классов. Класс нефти по групповому химическому составу определяется на во всей пробе нефти, а во фракции, выкипающей до 300 °С. В зависимости от преобладания в этой фракции углеводородов одного класса (выше 50%), нефти делятся на три основных типа: 1) метановые (М); 2) нафтеновые (Н); 3) ароматические (А).

Если во фракции, выкипающей до 300 °С, содержится более 25% углеводородов других классов, то такие нефти относят к нефтям смешанного типа: 1) метано-нафтеновые (МН); 2) нафтено-метановые (НМ); 3) ароматическо-нафтеновые (АН); 4) нафтено-ароматические (НА); 5) метаново-

ароматические (МА); 6) ароматическо-метановые (АМ). Имеются нефти, когда все три основных класса углеводородов содержатся в них примерно в одинаковых количествах, это метано-нафтено-ароматические нефти. Нефти первых трёх типов встречаются редко. Из них чаще других

встречаются нефтеные нефти, чаще ароматические. Большинство нефтей относится к смешанным типам. Нефти типов МА и АМ в природе не обнаружены.

1.4.2. Технологическая классификация

Согласно технологической классификации, принятой в нашей стране, нефти подразделяются на *классы* - по содержанию серы; *типы* - в зависимости от потенциального содержания топлив (фракций, выкипающих до 350 °С); *группы* - по потенциальному содержанию базовых масел; *подгруппы* - по качеству масел, определяемых индексом вязкости; *виды* - по содержанию парафина*.

По количеству серы нефти подразделяются на три класса: I-малосернистые (содержат не более 0,5% масс. серы); II-сернистые (содержат от 0,51 до 2% масс. серы); III- высокосернистые (выше 2% серы).

По выходу светлых фракций, перегоняющихся до 350 °С, нефти делятся на три типа: T₁ - не менее 45%; T₂ -30-44,9%; T₃ - менее 30%.

По содержанию базовых масел нефти делятся на четыре группы: M₁ - не менее 25% в расчёте на нефть; M₂ - 15-25% в расчёте на нефть и не менее 45% в расчёте на мазут; M₃ - 15-25% в расчёте на нефть и 30-45% в расчёте на мазут; M₄ - менее 15% в расчёте на нефть.

По качеству базовых масел, оцениваемому индексом вязкости, различают две подгруппы (И₁, И₂).

Если в нефти содержится не более 1,5% парафина, то такую нефть относят к малопарафиновой (вид П₁); при содержании парафина от 1,5 до 6% - к парафиновой (П₂); выше 6% - к высокопарафиновой (П₃).

На основе технологической классификации каждая нефть имеет свой шифр. Так, например, Туймазинская девонская нефть имеет шифр: T₁M₃I₁P₂ - который означает, что это высокосернистая, парафиновая нефть с содержанием светлых фракций свыше 45%, масел -15-25% в расчёте на нефть и имеющих индекс вязкости более 85.

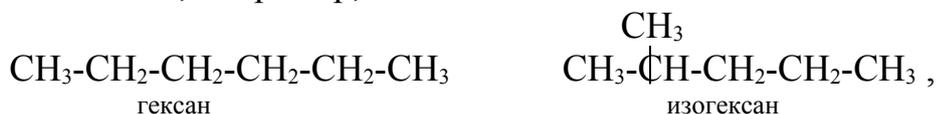
К числу технологических можно отнести классификации, предложенные для более узко направленных характеристик нефтей. Например, классификация нефтей для выбора варианта их подготовки к транспорту.

2. Химический состав нефти

2.1. Углеводороды нефти и нефтепродуктов

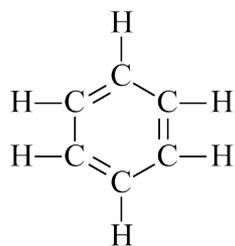
Углеводороды – наиболее простые по составу органические соединения. Их молекулы построены из атомов только двух элементов – углерода и водорода. Общая формула C_nH_m . Они различаются по строению углеродного скелета и характеру связей между атомами углерода (схема 1).

По первому признаку их делят на ациклические (алифатические) углеводороды, молекулы которых построены из открытых углерод – углеродных цепочек, например, гексан и изогексан:

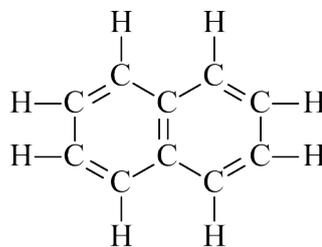


и циклические (карбоциклические) углеводороды.

Карбоциклические углеводороды, обладающие особыми свойствами («ароматический характер»), получили название ароматических, например:

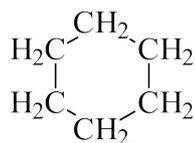


бензол



нафталин

Другие карбоциклические углеводороды, например, циклогексан, называются алициклическими:



циклогексан

По характеру связей между углеродными атомами углеводороды могут быть насыщенные, или предельные (алканы), и ненасыщенные (непредельные). Последние могут содержать разное количество двойных (алкены, алкадиены, циклоалкены и др.), тройных (алкины, циклоалкины и др.) связей или те и другие одновременно:

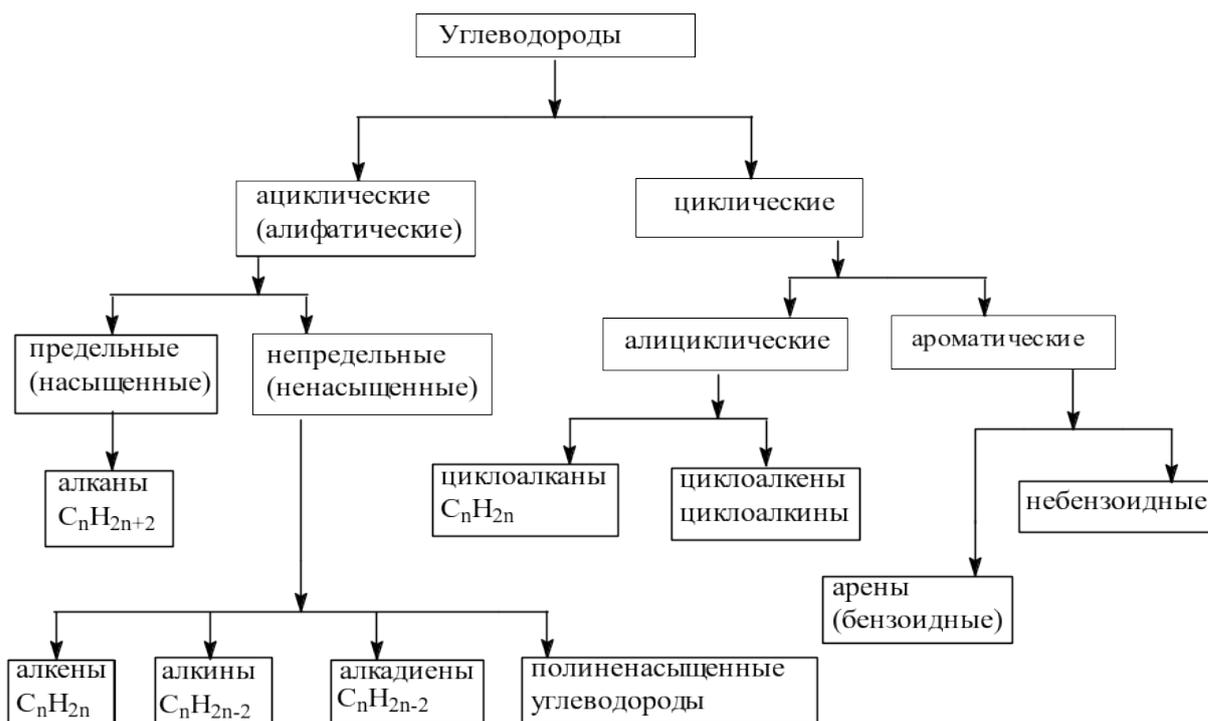
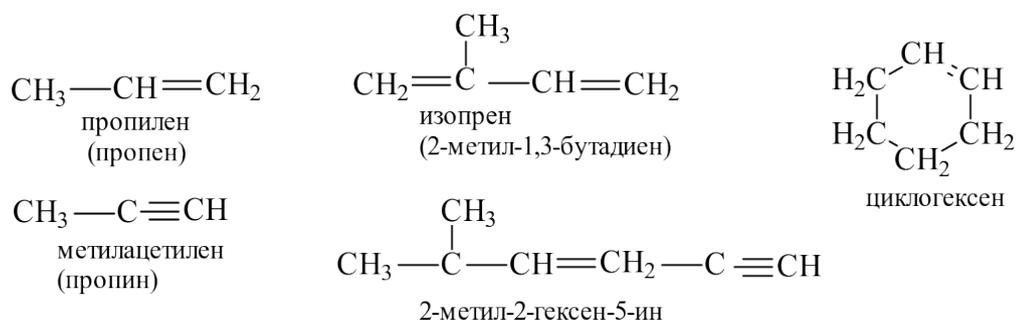


Схема 1. Классификация углеводородов

2.2. Алканы

2.2.1. Строение, изомерия, структурные формулы

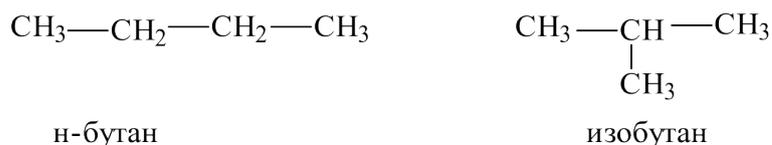
Строение, изомерия. Алканы – алифатические углеводороды, в молекуле которых атомы углерода связаны между собой и с атомами водорода одинарной связью (σ -связь). Отсюда и другое их название – предельные, или насыщенные, углеводороды. Родоначальник и простейший представитель алканов – метан CH_4 . В молекуле 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 CH_2 (метиленовая группа, табл. 2). Такой ряд родственных органических соединений с однотипной структурой, близкими химическими и

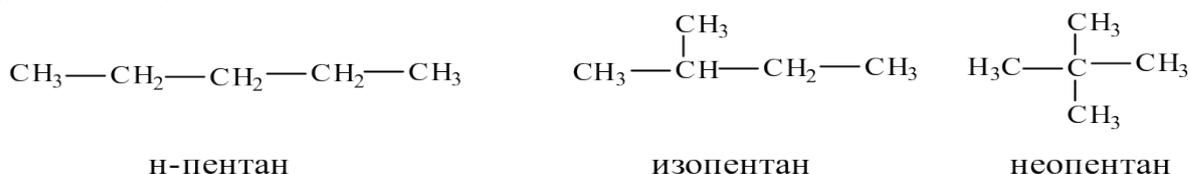
закономерно изменяющимися физическими свойствами называется *гомологическим рядом*; члены этого ряда – *гомологами*.

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 C_4H_{10} может быть представлено с помощью двух формул:

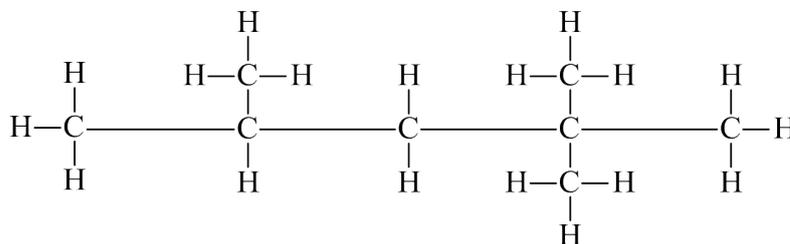


Такой вид изомерии называют структурной изомерией (в данном случае – изомерия углеродного скелета). Углеводороды с неразветвлённой углеродной цепью называют углеводородами «нормального строения (н-бутан). С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана число изомеров быстро возрастает; так, для углеводорода C_5H_{12} можно написать формулы трёх изомеров:



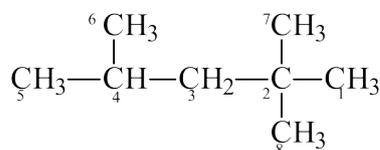
Гексан (C_6) имеет 5 изомеров; декан (C_{10}) – 75, эйкозан (C_{20}) – 336319.

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:



ИЗООКТАН

и краткую, или звеньевую:



ИЗООКТАН

В изооктане имеется четыре типа углеродных атомов: атомы 1,5,6,7,8 связаны только с одним углеродным атомом – такие атомы углерода называют первичными, атом 3 с двумя – вторичный атом, атом 4 с тремя – третичный углеродный атом. Углеродный атом 2 называется четвертичным. Соответственно первичными, вторичными и третичными называются связанные с ними атомы водорода.

2.2.2. Номенклатура

Существует несколько способов наименования органических соединений: тривиальные (исторические) названия, рациональная и систематические номенклатуры.

Тривиальные названия обычно связаны с источниками, первыми способами получения веществ, именами учёных или являются случайными. Они не говорят о структуре молекулы и в большинстве случаев возникли в начальный период развития химии.

Названия органических соединений по рациональной и систематической номенклатурам указывают не только вид и число атомов, входящих в его состав, но и дают представление о структуре молекулы.

Наиболее удобной, дающей возможность назвать любое соединение, является систематическая номенклатура органических соединений, использующая систему правил, разработанную комиссией по номенклатуре органических соединений при Международном союзе Чистой и Прикладной химии – International Union of Pure and Applied Chemistry – сокращённо IUPAC (ИЮПАК).

Первые четыре представителя алканов имеют случайные названия: метан, этан, пропан, бутан. По существу тривиальными можно считать и названия следующих алканов, хотя они и являются производными греческих числительных, соответствующих числу углеродных атомов в молекуле алкана [за исключением нонана и ундекана, корни названия которых латинские (табл. 2)], общим для всех гомологов является окончание «ан». Эти названия не дают представления о строении алканов (нормальная, разветвлённая цепь и т.д.), и поэтому однозначно могут быть использованы только для наименования алканов нормального строения.

Для наименования алканов с разветвлённой углеродной цепью необходимо знать названия углеводородных радикалов – алкилов, частиц, условно выделенных из молекулы углеводорода отнятием одного атома водорода. Их названия получают заменой окончания «ан» соответствующего алкана на «ил». Отсюда и их групповое название «алкилы». Общая формула алкилов C_nH_{2n+1} . В формулах органических соединений алкилы в общем виде обозначаются Alk или чаще R.

Таблица 2

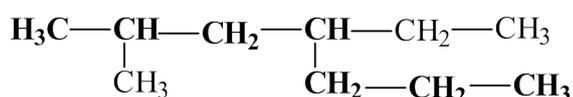
Физические свойства нормальных алканов

Название	Химическая формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Плотность ρ_4^{20}
----------	--------------------	-------------------------	---------------------------	-------------------------

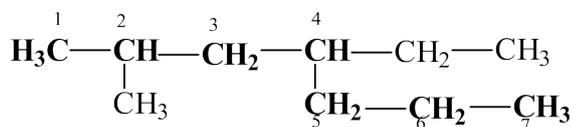
Метан	CH ₄	- 161,6	- 182,5	0,424
Этан	C ₂ H ₆	- 88,6	-183,2	0,546
Пропан	C ₃ H ₈	- 42,2	- 187,6	0,585
Бутан	C ₄ H ₁₀	- 0,5	- 133,3	0,579
Пентан	C ₅ H ₁₂	36,1	- 129,7	0,626
Гексан	C ₆ H ₁₄	68,8	-95,3	0,659
Гептан	C ₇ H ₁₆	98,4	-90,6	0,684
Октан	C ₈ H ₁₈	125,7	-56,8	0,703
Нонан	C ₉ H ₂₀	149,5	-53,6	0,718
Декан	C ₁₀ H ₂₂	173,0	-30,3	0,730
Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	195,8	-25,6	0,740
Додекан	C ₁₂ H ₂₆	214,5	-9,6	0,745
Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	234,0	-6,0	0,757
Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	252,5	5,5	0,764
Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	270,5	10,0	0,769
Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	287,0	18,1	0,775
Октадекан	C ₁₈ H ₃₈	317,0	28,0	0,777
Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	344,0	36,5	0,778
Пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	259/2 кПа	53,3	-
Триаконтан	C ₃₀ H ₆₂	304/2 кПа	65,9	0,780
Пентатриаконтан	C ₃₅ H ₇₂	331/2 кПа	74,6	0,781
Тетракоктан	C ₄₀ H ₈₂	-	80,8	-
Пентакоктан	C ₅₀ H ₁₀₂	421/2 кПа	93,0	-

Согласно номенклатуре ИЮПАК названия разветвлённых алканов составляют следующим образом:

- В молекуле углеводорода выбирают главную цепь – самую длинную:



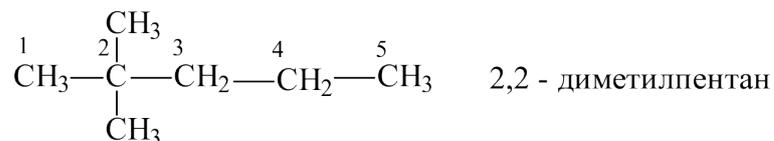
- Затем эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе заместитель (радикал, имеющий меньшее число углеродных атомов):



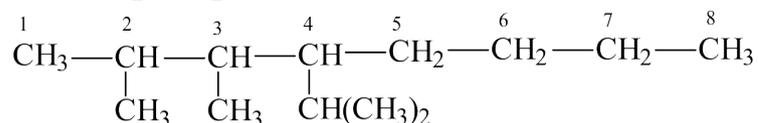
- Углеводород называют в таком порядке: вначале указывают место (цифрой) расположения заместителя, затем этот заместитель, а в конце – добавляют название *главной* (самой длинной) цепи. Вышеприведённый углеводород может быть назван: 2-метил-4-этилгептан.

Если в главной цепи содержится несколько одинаковых заместителей, то их число обозначают греческим числительным (ди-, три-, тетра- и т. д.), которое ставят перед названием этих радикалов, а их положение указывают одной и той же цифрой, повторенной дважды (или

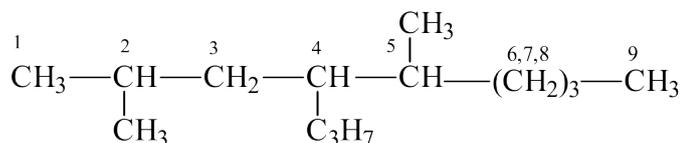
несколько раз – в зависимости от количества одинаковых заместителей).
Например:



Приведём ещё примеры:



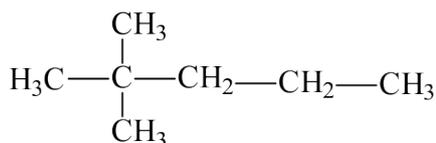
2,3-диметил-4-изопропилотан



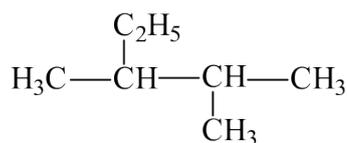
2,5-диметил - 4 - пропилнонан

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 и

х 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-метил-3-этилпентан

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

2.2.3. Физические свойства

Четыре первых представителя ряда метана – газообразные вещества, начиная с пентана (C₅) до гексадекана (C₁₆) углеводороды нормального строения – жидкости, C₁₇ и выше – твёрдые вещества. В ряду метана для алканов нормального строения по мере роста молекулярной массы (см. табл. 2) наблюдается увеличение температур кипения и плавления, а также плотности. Разница в температурах кипения соседних гомологов у

нормальных алканов $C_5 - C_{10}$ составляет $20 - 30$ °C и постепенно она уменьшается до 15 °C у углеводородов $C_{15} - C_{20}$.

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. Это хорошо видно из табл. 3.

Таблица 3

Физические свойства изомерных алканов

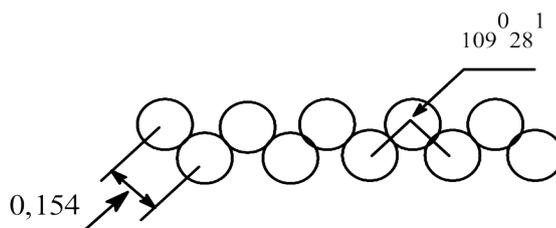
Название	Химическая формула	Температура кипения, °C	Температура плавления, °C	Плотность ρ^{20}_4
2-метилпропан (изобутан)	$CH_3CH(CH_3)CH_3$	-11,7	-159,6	-
н-бутан	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	-0,5	-133,3	0,579
2,2-диметилпропан (неопентан)	$CH_3C(CH_3)_2CH_3$	9,5	-16,6	0,591
2-метилбутан (изопентан)	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$	27,8	-159,9	0,62
2,2-диметилбутан (неогексан)	$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$	49,7	-99,7	0,649
2,3-диметилбутан (диизопропил)	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$	58,0	-128,4	0,662
2-метилгексан (диметилпропилметан)	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	60,3	153,7	0,660
3-Метилпентан (диэтилметилметан)	$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$	63,3	-	0,664

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 приведённого ниже 2,2-диметилбутана – $99,7$ °C, а 2,3-диметилбутана – $128,4$ °C.

Все алканы легче воды, их плотность не превышает $0,8$ г·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 $109^{\circ}28'$; центры углеродных атомов расположены друг от друга на расстоянии $0,154$ нм, расстояние от центра углеродного атома до центра атома водорода $0,11$ 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.

2.2.4. Химические свойства и переработка

В молекулах алканов, как известно, все атомы связаны между собой прочными σ -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.

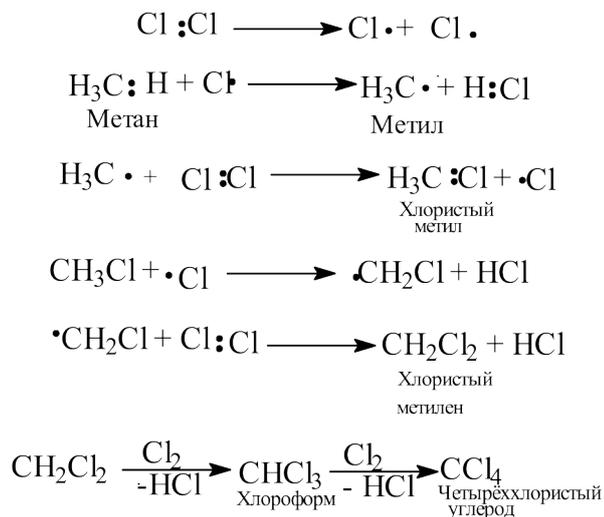
Несмотря на то, что энергии этих связей равны соответственно: 376,8-410,3 и 314-368,4 кДж/моль, разрыв предпочтительнее идёт по связи С-Н. Это связано с большей доступностью связи С-Н для атаки химических реагентов.

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.

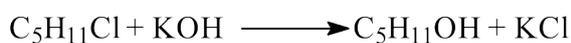
Молекулярный хлор под влиянием света расщепляется на атомный, который инициирует (начинает) радикальную реакцию; он отщепляет водород от метана, образуя радикал - метил и хлористый водород. Метильный радикал взаимодействует с молекулярным хлором и стабилизируется в первый продукт хлорирования метана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



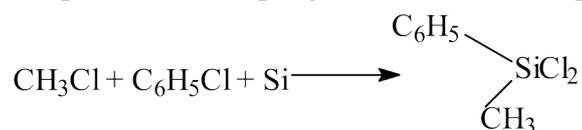
Подобно метану могут подвергаться хлорированию и другие алканы. Хлорирование углеводородов проводится в промышленных масштабах в паровой и жидкой фазах различными способами: при нагревании до 400-500 °С (термическое хлорирование), в присутствии катализаторов (каталитическое хлорирование) при специальном 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 асфальто-смолистых и парафиновых отложений. Применяют также и при депарафинизации масел.

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

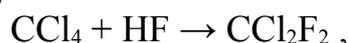


При пропускании хлористого метила (или смеси его с хлорзамещёнными ароматическими углеводородами) над медно-кремниевым сплавом при 300 °С образуются алкил- и арилхлорсиланы:



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:

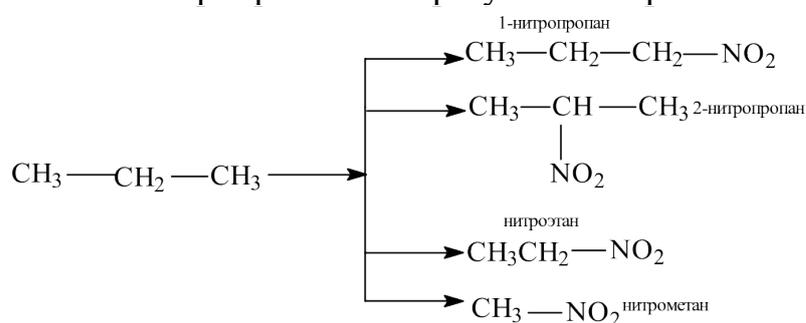


которые применяют в качестве хладагентов - фреонов.

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

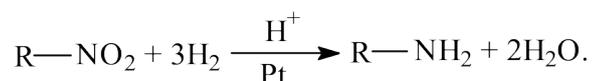
Хлорирование твёрдых парафинов осуществляют для получения присадок, понижающих температуру застывания масел (депрессорные присадки).

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:



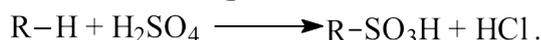
Нитрометан, нитроэтан, нитропропан являются хорошими растворителями эфиров целлюлозы, полимеров, лаков. Они могут применяться в качестве добавок, снижающих температуру самовоспламенения дизельных топлив.

Восстановлением нитроалканов в кислой среде можно получить амины:



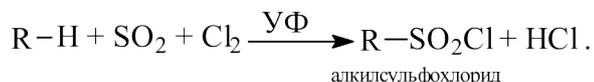
Амины используют для получения ингибиторов коррозии, поверхностно-активных веществ, для очистки газов от сероводорода.

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



В результате образуются алкансульфонокислоты.

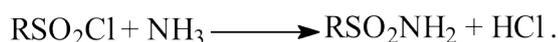
Сульфохлорирование. При действии на алканы смеси сернистого газа и хлора идёт реакция сульфохлорирования:



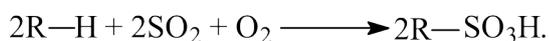
Сульфохлориды легко гидролизуются до сульфокислот:



Взаимодействием сульфохлоридов с избытком аммиака получают сульфамиды:



Сульфокислоты могут быть получены также и реакцией сульфокисления:



Алкансульфокислоты образуют со щелочами соли – сульфонаты:

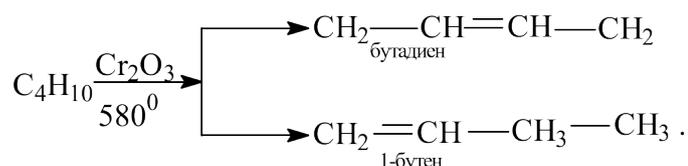


Сульфонаты и сульфамиды с 12-18 и выше атомами углерода, получаемые на основе жидких парафинов, выделяемых из дизельных фракций, служат в качестве поверхностно-активных и моющих веществ, эмульгаторов нефти и флотационных реагентов.

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:

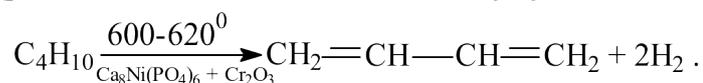


В результате дегидрирования бутана образуется бутилен или бутадиен:

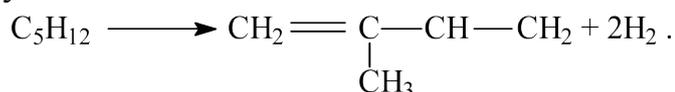


Образующаяся смесь изомерных бутиленов широко применяется для получения полимербензинов и в синтезе алкилатов, являющихся высокооктановыми компонентами бензинов.

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



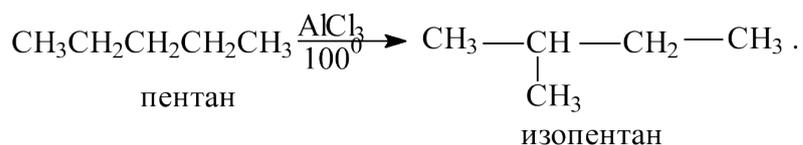
Дегидрированием изопентана, выделяемого из газового бензина и газов нефтепереработки, получают изопрен, также важный полупродукт для синтеза каучуков:



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

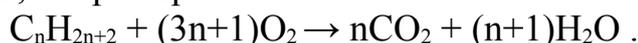


Изомеризация. Под влиянием катализаторов при нагревании алканы изомеризуются в углеводороды разветвлённого строения:



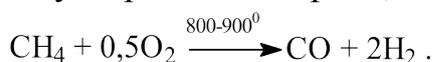
Реакция изомеризации используется для повышения октанового числа бензинов.

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

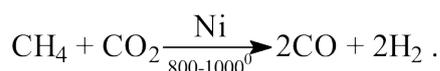


Эта реакция используется, главным образом, при получении из природного газа и нефтепродуктов тепловой энергии.

Неполное окисление метана кислородом воздуха приводит к образованию смеси оксида углерода и водорода, называемой синтез-газом:



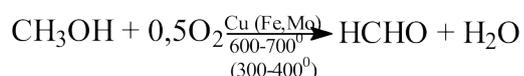
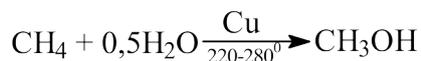
Синтез-газ получают также конверсией метана водяным паром или диоксидом углерода:



Синтез-газ используют для получения многих органических продуктов.

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:



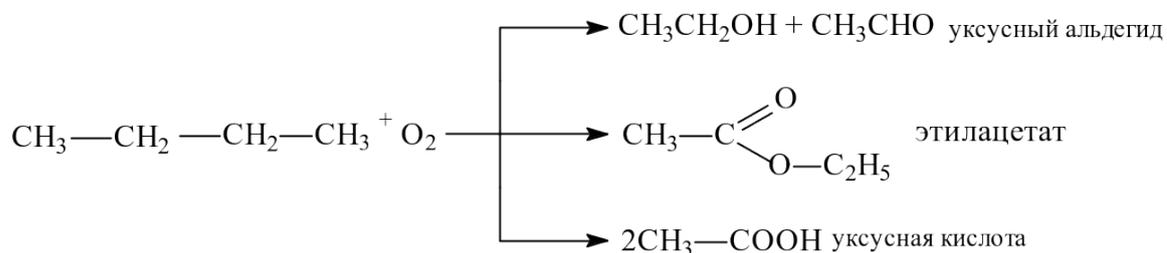
Метиловый спирт применяют в качестве горючего, растворителя, для предотвращения образования газовых гидратов в трубопроводах.

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 CH_3OH и этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ спирты, уксусный альдегид CH_3CHO . 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:

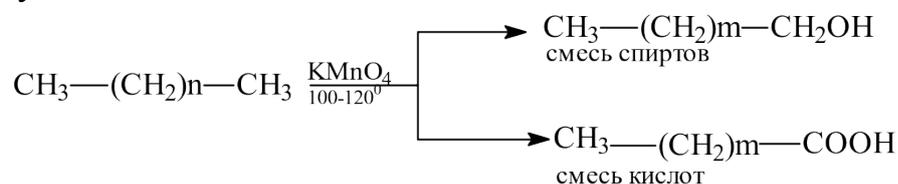


В зависимости от температуры процесса соотношение между продуктами окисления может существенно меняться.

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°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 $\text{H}_2\text{N—CO—NH}_2$. 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 n-алканов

умещаются 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 7Å^0 ; 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.

2.2.5. 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. 4.

Таблица 4

Месторождения	Состав газов некоторых месторождений (% об.)							
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	H ₂ S	N ₂ +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. 5 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.

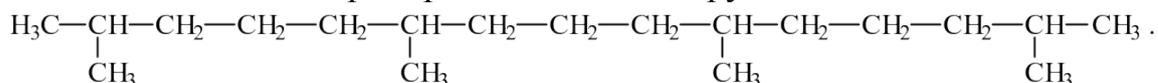
Из углеводородов $C_{11}-C_{16}$ найдены ундекан, додекан, три- и тетрадекан, пентадекан и гексадекан.

Таблица 5

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 °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, характеризующиеся 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.

2.3. Циклоалканы

Циклоалканы или цикланы – углеводороды, содержащие в молекуле циклы (кольца), построенные из атомов углерода (карбоциклические соединения), связанные между собой σ -связью. Из рассмотренной ранее классификации (см. с. 17) следует, что 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.

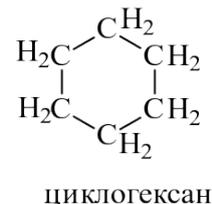
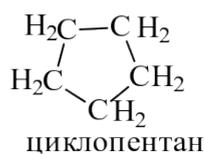
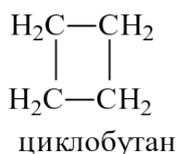
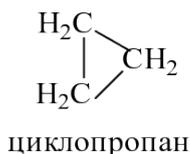
В технической литературе (в том числе и в нефтяной) циклоалканы называют *нафтенами*. Последнее название им дал В.В. Марковников, впервые открывший эти углеводороды в 1833 году в бакинских нефтях.

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.).

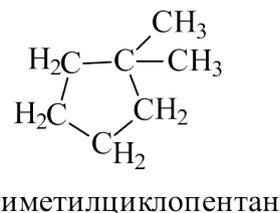
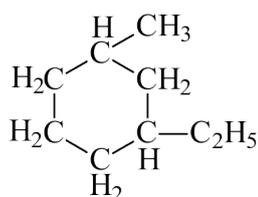
2.3.1. Номенклатура и изомерия

1. Моноцикланы.

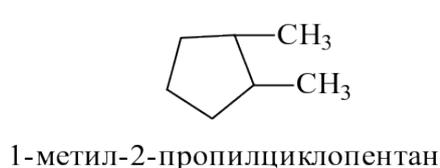
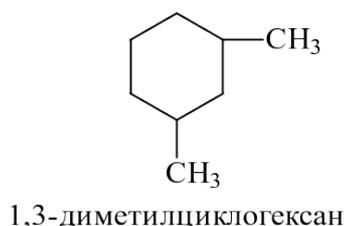
Название циклоалканов образуется путём добавления приставки *цикло-* к названию соответствующего линейного алкана с тем же числом атомов углерода:



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:

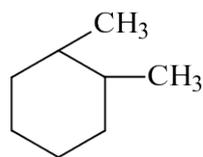


Для циклоалканов возможны следующие виды изомерии:

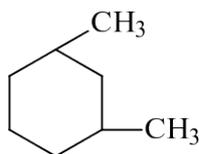
а) Изомерия, связанная с размером цикла:



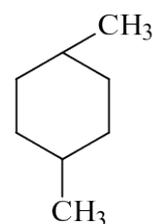
б) Изомерия, зависящая от положения заместителей в цикле:



1,2-диметилциклогексан

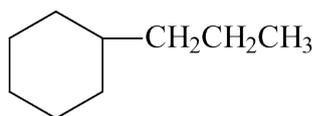


1,3-диметилциклогексан

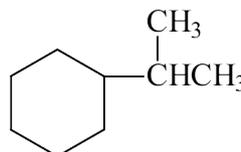


1,4-диметилциклогексан

в) Изомерия боковых цепей

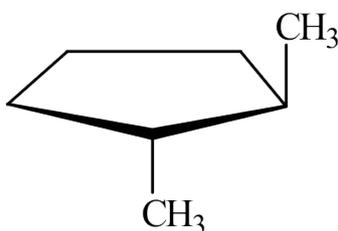


Пропилциклогексан

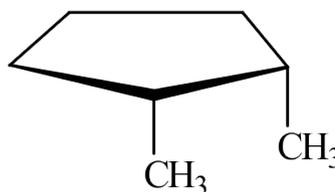


Изопропилциклогексан

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



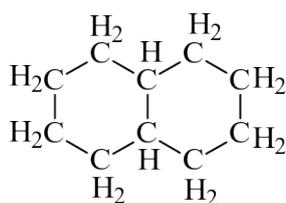
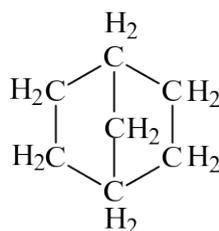
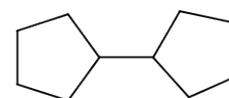
транс-1,2-циклопентан



цис-1,2-циклопентан

2. Бициклические алканы.

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]деканМостиковая система
бицикло[2.2.1]гептанАнсамбль
циклов
бициклогексил
(бициклогексан)

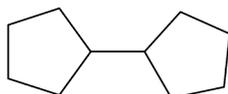
Цепи атомов или валентности, соединяющие узловые атомы молекулы, называют мостиками. Узловыми считаются наиболее замещённые атомы.

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:



циклопропилциклогексан

2.3.2. Физические свойства

Физические свойства некоторых циклоалканов, часто встречающихся в нефтях, приведены в табл. 6.

Из таблицы видно, что 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.

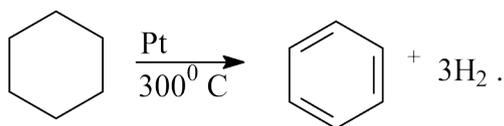
На температуру кипения оказывает влияние расположение заместителей. Циклоалканы, имеющие заместители у соседних атомов углерода в цикле, кипят при более высокой температуре

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

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

2.3.3. 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:

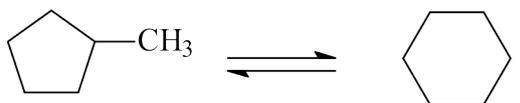
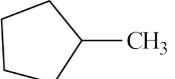
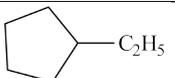
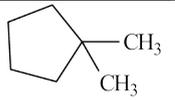
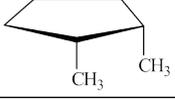
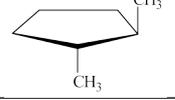
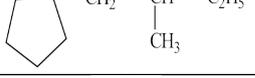
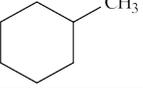
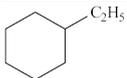
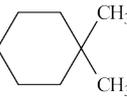
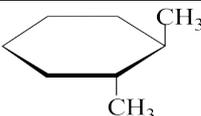
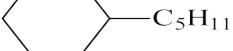


Таблица 6

Физические свойства некоторых циклоалканов

Название	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность ρ_{20}^0
Циклопентан		-94,4	49,3	0,7454
Метилциклопентан		-142,7	71,8	0,7488
Этилциклопентан		-138,4	103,4	0,7657
1,1-диметилциклопентан		-69,7	87,8	0,7523
цис-1,2-диметилциклопентан		-53,8	99,5	0,7723
транс-1,2-диметилциклопентан		-117,6	91,9	0,7519
Пропилциклопентан		-120,3	130,8	0,7756
Бутилциклопентан		-108,2	156,8	0,7843
Изопентилциклопентан		-	169,0	0,4840
Циклогексан		6,6	80,9	0,7781
Метилциклогексан		-126,6	100,8	0,7692

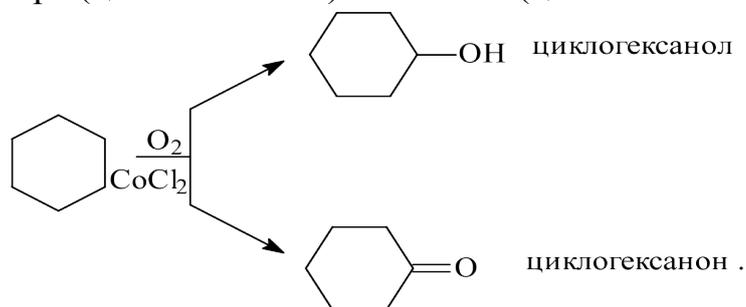
Этилциклогексан		-114,4	132,0	0,7772
1,1-диметилциклогексан		-33,5	119,5	0,7840
цис-1,2-диметилциклогексан		-50,1	128,0	0,7965
транс-1,2-диметилциклогексан		-89,4	125,0	0,7760
Пропилциклогексан		-94,5	154,7	0,7932
Бутилциклогексан		-78,6	179,0	0,7997
Пентилциклогексан		-	204,0	0,8040

Циклогексаны, так же как и алканы, *окисляются* с трудом, образуя дикарбоновые кислоты или продукты окисления без разрыва кольца. Так в присутствии сильных окислителей (KMnO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 и др.) при 100°C из пяти- и шестичленных циклов образуются дикарбоновые кислоты:

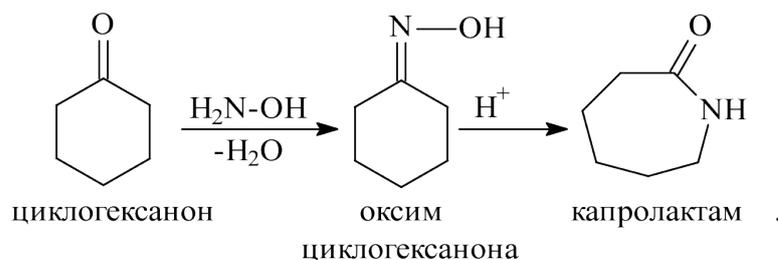


Дикарбоновые кислоты широко применяются в нефтехимическом синтезе. В частности, на их основе получают полиэфирные и полиамидные волокна.

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. Капролактама используется для получения полиамидного волокна - капрона.

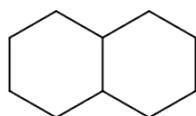


2.3.4. Циклоалканы нефти, влияние на свойства нефтепродуктов

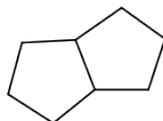
Нефти содержат от 25 до 75 % (масс.) циклоалканов. Содержание и распределение структур циклоалканов по фракциям определяется типом нефти.

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



бицикло[2.2.1]гептан
(декалин)



бицикло[3.3.0]октан
(пенталан)

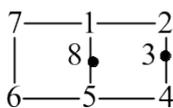


бицикло[4.3.0]нонан
(гидриндан)

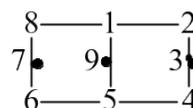
мостиковые соединения:



бицикло[2.2.1]гептан
(норборнан)

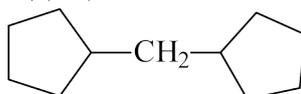


бицикло[3.2.1]октан

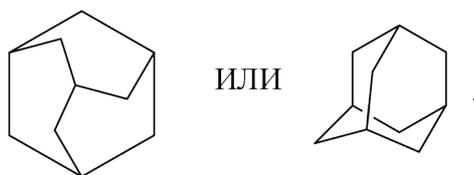


бицикло[3.3.1]нонан

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.^{3,7})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.

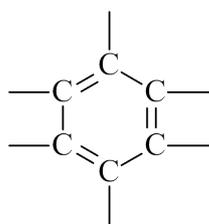
В дизельных топливах желательны моноциклоалканы с длинными боковыми цепями. Для реактивных топлив особенно желательны малоразветвлённые моноциклоалканы, поскольку при сгорании они выделяют много тепла и обладают низкой температурой застывания.

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

Непредельными или ненасыщенными углеводородами называются соединения, содержащие двойные или тройные связи. Непредельные углеводороды образуют несколько гомологических рядов, состав которых выражается одной из следующих формул: C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} и т. д.

2.4. Арены и углеводороды смешанного строения

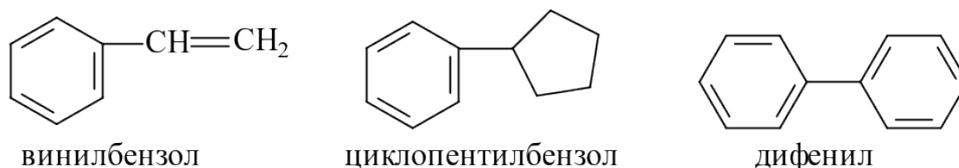
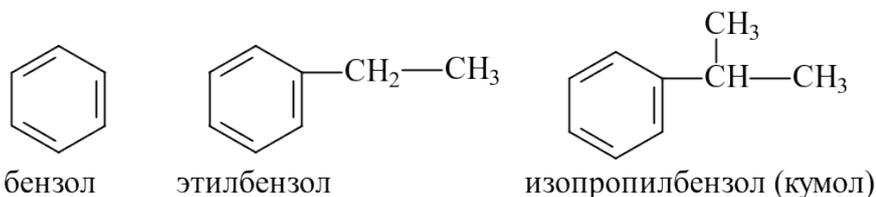
Арены, или ароматические углеводороды, - соединения, содержащие в молекуле особую циклическую группировку из шести атомов углерода, которая называется бензольной группировкой (бензольное ядро):



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:



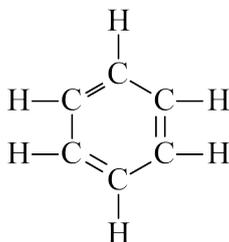
Следовательно, арены могут содержать в молекуле наряду с ароматическими ядрами разнообразные по строению алифатические цепи, а также включать в состав молекулы другие (не содержащие ядер бензола) циклические группировки.

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.

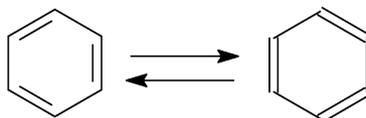
В 1865 г. немецкий химик А.Ф. Кекуле предложил циклическую формулу бензола с сопряжёнными связями (чередуются простые и двойные связи) – циклогексаatriен-1,3,5:



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 $KMnO_4$).

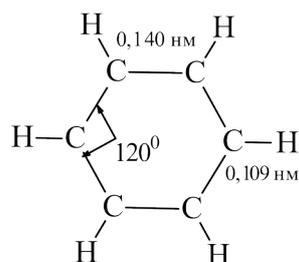
Чтобы выйти из этого затруднения, Кекуле был вынужден допустить возможность постоянного изменения положения двойных связей в молекуле бензола, т.е. выдвинул теорию "осцилляции", согласно которой двойные связи не фиксированы на одном месте:



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° . 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 σ -связи (две с атомами углерода и одну с атомом водорода). Все σ -связи находятся в одной плоскости:



Каждый атом углерода имеет один р-электрон, который не участвует в гибридизации. Негибридизированные р-орбитали атомов углерода находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей. Каждое р-облако перекрывается с двумя соседними р-облаками, и в результате образуется единая сопряжённая π -система (рис. 2).

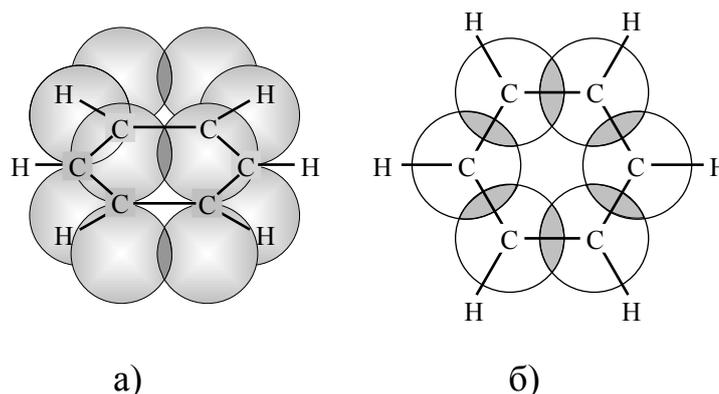
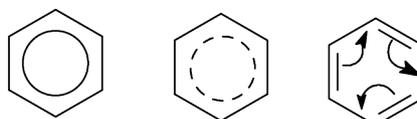


Рис.2. Взаимное перекрывание 2p-орбиталей в молекуле бензола:
а – вид сбоку; б – вид сверху

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 π -электронной плотности между всеми углеродными атомами, обусловленное π -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 π -электронной плотности в молекуле бензола, прибегают к помощи следующих формул:

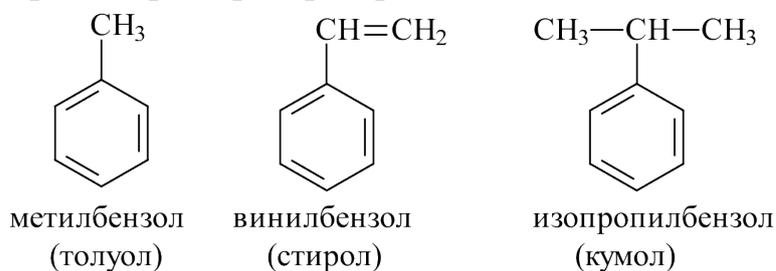


Таким образом, по современным данным все связи между атомами углерода в кольце бензола одинаковы и по длине занимают промежуточное положение между одинарными и двойными. Однако в конденсированных аренах не все межатомные связи в кольце сохраняют равнозначность, вследствие чего для них применяется более общее изображение с тремя двойными связями.

2.4.1. Номенклатура и изомерия

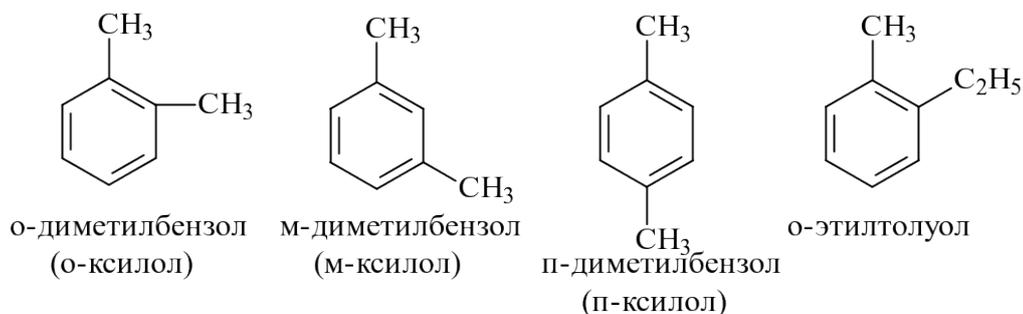
1. Монозамещённые бензолы

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-”:

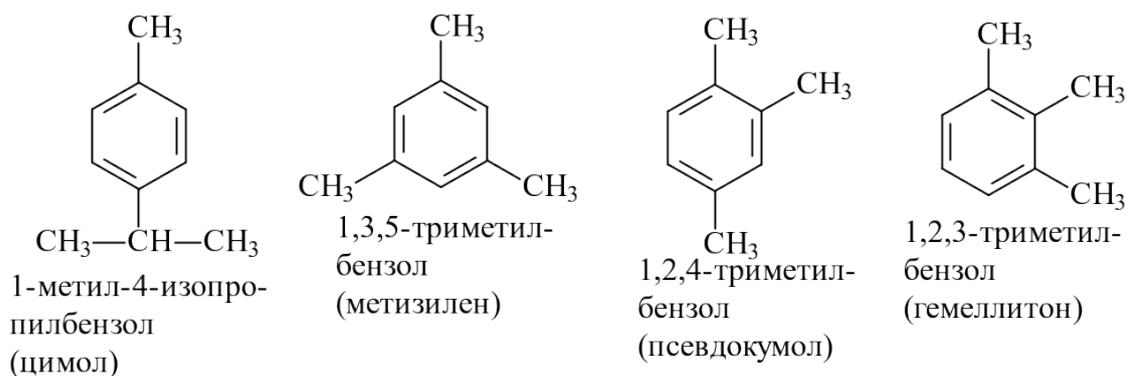


Если заместители неодинаковы, то их перечисляют перед словом бензол в алфавитном порядке, например, о-пропилэтилбензол.

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”.

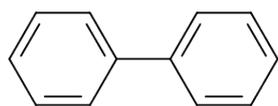
Если в одном кольце присутствуют два или более заместителей, их положение можно указать цифрами, учитывая, что номера атомов углерода, у которых расположены заместители, должны быть наименьшими:



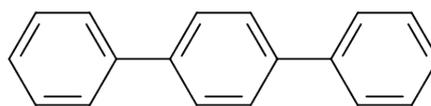
При удалении атома водорода от одного из углеродных атомов бензола образуется *фенильная* группа $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$, а при удалении одного метильного водорода из молекулы толуола – бензильная группа $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—}$. Общие названия групп, производных от ароматических соединений, – *арилы*.

3. Полициклические арены

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

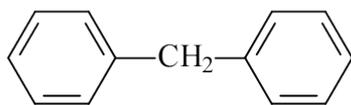


бифенил

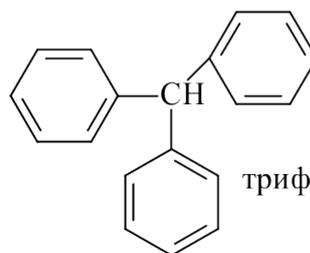


n-терфенил

Ди- и полиарилалканы называются как арилзамещенные алканы:

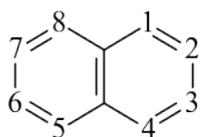


дифенилметан

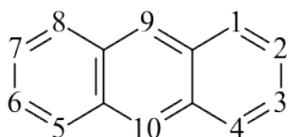


трифенилметан

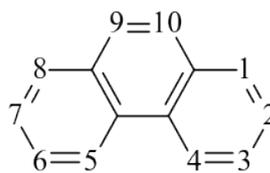
Для многих конденсированных аренов употребляются тривиальные названия:



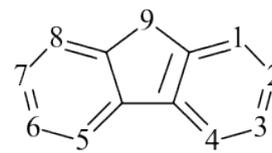
нафталин



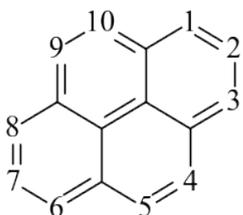
антрацен



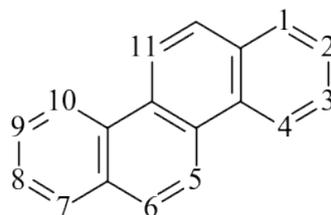
фенантрэн



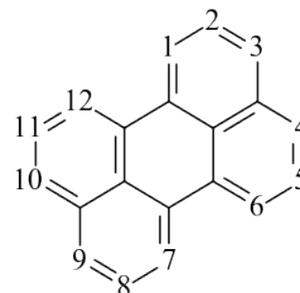
флуорен



пирен



хризен



перилен

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

2.4.2. Физические свойства

Основные физические свойства аренов, присутствующих в нефтях, показаны в табл. 7.

Таблица 7

Физические свойства аренов

Название	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения при 0,098 Мпа, °С	Плотность ρ^{20}_4	Показатель преломления n_d^{20}
Бензол	C_6H_6	+5,5	80,1	0,8789	1,5012
Толуол	$C_6H_5CH_3$	-95,0	110,6	0,8760	1,4969
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	-94,4	136,1	0,8669	1,4959
о-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	-25,2	144,4	0,8801	1,5055
м-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	-47,9	139,1	0,8641	1,4970
п-ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	+13,3	138,3	0,8610	1,4962
Изопропилбензол (кумол)	$C_6H_5-и-C_3H_7$	-96,9	152,4	0,8581	1,4922
н-пропилбензол	$C_6H_5-н-C_3H_7$	-99,2	158,6	0,8628	1,4919
Мезитилен	$C_6H_3(CH_3)_3$	-44,7	165,0	0,8653	1,4990
трет-бутилбензол	$C_6H_5-трет-C_4H_9$	-58,1	168,9	0,8669	1,4925
Псевдокумол	$C_6H_3(CH_3)_3$	-43,8	165,3	0,8762	1,5048
Гемиллитон	$C_6H_3(CH_3)_3$	-25,4	176,1	0,8944	1,5130
н-бутилбензол	$C_6H_5-н-C_4H_9$	-88,5	182,6	0,8662	1,4880
1,3-диметил-2-этилбензол	$C_6H_3C_2H_5(CH_3)_2$	-16,3	189,9	-	-
1,2,4,5 -	$C_6H_2(CH_3)_4$	+79,2	196,8	-	-

тетраметилбензол (дурол)					
1,2,3,5 – тетраметилбензол (изодуро)	$C_6H_2(CH_3)_4$	-23,7	193,1	0,8906	1,5105
1, 2, 3, 4 – тетраметилбензол	$C_6H_2(CH_3)_4$	-6,3	205,0	0,9014	1,5185
n-амилбензол	$C_6H_5-n-C_5H_{11}$	-78,2	204,5	0,8618	1,4920
Пентаметилбензол	$C_6H(CH_3)_5$	-13,6	210,0	0,8830	1,5075
Гексаметилбензол	$C_6(CH_3)_6$	+166,0	265,0	-	-
Нафталин	$C_{10}H_8$	+80,3	218,0	-	-
α -метилнафталин	$C_{10}H_7CH_3$	+34,6	241,1	1,029	1,6026
2,7- диметилнафталин	$C_{10}H_7C_2H_5$	+97,0	262,3	-	-
β -этилнафталин	$C_{10}H_7C_2H_5$	-7,0	258,0	0,9922	1,6028
α -этилнафталин	$C_{10}H_7C_2H_5$	-13,8	258,7	1,00816	1,6089
Дифенил	$C_{12}H_{10}$	69,0	255,6	-	-
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	216,0	342,3	-	-
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	199,2	340,1	-	-
Пирен	$C_{16}H_{10}$	150,0	392,0	1,277	-
Хризен	$C_{18}H_{12}$	254,0	448,0	-	-

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 π -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.

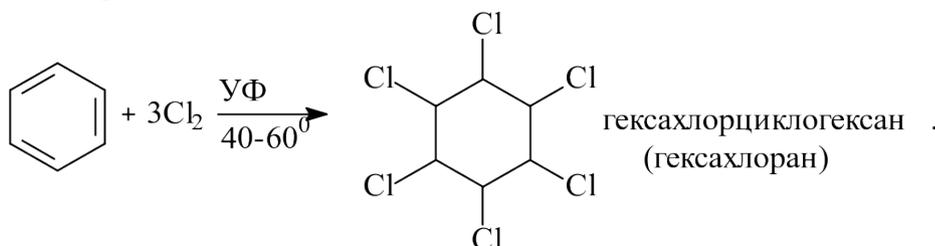
Селективные растворители используют в промышленности для выделения аренов из нефтяных фракций и нефтепродуктов, а также для их разделения на индивидуальные соединения.

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.

2.4.3. Химические свойства и использование

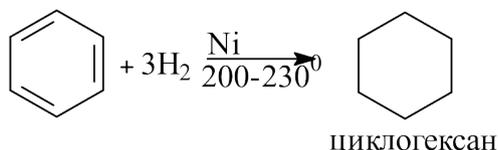
Реакции присоединения. Арены вступают в реакции присоединения с большим трудом. Для этого требуются высокие температуры, ультрафиолетовое облучение и катализаторы. К ним относятся:

Галогенирование:



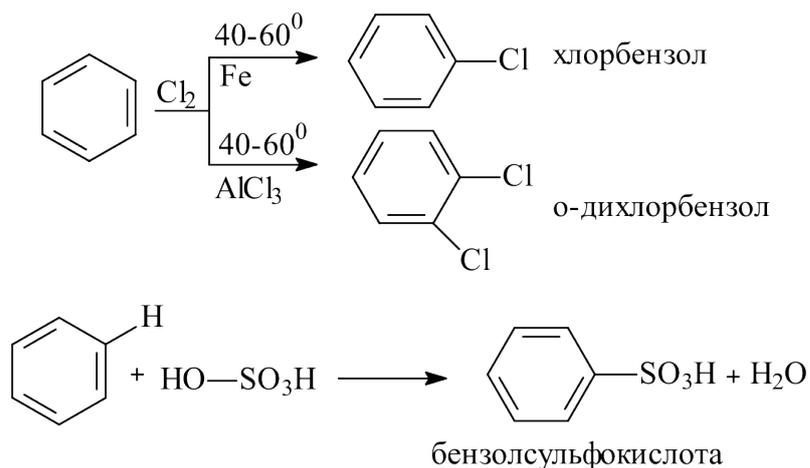
Гексахлоран используется в качестве инсектицида.

Гидрирование:



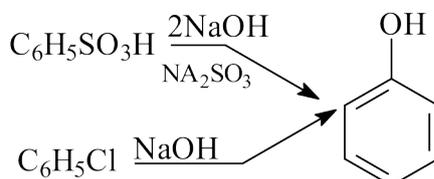
Реакции замещения наиболее характерны для аренов. Они протекают в сравнительно мягких условиях. Особенно легко вступают в реакции замещения гомологи бензола.

Галогидирование. В зависимости от условий галогидирования можно получить продукты различной степени замещения:



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

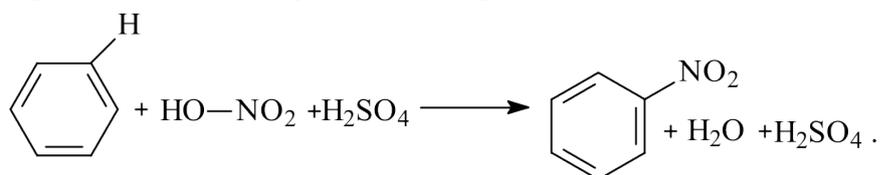
Эта реакция протекает количественно и может служить одним из способов определения содержания аренов в нефтяных фракциях.



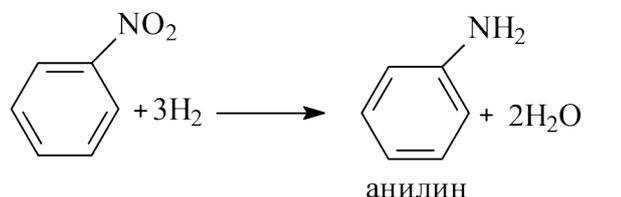
Из бензолсульфокислоты и хлорбензола сплавлением их со щёлочью получают фенол.

Основная область применения фенола - производство фенолформальдегидных смол.

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

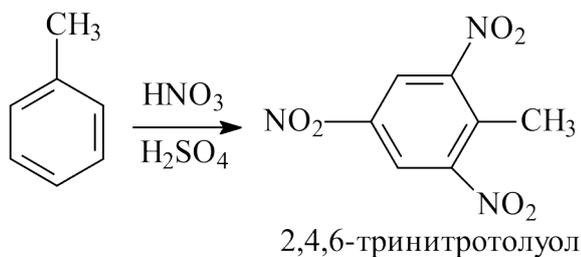


Восстановлением нитробензола получают анилин:

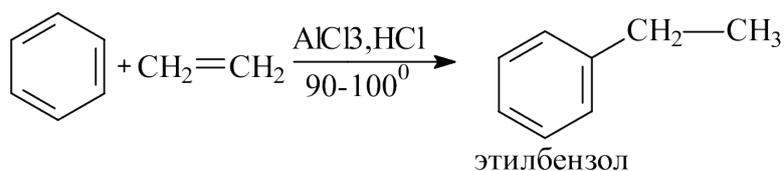


Большая часть анилина используется для производства полиуретановых пенопластов.

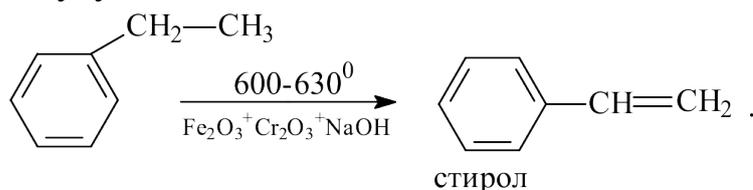
При полном нитровании толуола получают взрывчатое вещество тротил (2,4,6-тринитротолуол):



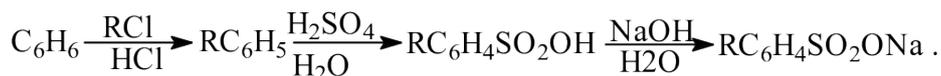
Алкилирование. В присутствии таких катализаторов как AlCl_3 , HF , H_2SO_4 , HCl , BF_3 арены вступают в реакцию алкилирования с алкенами, спиртами, галоидзамещёнными алканами. Таким способом в промышленности получают этилбензол и изопропилбензол:



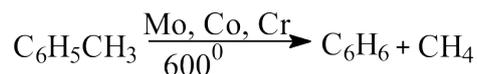
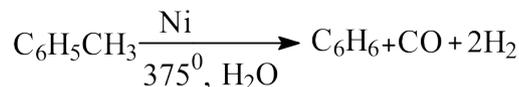
Каталитическим дегидрированием из этилбензола получают стирол, а из изопропилбензола - α -метилстирол - ценные мономеры, используемые в производстве каучуков и пластмасс:



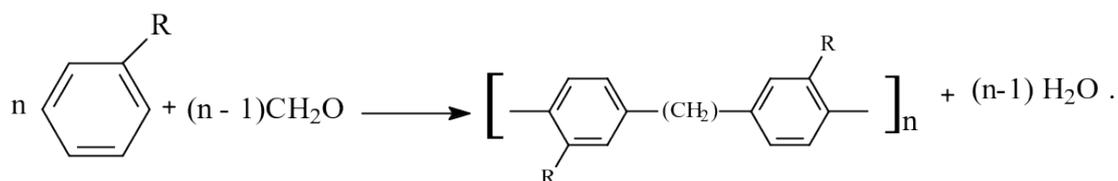
Алкилированием бензола хлоралканами и дальнейшим сульфированием и нейтрализацией образующихся продуктов получают алкиларилсульфонаты - синтетические поверхностно-активные вещества. Эти вещества с некоторыми добавками называют сульфонолами:



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

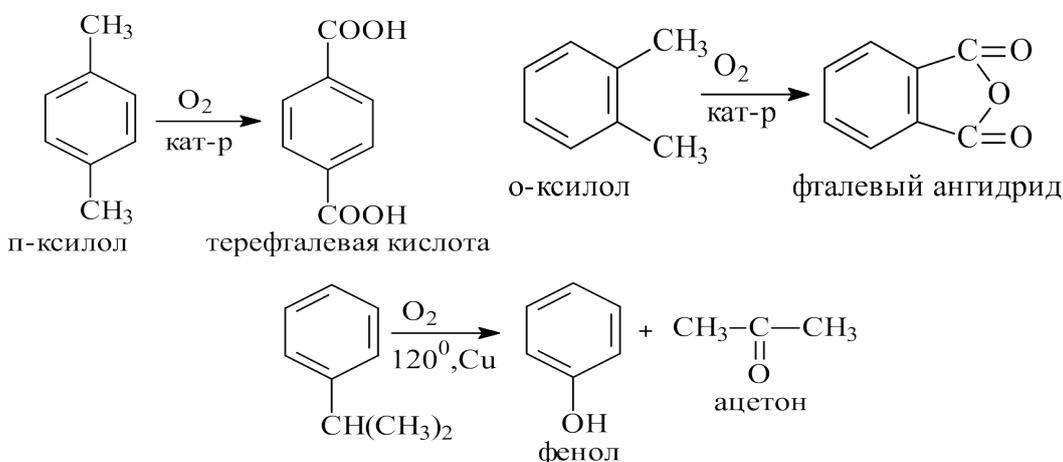


Конденсация с формальдегидом. В присутствии концентрированной серной кислоты арены конденсируются с формальдегидом с образованием нерастворимого осадка бурого цвета:

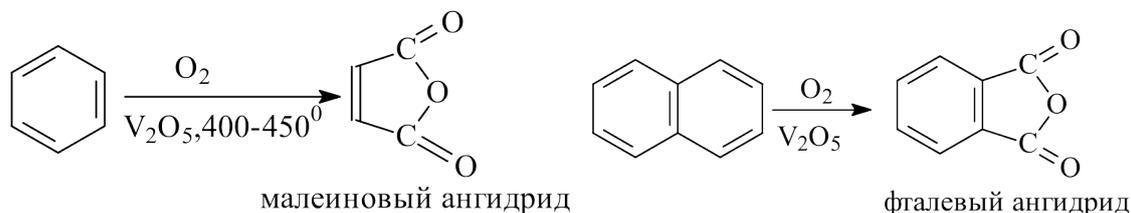


Эту реакцию применяют для аналитического определения аренов в нефтяных фракциях.

Окисление. Арены (кроме бензола, нафталина и других голоядерных 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 толуола. 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.

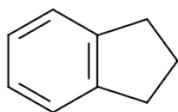
Пикраты ароматических углеводородов представляют собой твёрдые кристаллические вещества жёлтого цвета, имеющие чёткие температуры плавления. Каждому полициклическому углеводороду соответствует пикрат с определённой температурой плавления. По температуре плавления пикрата можно идентифицировать полициклический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

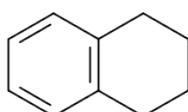
2.4.4. Углеводороды смешанного строения

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

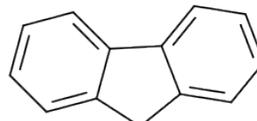
В керосино-газойлевых фракциях содержатся простейшие гибридные бициклические углеводороды и их гомологи:



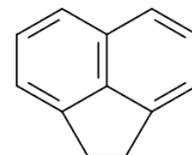
индан



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.

2.4.5. 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 СССР различных типов (в % масс, в расчёте на арены): бензольные - 67%, нафталиновые - 18%, фенантеновые - 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.

2.5. Непредельные углеводороды

Непредельные или ненасыщенные углеводороды – это углеводороды, в молекуле которых имеются углеводородные 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.

2.5.1. Алкены и циклоалкены

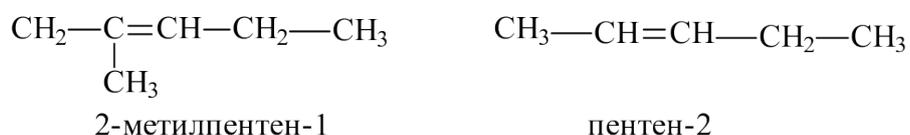
Алкены - ненасыщенные соединения, содержащие двойную связь $C=C$. Раньше эти соединения называли *олефинами*. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

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.

2.5.1.1. Номенклатура

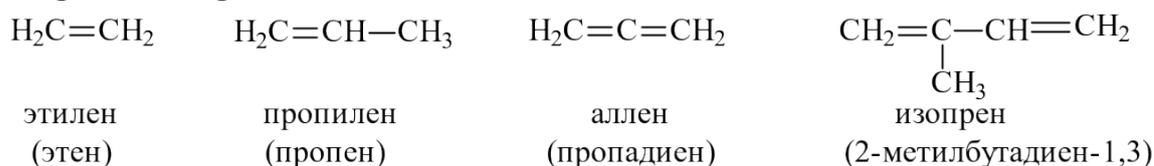
Наименование всех алкенов образуется из названий соответствующего алкана с заменой окончания **-ан** на **-ен**. Главной считается цепь, содержащая двойную связь. Положение двойной связи обозначается цифрой, соответствующей углеводородному атому, от которого начинается двойная связь. Нумерацию проводят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



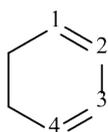
Для первых членов гомологического ряда алкенов часто употребляют тривиальные названия:



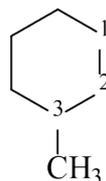
Аналогичным образом, исходя из названий циклоалканов, строят названия циклоалкенов, циклоалкадиенов. В этом случае нумерация начинается от двойной связи:



циклогексен

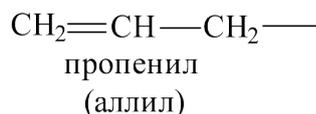
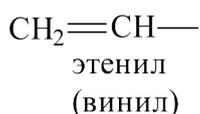


циклогексадиен-1,3



3-метилциклогексен

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.

2.5.1.2. Физические свойства

Физические свойства алкенов представлены в табл. 8.

Алкены с 2-, 3- и 4-атомами углерода при нормальных условиях - газы, алкены C_5 - C_{17} - 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.

Таблица 8

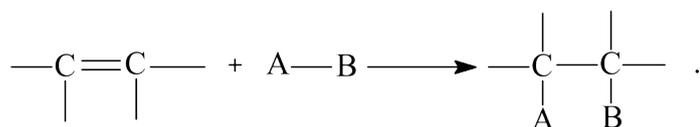
Физические свойства алкенов

Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность d_n^{20}
Этилен (этен)	-169,4	-103,8	0,570
Пропилен (пропен)	-185,2	-47,7	0,610
Бутилен (бутен-1)	-185,4	-6,3	0,630 ⁻¹⁰
Цис-бутен-2	-139,3	3,7	0,644 ⁻¹⁰
Транс-бутен-2	-105,8	0,9	0,660

Изобутилен	-140,8	-6,9	0,626
Амилен (пентен-1)	-165,2	30,1	0,611
Гексилен (гексен-1)	-139,8	63,5	0,673
Циклопентен	-136,1	44,2	0,772
Циклогексен	-103,5	82,9	0,811
Дивинил (бутадиен-1,3)	-108,9	-4,47	0,658 (при 0° С)
Изопрен (2-метилбутадиен-1,3)	-146,0	34,07	0,681 (при 0° С)

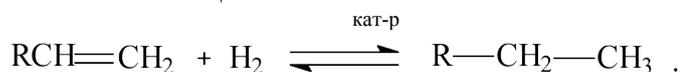
2.5.1.3. Химические свойства и использование

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)

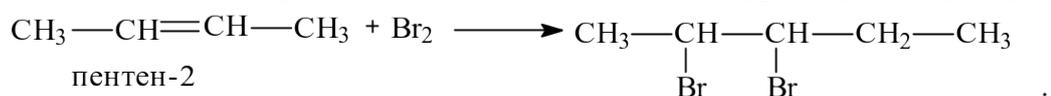
Присоединение водорода к алкенам или циклоалкенам приводит к алканам или соответственно циклоалканам:



2. Галогенирование

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

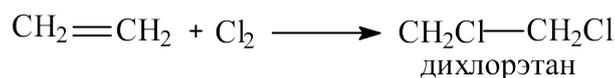
Реакция алкенов с бромом используется для качественного обнаружения непредельных соединений в нефтепродуктах, так как при этом взаимодействии происходит обесцвечивание бурого раствора брома:



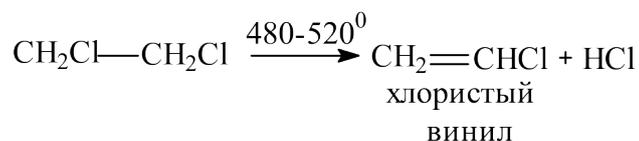
2,3-дибромпентан

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:

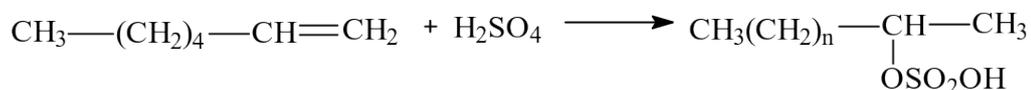


Из дихлорэтана получают хлористый винил - важный продукт для производства полихлорвиниловых пластмасс:



3. Сульфирование

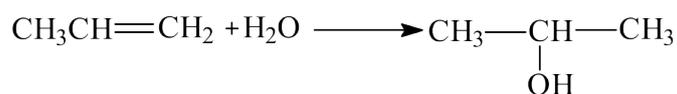
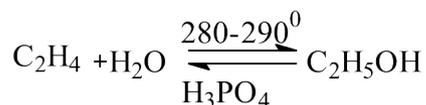
Присоединение серной кислоты к алкенам и циклоалкенам следует правилу Марковникова: атом отрицательной части реагента присоединяется к атому углерода, связанному с наименьшим числом атомов водорода. В результате реакции образуются кислые эфиры серной кислоты (алкилсульфаты), применяемые для получения 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 алканов - присоединением воды - получают в промышленности одноатомные спирты: этиловый, изопропиловый и другие:

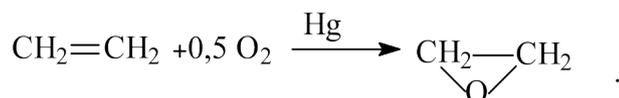


Важнейшим из них является этиловый спирт, который используется в качестве растворителя, в производстве синтетического каучука, полимеров, эфиров, как горючее, антифриз и т.д.

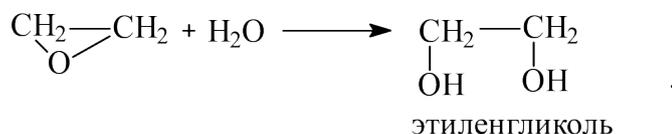
Этиловый, изопропиловый и другие спирты используют для вытеснения остаточной нефти. Их добавляют к кислотам при кислотной обработке скважин, что приводит к снижению набухаемости глинистых пород. Это способствует увеличению радиуса воздействия кислотой на пласт, облегчению выноса продуктов реакции из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

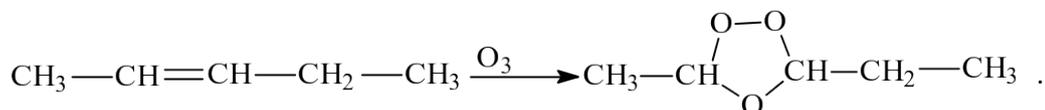


Важное промышленное значение имеют реакции полимеризации алкенов.

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

б. Озонирование

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

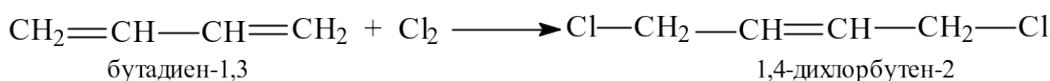


На реакции озонирования алкенов основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах.

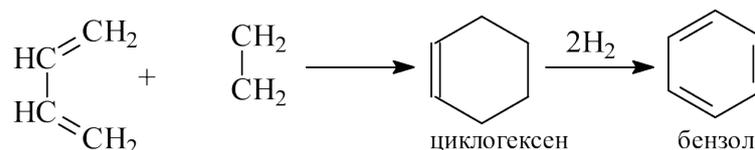
Циклоалкены и алкадиены способны ко всем вышеперечисленным реакциям, характерным для двойной связи.

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.

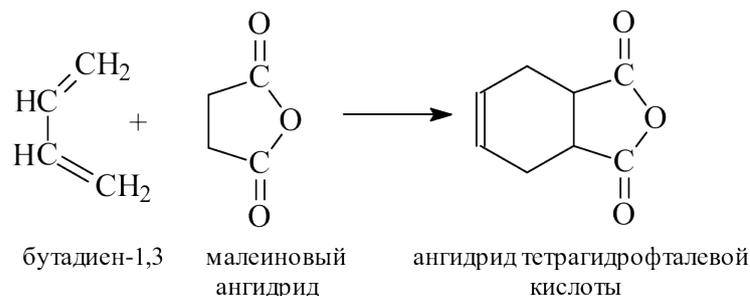
При воздействии галогенов, водорода и других реагентов на алкадиены с сопряжёнными связями происходит присоединение к крайним атомам углерода, и в середине молекулы возникает вместо одинарной двойная связь:



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:

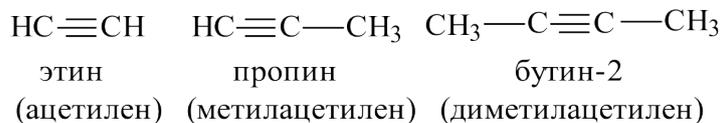


2.5.2. Алкины

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 $\text{C}_2\text{H}_{2n-2}$.

2.5.2.1. 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**:



2.5.2.2. Физические свойства

Физические свойства некоторых алкинов приведены в табл. 9

Таблица 9

Физические свойства алкинов

Название	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С
----------	-------------------------	---------------------------

Ацетилен	-81,8	-83,6
Пропил	-102,7	-23,3
Бутин-1	-122,5	8,5
Бутин-2	-32,3	27
Пентин-1	-98,0	39,7
Пентин-2	-101,0	56,1
Гексил-1	-132,0	71,4

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 алканов, 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.

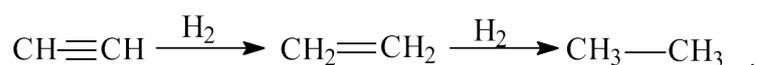
Плотность и показатель преломления алкинов значительно выше, чем у алкенов и, тем более, алканов.

2.5.2.3. 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

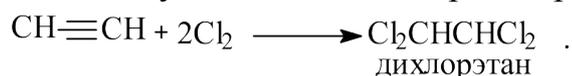
В присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni) происходит присоединение водорода:



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

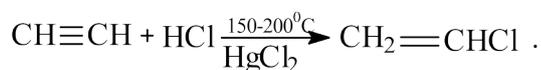
2. Галогенирование

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



3. Гидрогалогенирование

Гидрохлорированием ацетилена в промышленности получают винилхлорид:



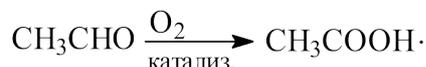
Из винилхлорида получают полимер – поливинилхлорид.

4. Гидратация

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

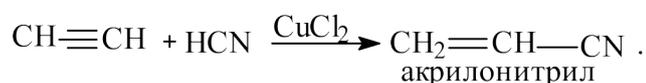


Ацетальдегид широко используется для получения ценных химических продуктов, как, например, уксусная кислота:

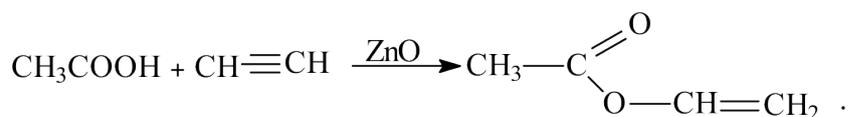
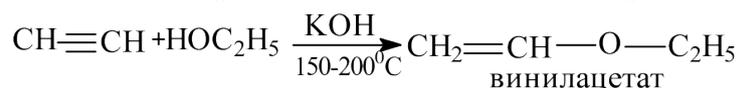


Уксусная кислота служит для получения химических волокон и пластмасс, растворителей и многих других продуктов. Она используется для кислотной обработки высокотемпературных скважин с целью увеличения нефтеотдачи пластов.

5. Присоединение синильной кислоты:



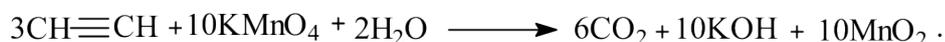
6. Присоединение органических кислот и спиртов:



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

7. Окисление

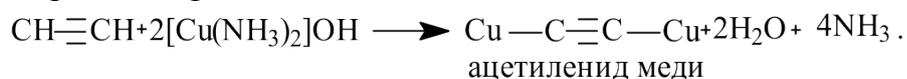
Алкины окисляются легче алкенов. Процесс сопровождается разрывом углеродной цепи по месту тройной связи. При добавлении раствора перманганата кальция алкины быстро его обесцвечивают, что может быть использовано как качественная реакция на тройную связь:



8. Реакции замещения

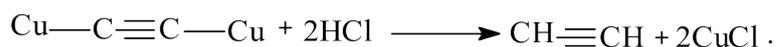
Отличительной особенностью алкинов является подвижность атомов водорода, соединённых с углеродными атомами, имеющими тройную связь. Этот атом легко замещается на галогены, металлы. В результате взаимодействия с металлами образуются ацетилениды.

Например, при действии на ацетилен аммиачным раствором 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.

2.5.3. 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 C_6H_{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 изостроения, 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.

2.6. Гетероатомные соединения и минеральные компоненты 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-асфальтовом остатке (до 100%).

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

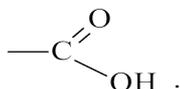
Присутствие определённых гетероатомных соединений и их содержание в нефтях имеет большое значение для решения вопроса об исходном материале нефти и процессов её преобразования в период созревания.

2.6.1. Кислородные соединения

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

2.6.1.1. Кислоты

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

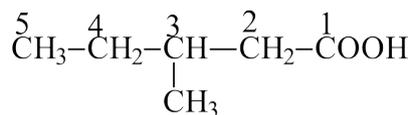


Общая формула карбоновых кислот: R-COOH. Число карбоксильных групп определяет основность кислот. Кислоты бывают одноосновные (монокарбоновые) и многоосновные (поликарбоновые). В зависимости от природы групп, связанной с карбоксильной группой, кислоты могут быть предельными, непредельными, ароматическими.

Предельные кислоты подразделяют на алифатические (жирные) и циклические.

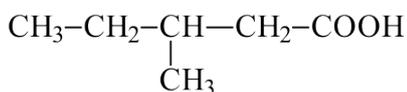
Номенклатура. Карбоновые кислоты чаще всего называют согласно тривиальной номенклатуре. Названия эти обычно связаны с источниками, из которых они были выделены впервые: например, муравьиная кислота – из муравьёв, уксусная кислота – из уксуса, масляная кислота – из масла и т.д.

По систематической номенклатуре названия монокарбоновых кислот производят от названия углеводородов с тем же числом атомов углерода, добавляя окончания *-овая* и слово “кислота”. При наличии заместителей нумерация главной цепи начинается с углерода, входящего в состав карбоксильной группы:

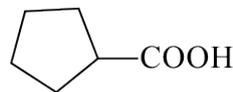


3-метилпентановая кислота

Карбоксильная группа может рассматриваться и в качестве самостоятельного заместителя, при этом она обозначается в названии главной углеводородной цепи окончанием - *карбоновая кислота*.



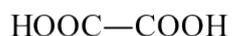
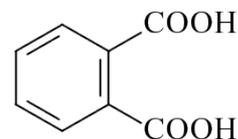
2-метилбутан-1-карбоновая к-та



циклопентанкарбоновая к-та

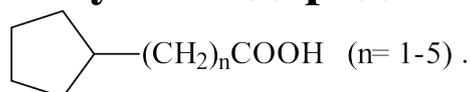
Для распространенных карбоновых кислот природного происхождения в нефтехимии используют тривиальные названия. Указанные правила применимы по своему смыслу и к номенклатуре ди- и поликарбоновых кислот.

Для обозначения солей карбоновых кислот окончания *-овая кислота* заменено на *-ат*, после чего дают название катиона:

этандиовая или
дикарбоновая к-та
(щавелевая к-та)пропандиовая или
метандикарбоновая к-та
(малоновая к-та)бензол 1,2-дикарбоновая к-та
(фталевая к-та)

Нефтяные кислоты, физические свойства и применение. Все карбоновые кислоты, входящие в нефть и её фракции, называют нефтяными кислотами. Нефтяные кислоты представляют в основном смесь алифатических и нафтеновых кислот. Основную массу нефтяных кислот составляют производные моноциклоалканов с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ ($n = 5, 6, 9$), которые получили название *нафтеновых кислот*. Содержание их в нефтях колеблется от следов до 3% (наибольшее количество приходится на средние фракции). Большинство нафтеновых кислот являются производными 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 C_{13} - 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 C_1 до C_{25} . Среди них преобладают кислоты изостроения, включая изопреноидные, и с чётным числом атомов углерода.

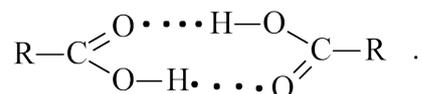
В отдельных случаях в нефтях обнаружены органические кислоты с ароматическим кольцом в молекуле. В тяжёлых фракциях нефтей содержатся кислоты, являющиеся производными гибридных углеводородов.

Физические свойства кислот представлены в табл. 10.

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 приятным 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 O-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°). 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.

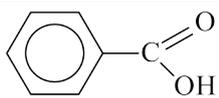
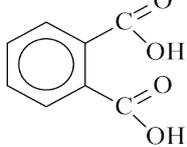
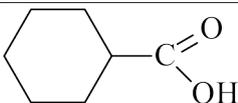
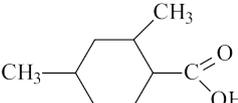
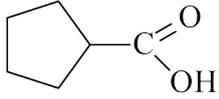
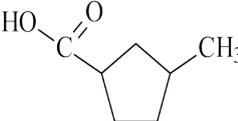
Соли щелочных металлов нафтенновых кислот обладают высокой поверхностной активностью, поэтому их применяют в качестве деэмульгатора при обезвоживании нефти и для приготовления моющих веществ и пластичных смазок.

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.

Таблица 10

Физические свойства карбоновых кислот

Название кислоты		Формула	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Плотность d_{4}^{20}
по системе ИЮПАК	тривиальные				
Метановая	Муравьиная	H-COOH	8,4	100,7	1,220
Этановая	Уксусная	CH_3COOH	16,7	118,1	1,049
Пропановая	Пропионовая	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	-22,0	141,1	0,992
Бутановая	Масляная	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-6,5	163,8	0,964
Пентановая	Валериановая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	-34,5	187	0,939
Гексановая	Капроновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	-9,5	205	-
Гептановая	Энантовая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	-10,0	223,5	0,910
Тетрадекановая	Миристиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	58	-	-
Гексадекановая	Пальмитиновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	64	-	-
Октадекановая	Стеариновая	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69,4	-	-
Пропен-2овая	Акриловая	$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	12,3	142	-
2-метилпропен-2-овая	Метакриловая	$\text{CH}_2=\text{C-COOH}$ CH_3	16	163	-

Бензолкарбоновая	Бензойная		121,7	249	-
о-Бензол-1,2-дикарбоновая	Фталевая		208	-	-
Этандиовая	Щавелевая	HOOC-COOH	189,5	-	-
Пропандиовая	Малоновая	HOOC-CH ₂ COOH	135,6	-	-
Гексадиовая	Адипиновая	HOOC(CH ₂) ₅ COOH	104	-	-
Бутен-2-диовая	Малеиновая	HOOC-CH=CH-COOH	136	-	-
Циклогексанкарбоновая			-	121(44)	1,0344 ²²
2,4-диметилциклогексанкарбоновая			154	139(15)	0,9785
Циклопентанкарбоновая			179	104(11)	1,0510 ¹⁷
3-метилциклопентанкарбоновая			150	116(15)	1,006 ²²

Соли нафтеновых 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 нафтеновых 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 нафтеновых 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.

2.6.1.2 Фенолы

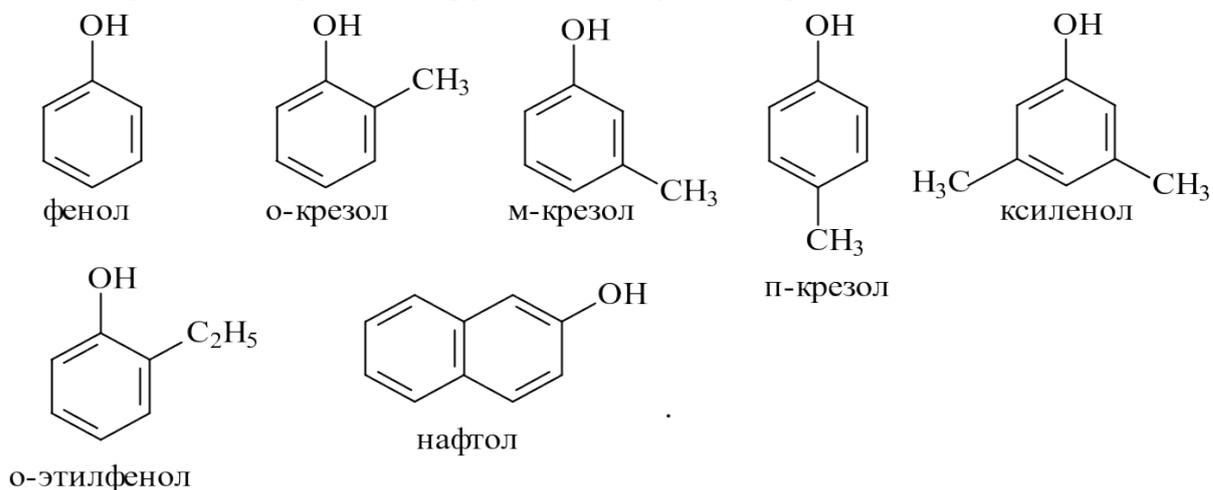
Фенолами называются органические соединения, содержащие гидроксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим кольцом.

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 щёлочью 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.

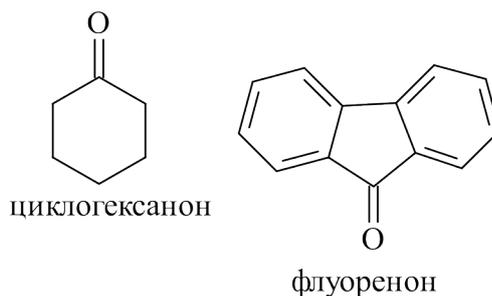
Технические фенолы, выделенные из нефти и нефтяных фракций, применяются как гербициды, фунгициды, дезинфицирующие препараты.

2.6.1.3. Кетоны и эфиры

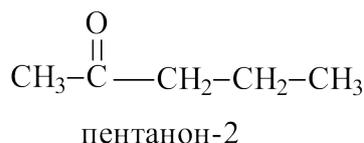
Кетонами называются соединения, в которых карбоксильная группа $>C=O$ соединена с двумя одинаковыми или разными алкильными или арильными группами.

Общая формула кетонов: $R-CO-R^1$.

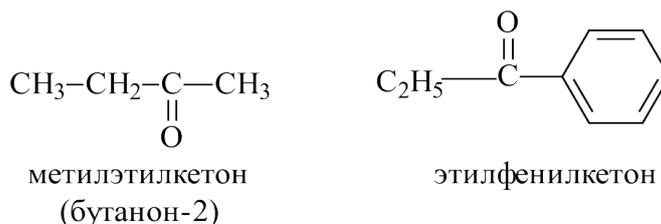
Номенклатура. Названия кетонов строят из названий исходного углеводорода и окончания *-он*.



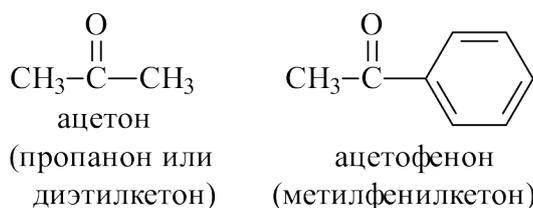
Номер атома углерода карбонильной группы у алифатических кетонов должен быть наименьшим:



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:

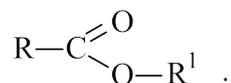


Физические свойства. Ацетон и следующие представители гомологического ряда кетонов - подвижные жидкости, высшие кетоны - твёрдые вещества. Температуры их кипения выше таковых для углеводородов со сходной молекулярной массой, поскольку между их молекулами существует диполь-дипольное взаимодействие.

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: R-O-R¹ и сложные эфиры:



Вопрос об их строении и содержании в нефтях недостаточно изучен. Основная масса эфиров сосредоточена во фракциях, перегоняющихся выше 370 °С.

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

2.6.2. 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.

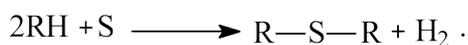
Существуют и смешанные серу- и кислородсодержащие соединения - сульфоны, сульфоксиды.

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 сераорганических соединений. Образование сероводорода происходит и при взаимодействии элементарной серы с углеводородами.

2.6.2.1. Тиолы

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

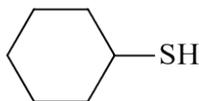
Номенклатура. Если R в общей формуле - алкильная или циклоалкильная группа, то тиолы называют *тиоспиртами*, если R - арильная группа - *тиофенолами*. По систематической номенклатуре названия тиоспиртов образуют от названия соответствующего углеводорода и окончания *-тиол*. Кроме того, часто используют (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 *арентиолами* или *меркаптоаренами*. Часто перед названием соответствующего фенола добавляют префикс-*тио*:



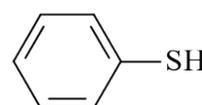
этантиол

(этилмеркаптан)



циклогексантиол

(циклогексилмеркаптан)

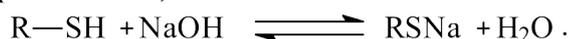


бензолтиол

(фенилмеркаптан, тиофенол)

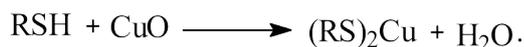
Физические свойства. Низшие меркаптаны - легко летучие жидкости с сильным неприятным запахом, который можно обнаружить при разбавлении в миллион раз. Поэтому их добавляют к природному газу в качестве одоранта (придаёт запах) для обнаружения его утечки в газопроводах. Меркаптаны плохо растворимы в воде 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:



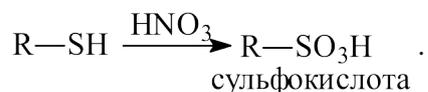
Образующиеся меркаптиды очень плохо растворяются в нефтепродуктах и выпадают в осадок, который забивает фильтрующие элементы двигателей, заправочных и перекачивающих устройств.

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

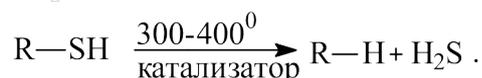


Эта реакция в присутствии катализаторов используется при облагораживании бензинов.

Сильные окислители (HNO_3 , H_2O_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°C) могут содержаться в природном и попутном газах наряду с сероводородом. Меркаптаны встречаются, главным образом, в бензиновых и керосиновых фракциях.

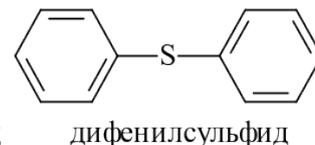
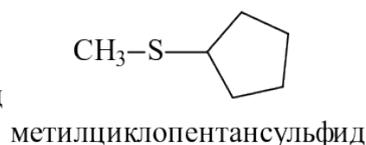
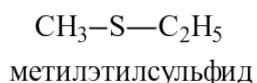
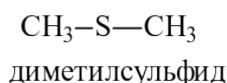
Содержание меркаптанов в различных нефтях колеблется от 0 до 75 % от всех содержащихся в них сернистых соединений.

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

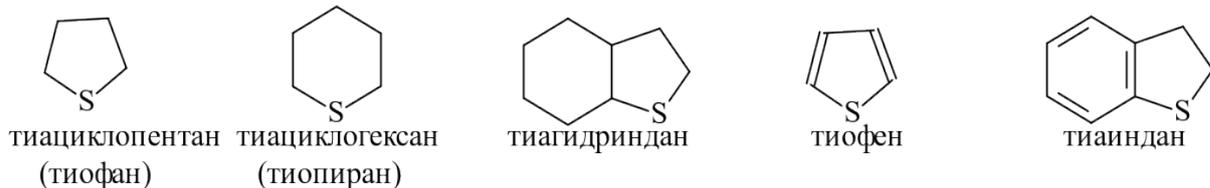
2.6.2.2. Сульфиды

Сульфиды являются сернистыми аналогами простых эфиров. Общая формула сульфидов R-S-R^1 .

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

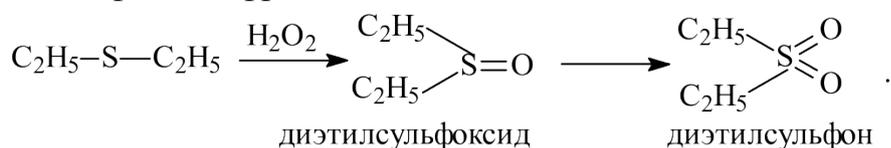


Циклические сульфиды называют, прибавляя приставку *тиа-* к названию циклического соединения-основы. Для них используются также тривиальные и полутривиальные названия.



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 у атома серы сульфиды образуют нерастворимые в углеводородах комплексные соединения с различными электроноакцепторными соединениями: галогенидами металлов ($\text{AlBr}_3, \text{SnCl}_4, \text{TiCl}_2$), фтористым водородом, фторидом бора (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:



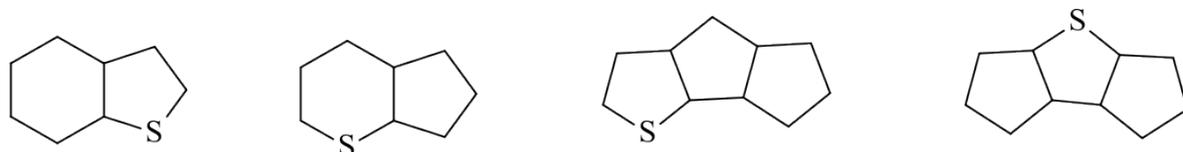
С увеличением молекулярной массы сульфидов термическая стабильность их падает.

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.

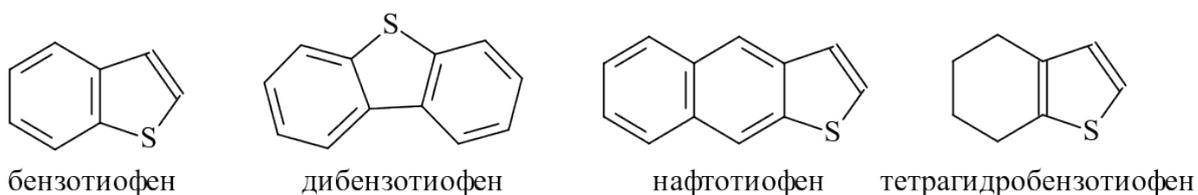
Алкил-, циклоалкил- и арилсульфиды составляют 50-70 %, алкилтофаны 40-50% (масс.) от суммы сернистых соединений лёгких и средних фракций нефтей.

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.



2.6.2.3. 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:



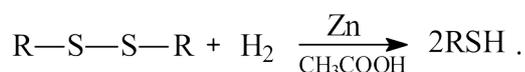
Дисульфиды - тяжёлые жидкости с неприятным запахом, почти нерастворимые в воде и легко растворимые в органических растворителях.

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:



2.6.2.4. 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. 11.

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

Таблица 11

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.) их сосредоточена в тяжёлых нефтяных остатках (мазуте и гудроне) и особенно в асфальто-смолистой части.

Распределение сернистых соединений по нефтяным фракциям зависит от типа нефти (табл. 12).

Таблица 12

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. 13 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).

Таблица 13

Групповой состав сернистых соединений некоторых нефтей

Температура выкипания фракций °С	Количество серы, % масс. на фракцию	Количество серы в % масс. на общее содержание серы в данной фракции в виде:					
		сероводорода	элементарной серы	меркаптанов	сульфидов	дисульфидов	* остаточное
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

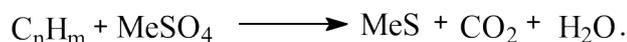
* Существенная часть “остаточной” серы входит в тиофеновые и бензо-тиофеновые структуры.

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.

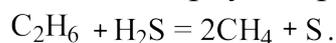
Процесс осернения природных органических веществ, включая нефти, состоит из нескольких стадий. Первой стадией является реакция окисления углеводородов и других органических соединений присутствующими в подземных водах сульфатами металлов, которые при этом восстанавливаются в сульфиды и гидросульфиды:



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.

2.6.3. 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-асфальтовой части.

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

2.6.3.1. 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:

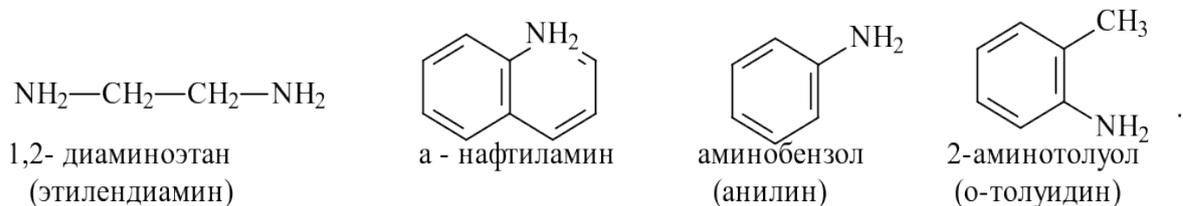


В зависимости от органической группы, связанной с атомом азота, амины подразделяют на алкил-, арил- и гетероциклические.

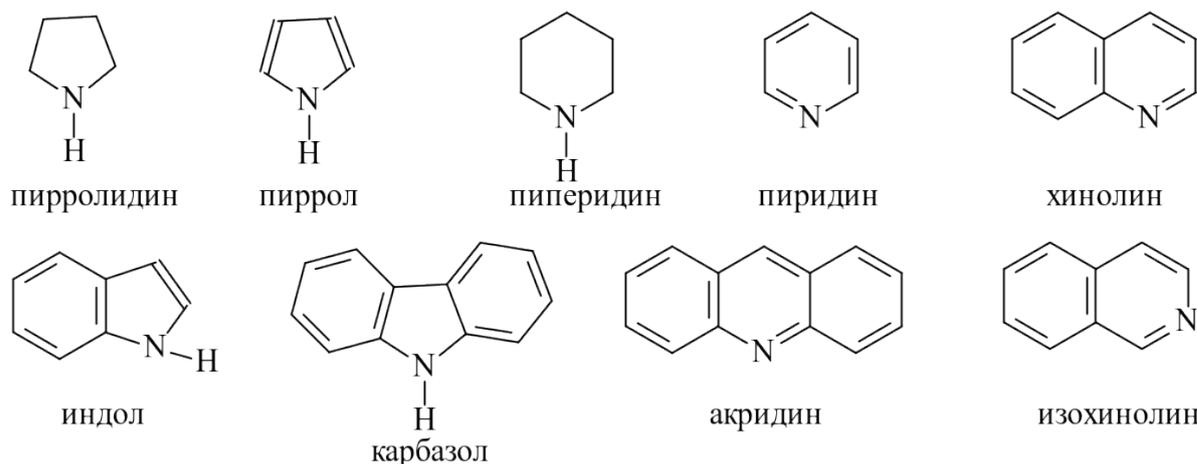
Номенклатура. Алкиламины называют, прибавляя окончание *-амин* к названию алкильных групп, связанных с атомом азота:



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



Гетероциклические амины обычно имеют тривиальные названия:



Физические свойства. Первичные и вторичные амины - полярные соединения и могут образовывать водородные связи с водой. Поэтому низкомолекулярные амины хорошо растворяются в воде.

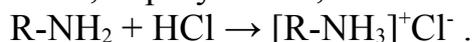
Низшие алкиламины - газы, высшие - жидкости или твёрдые вещества, которые легко окисляются на воздухе и темнеют. Они обладают неприятным запахом, ядовиты. Физические свойства некоторых аминов представлены в табл. 14.

Таблица 14

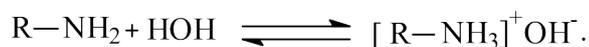
Название	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Метиламин	-92	-7,5
Диметиламин	-96	7,5
Диэтиламин	-39	55
Триэтиламин	-115	89
Анилин	-6	184
Пиридин	-42	115
Хинолин	-15	237
Акридин	108	346
Пиррол	-	131
Индол	52,5	254
Карбазол	238	355

Химические свойства. Вследствие того, что азот аминогруппы содержит неподеленную пару электронов, амины проявляют основные свойства.

Амины реагируют с кислотами, присоединяя протон по свободной паре электронов атома азота, образуя соли, аналогичные солям аммония:

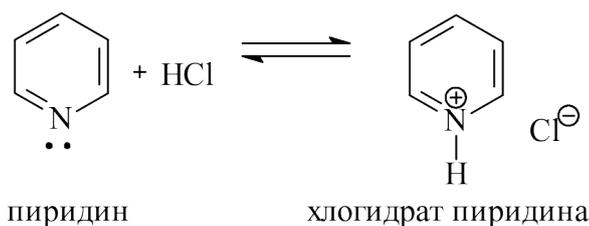


Присоединение протона происходит и в водных растворах аминов:

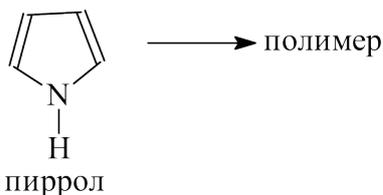


Ариламины обладают основными свойствами значительно более слабыми, чем алкиламины.

Пиридин и родственные соединения являются основаниями средней силы и также взаимодействуют с протоном:

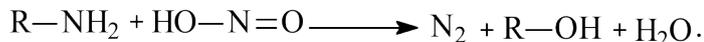


С другой стороны, производные пиррола разлагаются в кислой среде:



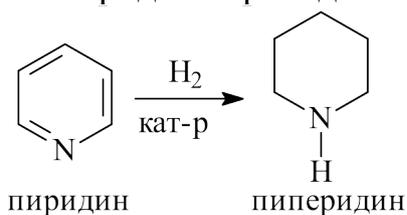
Как было уже отмечено, при взаимодействии с кислотами амины превращаются в соответствующие соли аммония. Из этих солей можно опять получить исходный амин, если обработать их сильной щёлочью, например, едким натром. Эти реакции применяют для выделения аминов, обладающих основными свойствами, из нефти и нефтепродуктов, поскольку амины в отличие от других соединений нефти растворяются в разбавленной кислоте и могут быть регенерированы при подщелачивании.

С первичными и вторичными аминами реагирует азотистая кислота. С третичными алкиламинами на холоде она не взаимодействует.



С первичными алкиламинами азотистая кислота реагирует с выделением азота и образованием спиртов, алкенов и других веществ.

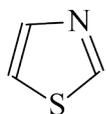
По химическим свойствам гетероциклические соединения близки к аренам. Так, гидрирование пиридина приводит к образованию пиперидина:



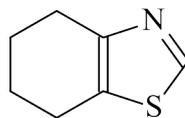
Амины в нефти. В нефти и нефтепродуктах различают амины основного и нейтрального характера. К соединениям основного характера относятся те, которые удаётся извлечь раствором кислоты. Количество азотистых оснований может достигать 50 % от суммы всех соединений азота. С увеличением температуры выкипания 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: пиридины, 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:



тиазол



бензтиазол

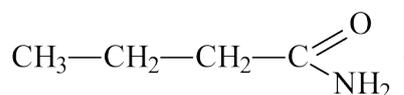
К аминам нейтрального характера, присутствующим в нефтях, относятся алкилпроизводные пиррола, индола и карбазола. В высших фракциях нефти присутствуют порфирины, молекула которых состоит из четырёх пиррольных колец. Они находятся в нефтях как в свободном состоянии, так и в виде комплексных соединений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

2.6.3.2. Амиды кислот

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

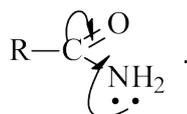
Названия амидов производят от систематического названия соответственно кислоты, заменяя окончания *-овая* на *-амид*.



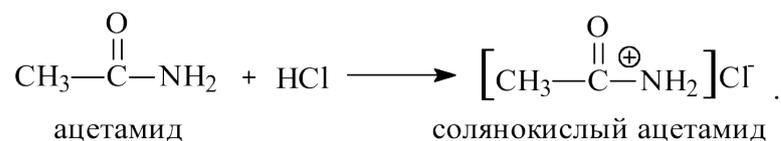
бутанамид

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.

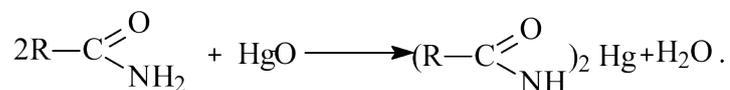
Химические свойства. В отличие от аминов у амидов основные свойства выражены очень слабо. Это объясняется тем, что карбонильная группа оттягивает свободную пару от атома азота - мезомерный эффект, в результате которого происходит понижение на нём электронной плотности:



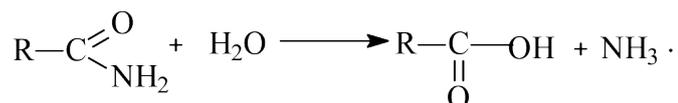
Поэтому амиды взаимодействуют лишь с очень сильными кислотами, образуя неустойчивые соли:



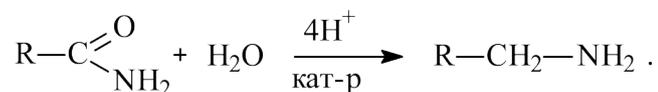
В то же время амиды являются слабыми кислотами:



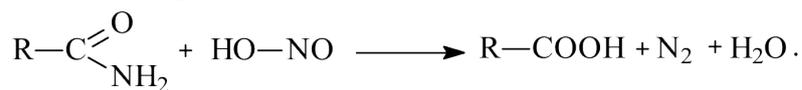
Амиды медленно гидролизуются водой. Быстрее реакция протекает в присутствии кислот или оснований:



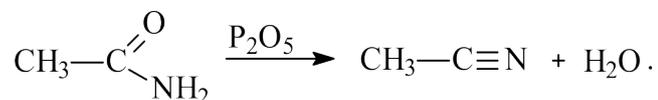
Амиды, восстанавливаясь, превращаются в амины:



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.

2.6.3.3. 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 ($H_2N(CH_2)_6NH_2$) - 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.

2.6.4. Смолисто-асфальтовые вещества

Смолисто-асфальтовые вещества - сложная смесь наиболее высокомолекулярных компонентов нефти, содержание которых достигает

10-50 % масс. В высококонцентрированном виде смолисто - асфальтовые вещества находятся в природе в виде природных битумов. Смолисто-асфальтовые 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-асфальтовых веществ приходится 80-95% всей молекулы. Наиболее богаты смолисто-асфальтовыми веществами молодые нефти ароматического основания. Нефти более старые, алканового основания, содержат смолисто-асфальтовых веществ значительно меньше.

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

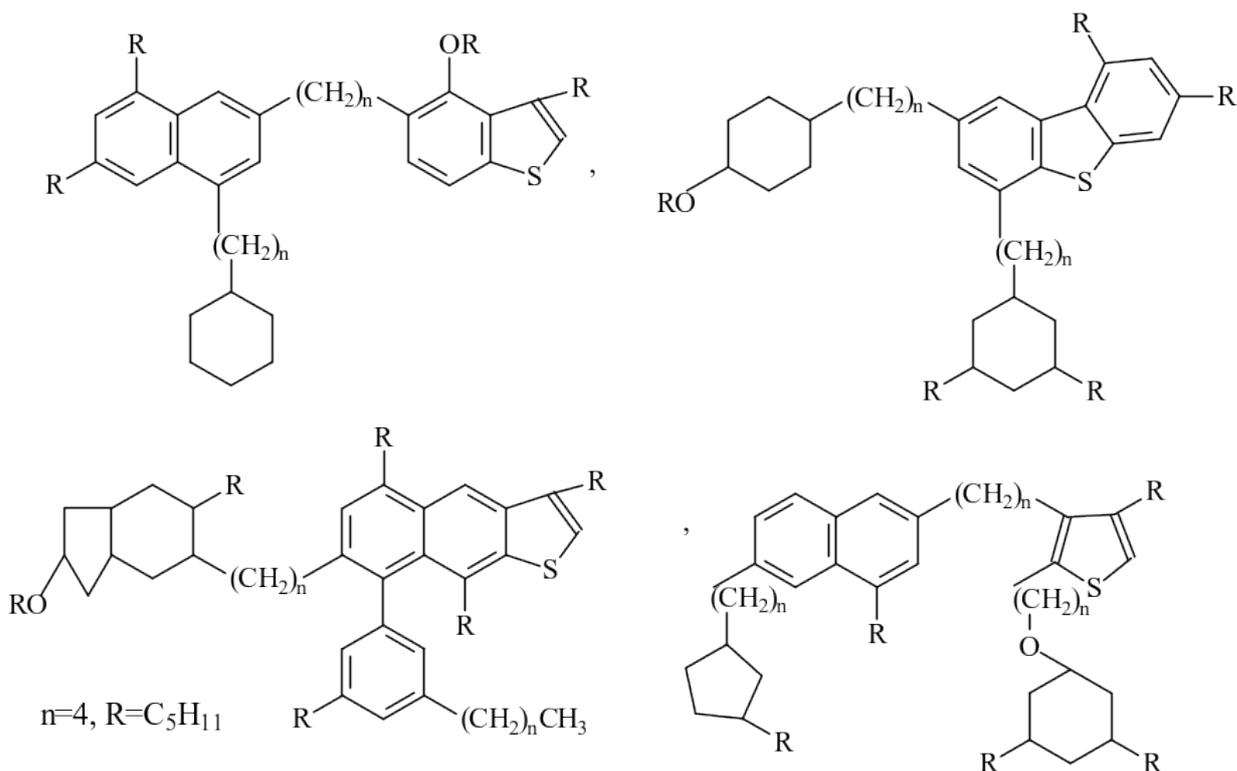
Смолисто-асфальтовые вещества объединяют две большие группы высокомолекулярных соединений нефти - смолы и асфальтены, в химическом составе, строении и свойствах которых имеется много общего. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях и тяжёлых остатках, где в основном они концентрируются, составляет 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 асфальтовыми кислотами.

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

Основными структурными элементами молекулы 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.

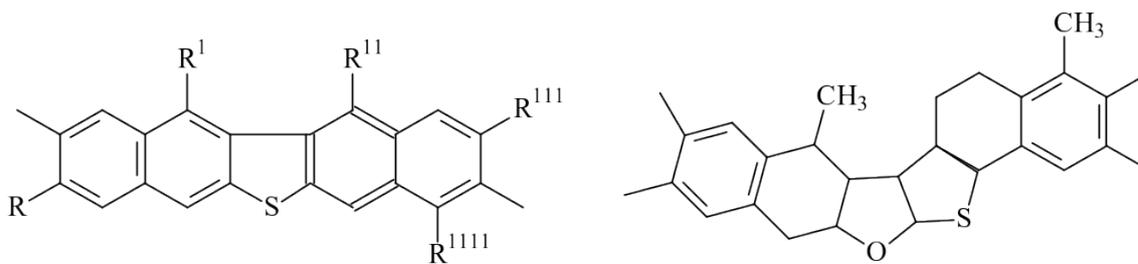
Смолистые вещества термически и химически нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь при этом в асфальтены.

Смолы легко сульфатируются, 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-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 нерастворимы 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-асфальтовые 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-асфальтовых веществ в топливах и смазочных маслах нежелательно. Они ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазочную способность масел. Смолисто-асфальтовые вещества отравляют катализаторы, вызывают закоксовывание аппаратуры при переработке нефти. В то же время смолисто-асфальтовые 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. Большею частью они используются в составе дорожных покрытий как связующий, герметизирующий и гидроизоляционный материал для создания 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-асфальтовых веществ. Так, асфальтены придают битумам твёрдость, повышают их температуру размягчения, а нейтральные смолы обеспечивают эластичность и повышают прочность.

2.6.5. Минеральные компоненты

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 асфальто-смолистых веществ.

3. Переработка нефти

3.1. Подготовка нефти к переработке

Добытая на промыслах, так называемая сырая нефть, содержит попутный газ (50-100 м³/т), пластовую воду (200-300 кг/т), минеральные соли (10-15 кг/т) в виде водных растворов и механические примеси.

Прежде чем пустить нефть на переработку, нужно избавиться от примеси твёрдых частиц, а также от воды и газа. Если не удалить твёрдые

примеси, то они будут портить установки, в которых нефть подвергается переработке, а в связи с этим снижать качество получаемых нефтепродуктов.

Следует выделить из нефти газ и наиболее летучие её компоненты. Если этого не сделать, то при хранении нефти даже за то время, которое пройдёт, пока она попадёт на нефтеперерабатывающий завод, газ и наиболее летучие жидкие углеводороды выделятся и будут утеряны. А между тем газ и наиболее летучие жидкие углеводороды являются ценными продуктами. Поэтому одна из задач подготовки нефти заключается в выделении и сборе газа и летучих её компонентов.

Выделение из нефти попутных газов производится в газоотделителях-трапах путём уменьшения растворимости газов за счёт снижения давления.

Одновременно с газами увлекается и часть лёгких бензиновых фракций, которые затем направляются для дальнейшей переработки на газоперерабатывающие (газобензиновые) заводы. На эти заводы поступают также газы и конденсат газоконденсатных месторождений. На этих заводах проводят:

- 1) извлечение из газов нестабильного бензина, углеводородов от C_3 и выше;
- 2) сжижение газа для перекачки его потребителям;
- 3) разделение нестабильного бензина на индивидуальные углеводороды - пропан, изобутан, бутан и стабильный бензин.

На газоперерабатывающих заводах имеются также установки по осушке и очистке газа от сероводорода.

На промыслах нефть также освобождается от основной части воды и солей.

Вода является постоянным и неизбежным компонентом, выходящим вместе с нефтью из скважины.

Отделить нефть от воды необходимо по той причине, что примесь воды нарушает технологический режим работы установок, где происходит переработка нефти. Кроме того, в воде, примешанной к нефти, содержатся растворённые соли – хлористый натрий, хлористый кальций и магний. При перегонке нефти эти хлористые соли частично разлагаются, а образующаяся при этом соляная кислота разъедает аппаратуру.

Освободить нефть от воды во многих случаях не так легко. Дело в том, что при движении нефти с той или иной примесью воды к скважине по пористым породам нефть с водой часто настолько хорошо перемешиваются, что образуется эмульсия. В результате из скважины выходит не нефть с примесью воды как две несмешивающиеся и легко разделяющиеся жидкости, а эта эмульсия. Вода находится здесь в виде бесчисленного количества мельчайших капель, рассеянных в нефти и образующих с ней однородную смесь. Встречается и другой тип эмульсий, когда нефть в виде мельчайших капель находится в воде.

Образование таких мельчайших капель нефти или воды объясняют тем, что из присутствующих в нефти и воде примесей на поверхностях капель образуется плёнка некоторых веществ, препятствующая слиянию капель. Эти вещества называются *эмульгаторами*. К ним относятся содержащиеся в нефтях смолы, асфальтены, мыла нафтеновых кислот, соли. В зависимости от присутствия тех или иных эмульгаторов образуются мельчайшие капельки или нефти, или воды.

Нефтяные эмульсии являются устойчивыми смесями. Такая эмульсия даже при длительном её хранении в каком либо резервуаре не разделяется на нефть и воду. Нужно добавить, что из нефтяной эмульсии не осаждаются и мелко распылённые твёрдые частицы горных пород. Направлять эмульсию на нефтеперерабатывающий завод нельзя из-за присутствия в ней воды и примеси твёрдых частиц. Поэтому нефтяная эмульсия предварительно подвергается специальной обработке, называемой *деэмульсацией* нефти.

Поскольку причиной, препятствующей слиянию капелек, является наличие на их поверхностях плёнок эмульгатора, то задача заключается в том, чтобы разрушить эти плёнки. Известно несколько способов деэмульсации нефти. Один из способов заключается в нагреве нефтяной эмульсии. При этом у нестойких эмульсий в резервуарах–отстойниках происходит разделение нефти и воды. Однако во многих случаях эмульсии являются достаточно стойкими, и подогрев с отстоем в резервуаре не приводит к желаемому разделению нефти и воды.

Поэтому для деэмульсации нефти широко применяется добавка к эмульсии специальных веществ – *деэмульгаторов* в сочетании с подогревом.

В настоящее время для разрушения эмульсий и удаления воды применяют различные способы, в том числе *термохимический* под давлением. Более качественным способом разрушения эмульсий является *электрический* способ, основанный на воздействии электрического поля.

Обессоливание и обезвоживание нефти под действием электрического поля осуществляется на специальных электрообессоливающих установках в аппаратах, называемых *электродегидраторами*.

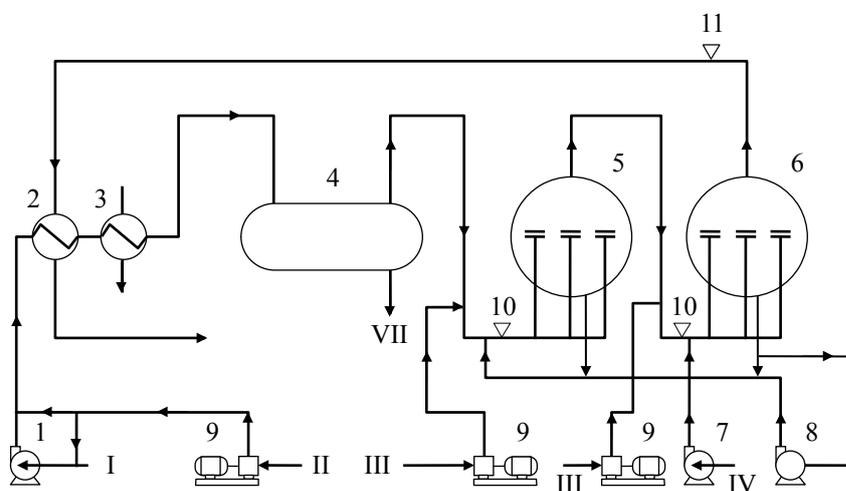
В таком электродегидраторе имеются электроды, между которыми проходит эмульсия. К электродам подведено высокое напряжение от трансформатора. Под действием переменного напряжения происходит движение заряженных капелек. Непрерывное изменение направления движения капелек, связанное с частотой электрического поля, приводит их к столкновению друг с другом и с электродами. В результате этого происходит слияние капель. Вода накапливается в нижней части электродегидратора и спускается по трубе.

В настоящее время для эмульсации применяют электродегидраторы, имеющие шаровую форму и ёмкость 500 – 600 м³.

Введение деэмульгатора непосредственно в свежеполученную из скважины нефть способствует более глубокому обессоливаю, позволяет снизить содержание остаточных солей на ЭЛОУ (до 5 – 7 мг/л). Обычно нефть поступает на ЭЛОУ после обработки в термохимических отстойниках, где отделяется основная масса пластовой воды, – это облегчает работу электродегидраторов. В электродегидраторы подаётся нефть с добавлением 3 – 7% промывной воды и около 0,05% щёлочи. Щёлочь необходима для создания нейтральной или слабощелочной среды, что ускоряет процесс деэмульсации и уменьшает коррозию аппаратуры.

На рис. 3 изображена технологическая схема электрообессоливающей установки, совмещающей ступень термохимического обезвоживания и собственно ЭЛОУ.

Такая обработка нефти производится предварительно на промысле и окончательно на нефтеперерабатывающем заводе. Кроме того, на заводе



проводится защелачивание нефти (добавление раствора щёлочи или аммиака) для нейтрализации кислых и сернистых примесей, вызывающих коррозию аппаратуры при переработке нефти.

Рис. 3. Технологическая схема электрообессоливающей установки (ЭЛОУ) с шаровыми электродегидраторами:

1 – сырьевой насос; 2 – теплообменник; 3 – паровой подогреватель; 4 – термоотстойник; 5, 6 – электродегидраторы; 7, 8 – водяные насосы; 9 – дозировочные насосы; 10 – смешительные клапаны; 11 – регулятор давления.

Линии: I – сырая нефть; II – деэмульгатор; III – щёлочь; IV – свежая вода;

V – обессоленная нефть; VI – водяной пар; VII – вода в канализацию

3.2. Первичная перегонка нефти

Первичная перегонка нефти – первый технологический процесс переработки нефти. Установки первичной переработки имеются на каждом нефтеперерабатывающем заводе.

Прямая перегонка основана на разнице в температурах кипения групп углеводородов, близких между собой по физическим свойствам.

Перегонка или дистилляция – это процесс разделения смеси взаимнорастворимых жидкостей на фракции, которые отличаются по

температурам кипения как между собой, так и с исходной смесью. При перегонке смесь нагревается до кипения и частично испаряется; получают дистиллят и остаток, которые по составу отличаются от исходной смеси. На современных установках перегонка нефти проводится с применением однократного испарения. При однократном испарении низкокипящие фракции, перейдя в пары, остаются в аппарате и снижают парциальное давление испаряющихся высококипящих фракций, что даёт возможность вести перегонку при более низких температурах.

При однократном испарении и последующей конденсации паров получают две фракции: лёгкую, в которой содержится больше низкокипящих компонентов, и тяжёлую, в которой содержится меньше низкокипящих компонентов, чем в исходном сырье, т.е. при перегонке происходит обогащение одной фазы низкокипящими, а другой высококипящими компонентами. При этом достичь требуемого разделения компонентов нефти и получить конечные продукты, кипящие в заданных температурных интервалах, с помощью перегонки нельзя. В связи с этим после однократного испарения нефтяные пары подвергаются ректификации.

Ректификация – диффузионный процесс разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, за счёт противоточного многократного контактирования паров и жидкости.

На установках первичной перегонки нефти однократное испарение и ректификация, как правило, совмещаются.

В настоящее время прямая перегонка нефти осуществляется в виде непрерывного процесса в так называемых атмосферно-вакуумных трубчатых установках (рис. 4), основными аппаратами которых являются трубчатая печь и ректификационная колонна.

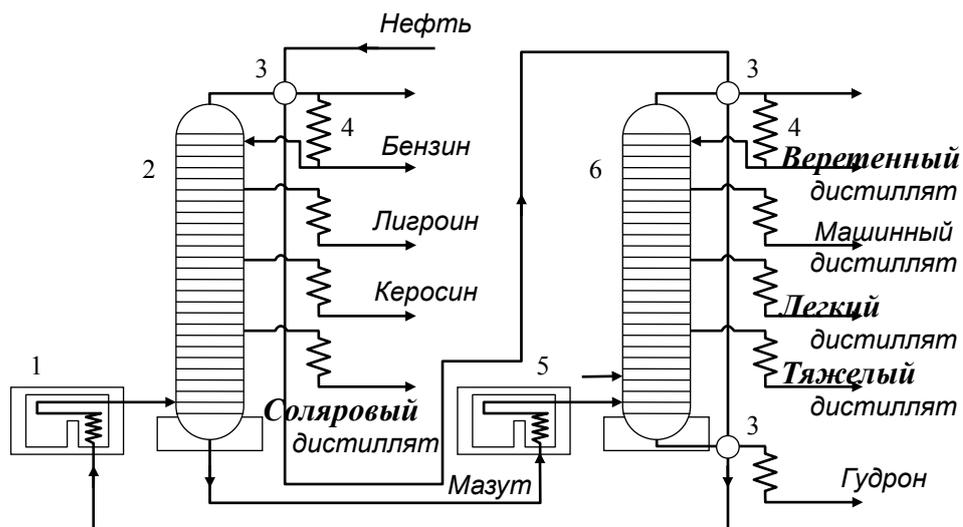


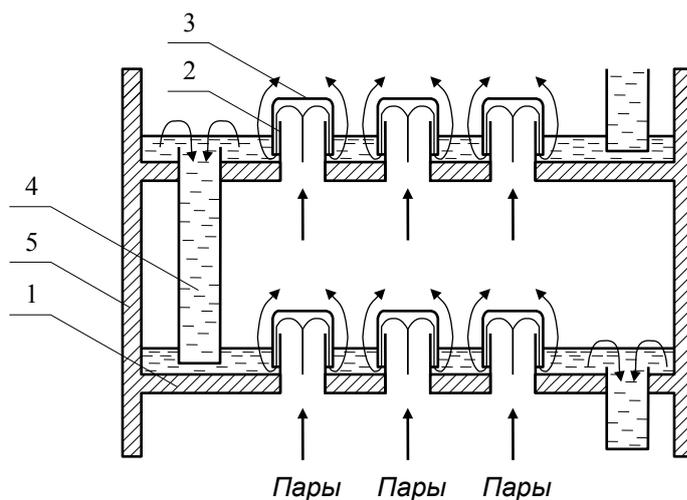
Рис. 4. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти:

1,5 - трубчатые печи; 2,6 – ректификационные колонны; 3 – теплообменники;
4 - конденсаторы

Основы процесса сводятся к тому, что нефть, нагретая до 350 °С в трубчатой печи, поступает в среднюю часть нижней секции

ректификационной колонны, работающей под атмосферным давлением. При этом её бензиновая, керосиновая и другие фракции, кипящие в интервале температур от 40 до 300 °С, оказываются перегретыми по отношению к нефти, имеющей температуру 350 °С, и поэтому сразу превращаются в пар. В ректификационной колонне пары этих низкокипящих фракций устремляются вверх, а высококипящий мазут стекает вниз. Это приводит к неодинаковой температуре по высоте колонны. В её нижней части температура самая высокая, а в верхней - самая низкая.

Поднимающиеся вверх пары углеводородов при соприкосновении с более холодной жидкостью, стекающей вниз, охлаждаются и частично конденсируются. Жидкость при этом нагревается и из неё испаряются более летучие фракции. В результате состав жидкости и пара изменяется, так как жидкость обогащается труднолетучими углеводородами, а пары - легколетучими. Такой процесс конденсации и испарения вследствие неодинаковости температуры по высоте колонны приводит к своеобразному расслаиванию углеводородах фракций по температурам кипения, а следовательно, и по составу. Для интенсификации этого



расслаивания внутри колонны устанавливаются специальные разделительные полки, называемые тарелками. Тарелки представляют собой перфорированные стальные листы с отверстиями для жидкости и пара. В некоторых конструкциях отверстия с выступами для выхода пара прикрыты колпачками, а для жидкости предусмотрены сливные трубки (рис. 5).

Рис. 5. Схема устройства и работы ректификационной тарельчатой колонны:

1 – тарелки; 2 – патрубки; 3 – колпачки; 4 – сливные стаканы; 5 – стенки колонны

На такой тарелке поднимающиеся сверху пары пробулькивают в жидкость из под колпачков, интенсивно перемешивая и превращая её в пенный слой. Высококипящие углеводороды при этом охлаждаются, конденсируются и остатки в жидкости, в то время как растворённые в

жидкости низкокипящие углеводороды, нагреваясь, переходят в пар. Пары поднимаются на верхнюю тарелку, а жидкость перетекает на нижнюю. Там процесс конденсации и испарения снова повторяется. Обычно в ректификационной колонне, имеющей высоту 35-45 м, устанавливается до 40 тарелок. Достижимая при этом степень разделения позволяет конденсировать и отбирать фракции по высоте колонны в строго определённом интервале температур. Так, при 300-350 °С конденсируется и отбирается соляровое масло, при температуре 200-300 °С - керосиновая фракция, при температуре 160-200 °С - лигроиновая фракция. Не сконденсировавшиеся пары бензиновой фракции с температурой 180 °С выводятся через верхнюю часть колонны, где охлаждаются и конденсируются в специальном теплообменнике. Часть охлаждённой бензиновой фракции возвращается на орошение верхней тарелки колонны. Это делается для того, чтобы соприкосновением горячих паров с охлаждённой бензиновой фракцией тщательнее отделить легколетучие углеводороды и сконденсировать примеси менее летучих, стекающих вниз. Такая мера позволяет получить более чистый и более качественный бензин с октановым числом от 50 до 78.

При более тщательной разгонке бензиновая фракция может быть разделена на газолин (петролейный эфир) - 40-70 °С, собственно бензин - 70-120 °С и лигроин 120-180 °С.

В самой нижней части ректификационной колонны собирается мазут. В зависимости от содержания в нём сернистых соединений он может служить котельным топливом либо сырьём для получения смазочных масел или дополнительных количеств моторного топлива и нефтяных газов. Обычно при содержании в мазуте серы более 1% его используют как высококалорийное котельное топливо, и на этой стадии перегонку прекращают, сводя процесс к одностадийному. При необходимости получения из мазута смазочных масел его подвергают дальнейшей перегонке во второй ректификационной колонне, работающей под вакуумом. Такая схема называется двухстадийной. Двухстадийный процесс отличается от одностадийного меньшим расходом топлива и более высокой интенсивностью работы аппаратуры, что достигается использованием вакуума и более высокой степенью утилизации тепла. Использование вакуума на второй стадии перегонки предотвращает расщепление тяжёлых углеводородов, снижает температуру кипения мазута и тем самым уменьшает расход топлива на его нагревание.

Сущность второй стадии сводится к нагреванию мазута раскалёнными газами до 420 °С в трубчатой печи и к последующей его разгонке в ректификационной колонне. В результате образуется до 30 % гудрона и до 70 % масляных компонентов, являющихся сырьём для получения смазочных масел. Примерный выход и температура отбора масляных фракций мазута приведены в табл. 15.

Для большей экономии тепла и улучшения технико-экономических показателей работы атмосферно-вакуумных установок нагревание нефти до 350 °С ведут в два этапа.

Таблица 15

Фракции перегонки мазута		
Фракция	Температура отбора, °С	Примерный выход, %
Веретённая	230-250	10-12
Машинная	260-305	5
Цилинровая		
лёгкая	315-325	3
тяжёлая	350-370	7
Остаток (гудрон)	350-370	27-30

В начале её предварительно нагревают до 170-175 °С теплом продуктов перегонки (последние при этом охлаждаются), а затем в трубчатой печи теплом раскалённых газов. Такая утилизация тепла позволяет сократить расход топлива на проведение процесса и снизить себестоимость первичной переработки.

3.3. 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.

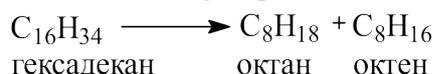
3.3.1. Термический крекинг, пиролиз и коксование

Простейшим промышленным методом расщепления тяжёлых углеводородов нефти в лёгкие является *термический крекинг* - расщепление больших молекул этих углеводородов под действием тепла и образование меньших молекул более лёгких углеводородов. Однако расщепление молекул в процессе крекинга протекает хаотически и не может быть проведено направленно с получением углеводородов заданного строения. Частично это достигается при ведении процесса в присутствии специально подобранных катализаторов, т.е. при каталитическом крекинге. Дальнейшие преобразования строения углеводородов, полученных в результате крекинга, осуществляются в процессах риформинга.

Крекинг является в химическом отношении сложным процессом, так как сырьё представляет смесь многих углеводородов, и они подвергаются превращениям в различных направлениях.

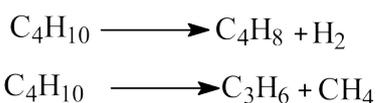
Однако можно установить некоторые закономерности в поведении отдельных классов углеводородов при высоких температурах.

Алканы при высоких температурах в основном подвергаются реакции расщепления с разрывом связи между углеродными атомами. В результате расщепления и одновременно происходящего перемещения атомов водорода образуются новые молекулы предельных и непредельных углеводородов с более низкой молекулярной массой:



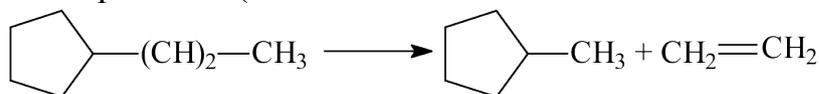
У низших алканов наблюдается также дегидрирование и распад с разрывом связи у конца углеродной цепи.

Изоалканы термически менее устойчивы, чем алканы нормального строения:

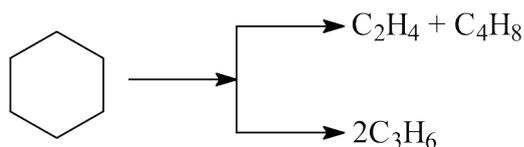


При крекинге циклоалканов происходят реакции:

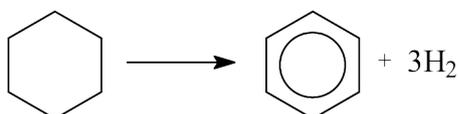
1) деалкилирование (отщепление алкильных боковых цепей):



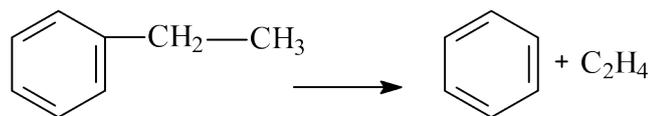
2) распад кольца с образованием алкенов и диеновых углеводородов, а также алканов:



3) дегидрирование шестичленных нафтен с превращением в арены:

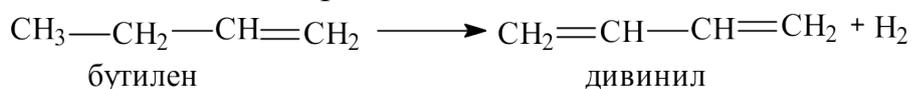


Арены с углеводородными цепями в условиях крекинга деалкилируются. При этом происходит образование простых аренов и алкенов, например, из этилбензола образуются бензол и этилен:



Помимо этого, у аренов протекают реакции конденсации, преимущественно с участием непредельных углеводородов, что постепенно приводит к образованию углеводородов с весьма большим числом бензольных колец и малым содержанием водорода, т. е. к образованию кокса.

Непредельные углеводороды, образующиеся при крекинге, могут в соответствующих условиях полимеризоваться или отщеплять мелкие молекулы более высокой непредельности:



Кроме того, они могут вступать в реакции алкилирования, изомеризации, циклизации как с друг другом, так и с другими углеводородами с образованием углеводородов изостроения, нафтенов и аренов. Повышение температуры снижает прочность углеводородов, причём термическая устойчивость алканов падает при переходе к высшим членам гомологического ряда. Следовательно, при нагревании в первую очередь происходит расщепление углеводородов с длинными цепями.

С повышением температуры место разрыва связи С-С сдвигается к краю цепи с образованием углеводородов с короткими цепями вплоть до метана. Однако и метан при температурах выше 820 °С начинает разлагаться на углерод и водород. Таким образом, повышение температуры увеличивает выход газообразных продуктов. Если сравнить скорости превращений отдельных групп углеводородов, то окажется следующая последовательность их разложения: алканы - циклоалканы - арены. Следовательно, повышение температуры способствует накоплению аренов в продуктах крекинга.

Повышение давления сдвигает равновесие реакций расщепления углеводородов, протекающих с увеличением объёма и образованием газообразных продуктов справа налево. В соответствии с этим, если стремятся увеличить выход жидких продуктов, то процесс проводят под повышенным давлением и, наоборот, если желательно получать больше газов, осуществляют крекинг при пониженном давлении.

Термический крекинг подразделяется на жидкофазный (переработка тяжёлых фракций и остатков от переработки нефти, а также лёгких фракций - лигроина, керосина, газойля при 460-560 °С и давлении 2-7 МПа) и парофазный (переработка гудрона, битума и крекинг-остатков при 550-600 °С и нормальном давлении).

Принципиально технология заключается в том, что сырьё нагревается в трубчатых печах до температуры, при которой крекинг углеводородов протекает с достаточной скоростью, а затем продукты крекинга разделяются ректификацией. В результате термического крекинга получают бензин, газы и крекинг-остаток.

Значение термического крекинга среди других химических методов переработки нефти и нефтепродуктов в настоящее время ниже, чем это было 20-25 лет назад. Тем не менее этот процесс до сих пор применяется для переработки тяжёлых нефтяных остатков. Так, например, при термическом крекинге мазута получают следующий средний выход продуктов (%): крекинг-бензина 30-35; крекинг-газов 10-15; крекинг-остатка 50-55.

Бензины термического крекинга обладают более высокой детонационной стойкостью, чем некоторые бензины прямой гонки, благодаря наличию в них ароматических и разветвлённых углеводородов. Октановое число таких бензинов около 70. Присутствие в крекинг-бензинах реакционно-способных непредельных углеводородов делает их менее стабильными, чем бензины прямой гонки.

Газы термического крекинга - смесь предельных и непредельных углеводородов: этана, этилена, пропана, пропилена, бутанов, бутиленов, пентанов и др. - служат сырьём для химических синтезов. Крекинг-остаток используется главным образом как котельное топливо.

В случае, если целевым продуктом термических процессов должен быть не бензин, а газы и жидкие ароматические углеводороды, используется *пиролиз*.

В отличие от термического крекинга при пиролизе расщепление углеводородов происходит в паровой фазе при атмосферном давлении и повышенной до 670-720 °С температуре. В результате глубокого распада и вторичных реакций синтеза из керосина или легкого газойля получают до 50 % газа, ароматические углеводороды и смолу. Газы пиролиза отличаются от газов крекинга повышенным содержанием этилена, пропилена, бутадиена. Из жидких продуктов пиролиза получают бензол, толуол, ксилол, зелёное масло (применяется в производстве сажи), нафталиновое масло, из которого выделяется нафталин, и пек-сырьё для получения кокса. Высоковязкие нефтяные остатки используют для переработки коксованием.

Коксование - процесс глубокого разложения нефтяных остатков без доступа воздуха при атмосферном давлении и температуре 450-500 °С. Коксованием мазута, битума, гудрона, смолы, крекинг-остатков и других отходов удаётся максимально увеличить выход светлых нефтепродуктов. При этом из высоковязких остатков наряду с беззольным нефтяным коксом, применяемым как топливо и сырьё для производства электродов, получают газ, автомобильный бензин, дизельное и котельное топливо. Однако образующийся при коксовании автомобильный бензин имеет

низкое качество и невысокие антидетонационные свойства. Для повышения октанового числа такого бензина его подвергают риформингу.

3.3.2. Каталитические процессы

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. Расщепление углеводородов происходит по той же схеме, что и при термическом крекинге.

Каталитический крекинг характеризуется помимо реакции расщепления реакциями изомеризации и перераспределения водорода (дегидрирование и гидрирование). Алканы крекируются с образованием более лёгких предельных и непредельных углеводородов. Алкены изомеризуются в углеводороды с разветвлённой цепью, а также замыкаются в цикл с последующим гидрированием, что приводит к образованию аренов. Циклоалканы в результате дегидрирования также превращаются в арены.

Арены с длинными боковыми цепями в условиях крекинга дезалкилируются (отщепляются боковые группы) с образованием бензола и непредельных углеводородов.

При конденсации аренов происходит коксообразование с отложением кокса на поверхности катализатора, что снижает его активность. Активность катализатора может быть восстановлена выжиганием кокса в присутствии воздуха при 550-600 °С.

Регенерация катализатора циклически чередуется с крекингом. В промышленности в зависимости от состояния катализатора различают каталитический крекинг со взвешенным (кипящим) слоем и с движущимся катализатором. Наибольшее распространение вследствие высокой интенсивности процесса и лёгкости регенерации катализатора получил крекинг с кипящим слоем катализатора.

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_1 до C_5 , 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.

Каталитический риформинг является своеобразным крекингом, но в отличие от каталитического крекинга проводится под давлением в среде водорода и в присутствии катализаторов другого типа.

Использование водорода и катализаторов позволяет не только затормозить отложение кокса на катализаторе, но и значительно снизить содержание серы в бензине при получении его из сернистых нефтяных фракций. Такой эффект достигается каталитическим отщеплением атомов серы и их последующим гидрированием, что позволяет связать серу до газообразного, легко одеваемого сероводорода.

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 500 °С. Обычно в качестве лёгких нефтяных фракций используются низкооктановые бензины прямой перегонки, либо бензинолигроиновая смесь.

В результате одновременно протекающих реакций расщепления молекул, гидрирования, изомеризации и образования ароматических соединений при платформинге можно получить в зависимости от давления высокооктановый бензин, либо ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол). Так, например, если платформинг проводится под давлением от 15 до 30 атм., то образуется высококачественный бензин с октановым числом 98. Такой бензин отличается малым содержанием серы и высокой устойчивостью при хранении и применении.

Независимо от условий процесса при каталитическом риформинге наряду с жидкими продуктами получается 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.

4. Переработка нефтяных газов

Газообразные углеводороды широко используются в качестве топлива и сырья для нефтехимического синтеза. В первом случае нет необходимости разделения углеводородов на индивидуальные компоненты. Их природные смеси могут быть непосредственно использованы как целевые продукты.

Во втором случае чаще всего требуются индивидуальные углеводороды или их узкие фракции.

Разделение смеси газов на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки технические фракции осуществляется следующими методами: компрессорным, абсорбционным, конденсационно-ректификационным при низких температурах, адсорбционным.

Компрессорный метод, основанный на повышении давления с последующим охлаждением, приводящим к конденсации высококипящих газов, в настоящее время применяется очень редко, в основном для подготовки газа к его транспортированию.

Абсорбционный метод состоит в промывке газа под давлением и охлаждении жидким абсорбентом. Насыщенный абсорбент поступает в десорбер, где происходит отгонка поглощённых газообразных углеводородов, которые затем охлаждают. Сконденсировавшиеся газы, в основном C_3 - C_4 , подвергают в дальнейшем ректификации.

Конденсационно-ректификационный метод (или способ низкотемпературной ректификации) состоит в использовании одновременно высокого давления и низкой температуры при сжижении и ректификации газов.

Адсорбционный метод основан на способности некоторых твёрдых веществ избирательно поглощать различные компоненты газа.

Завершающей стадией разделения газовых смесей является ректификация. Она применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты.

Разделение газовых смесей осуществляется на сложных газофракционных установках (ГФУ).

Некоторые газы, получаемые на этих установках, поступают на последующую переработку в процессах полимеризации, алкилирования и изомеризации.

Полимеризацией и алкилированием газов крекинга, пиролиза и других процессов переработки нефтяных фракций получают дополнительно различные сорта бензинов (полимер-бензин, алкил-бензин, пиробензол), либо его высококачественные компоненты.

Каталитической полимеризацией бутиленовой фракции с последующим гидрированием образовавшегося соединения синтезируют технический изооктан, а алкилированием бутанбутиленовой фракции - алкилат. Оба этих продукта являются высокооктановыми компонентами моторных топлив.

Некоторые индивидуальные углеводороды могут быть использованы для производства топлива без какой-либо химической переработки.

Так, например, пентан и нормальный бутан после выделения из газовой смеси закачиваются в бензин для повышения их октанового числа и испаряемости. Пропан, бутан и пропан-бутановая смесь в сжиженном

виде применяются как топливо для газобаллонных двигателей и для бытовых целей.

Со многих нефтеперерабатывающих, а также с газобензиновых заводов продукты (сжиженный газ, C_3 - и C_4 -фракции, газы нефтепереработки и попутный газ, парафин, ароматические углеводороды и др.) передаются для дальнейшей переработки на комбинаты нефтехимической промышленности. Эта отрасль химической промышленности осуществляет органический синтез на основе продуктов переработки нефти.

Там они разделяются специальными приёмами на индивидуальные углеводороды, которые затем перерабатываются физико-химическими или химическими методами в различные продукты.

Физико-химические методы переработки заключаются в воздействии на углеводороды в присутствии или отсутствии катализаторов высоких или низких температур, повышенных давлений и вакуума.

Химические методы основаны на действии кислот, щелочей, окислителей, галогенов, водорода и других реагентов, вызывающих протекание реакций нитрования, сульфирования, окисления, галоидирования, гидрирования, гидролиза, изомеризации, полимеризации и т. п. Эти приёмы переработки превращают углеводороды нефтяных газов в ценные химические продукты.

5. Очистка и стабилизация нефтепродуктов

Очистка нефтепродуктов является завершающей стадией в производстве моторных топлив и смазочных масел. Она необходима потому, что получаемые при перегонке и крекинге продукты содержат алкены, сернистые, кислородсодержащие и азотистые соединения, которые обуславливают нестабильность их свойств, способность давать нагар в цилиндрах двигателей, тёмный цвет, неприятный запах и т.п. Существуют химические и физико-химические методы очистки. К химическим методам относят очистку серной кислотой и обработку водородом - гидроочистка, к физико-химическим - адсорбционные и абсорбционные методы очистки.

Стабилизация нефтепродуктов

Очищенное жидкое топливо и смазочные масла в ряде случаев оказываются неустойчивыми при хранении. Причиной этого являются медленно протекающие реакции окисления непредельных и легко полимеризующихся углеводородов. Такие окислительные процессы сопровождаются образованием смолистых веществ и различных осадков, увеличивающих вредное действие нефтепродуктов на тару, трубопроводы и механизмы. Для замедления окислительных процессов нефтепродукты подвергают стабилизации, добавляя к ним антиокислители. Обычно в качестве антиокислителей используются фенолы и ароматические амины.

6. Продукты переработки нефти

Из продуктов переработки нефти и их дальнейшей химической переработки путём смешения (компаундирования) в необходимом соотношении изготавливаются многочисленные и разнообразные нефтепродукты, которые можно подразделить на следующие группы:

- 1) топлива (бензины, керосины, дизельные и котельные топлива);
- 2) смазочные масла;
- 3) парафины, церезины;
- 4) пластичные смазки;
- 5) битумы;
- 6) кокс;
- 7) сырьё для нефтехимического и основного органического синтеза;
- 8) прочие нефтепродукты разного назначения.

Нефтяные топлива подразделяются на моторные или светлые нефтепродукты, применяемые для сжигания в двигателях, и котельные - для сжигания в топках паровых котлов и в промышленных печах. Первые из них, в свою очередь, делятся на карбюраторные, дизельные топлива и топлива для реактивных авиационных двигателей.

Карбюраторным топливом для двигателей внутреннего сгорания является бензин. **Бензин** в настоящее время - важнейший нефтепродукт, так как служит топливом для двигателей, устанавливаемых на автомашинах и винтомоторных самолётах.

Авиационный бензин является более лёгким, плотность его 0,73-0,76 г/см³, т. кип. 40-180 °С; автомобильный - более тяжёлый, плотность его 0,74-0,77 г/см³, т. кип. 50-200 °С. Важнейшей характеристикой бензина как топлива является его стойкость к детонации.

Детонационная стойкость карбюраторного топлива характеризуется октановым числом и определяется на специальных установках путём сравнения образцов испытываемого топлива с набором эталонного топлива. В качестве эталонного топлива применяют смеси, составленные из изооктана, обладающего высокими антидетонационными свойствами, и нормального гептана, сильно детонирующего вещества. Детонационная стойкость изооктана принимается за 100, а н-гептана - за ноль. Октановое число топлива численно равно процентному содержанию изооктана в эталонной смеси, детонирующей одинаково с испытуемым образцом топлива. Наибольшей детонационной стойкостью обладают сильно разветвлённые алканы, а также арены, а наиболее низкой - нормальные алканы и циклоалканы с неразветвлёнными боковыми цепями. Алкены нормального строения имеют более высокие октановые числа, чем нормальные алканы с тем же числом атомов углерода. Октановое число бензина зависит, следовательно, от относительного содержания в нём углеводородов указанных классов и их строения. Бензин прямой перегонки

из нафтеновых нефтей имеет октановые числа 65-78, а из парафинистых нефтей - 40-60.

Стойкость бензина к детонации сильно повышается (на 10-20 октановых единиц) при растворении в нём небольших количеств антидетонатора. В качестве антидетонатора применяется тетраэтилсвинец (ТЭС) – $Pb(C_2H_5)_4$, весьма ядовитое вещество. ТЭС вводится обычно в виде смеси (этиловой жидкости) с бромистым этилом и α -хлорнафталином, которые способствуют удалению из двигателя образующихся окислов свинца, переводя их в летучие галогениды. В настоящее время тетраэтилсвинец находит всё меньшее применение, так как оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Для повышения октановых чисел сейчас используют более экологически безопасные добавки: метилтретбутиловый эфир, молибденовые композиции, алкилаты и т.д.

В качестве топлива для воздушно-реактивных двигателей применяют полученный перегонкой нефти дистиллят с т. кип. 150-250 °С (реактивное топливо ТС-1) или 150-280 °С (топливо Т-1).

В связи с всё возрастающим распространением дизельных двигателей в различных видах транспорта с каждым годом всё большее значение приобретает *дизельное топливо*. Для быстроходных (тракторных, тепловозных и автомобильных) дизелей применяется продукт перегонки парафинистой нефти - газойль или смесь его или солярового масла с керосином (т. кип. 200-350 °С).

Способность дизельного топлива давать воспламенение в цилиндре двигателя характеризуется цетановым числом. Цетановое число есть показатель воспламеняемости дизельного топлива, численно равный (в %) содержанию цетана (н-гексадекана) в такой его смеси с α -метилнафталином, которая по воспламеняемости в двигателе эквивалентна испытываемому топливу. Цетановое число цетана принято равным 100, а α -метилнафталина - нулю. Цетановое число зависит от химического состава топлива: наибольшее цетановое число у алканов, меньшее у циклоалканов, самое низкое - у аренов. Чем выше цетановое число, тем лучше качество дизельного топлива.

Котельные топлива готовят смешиванием остаточных продуктов прямой перегонки (мазута, полугудрона и гудрона) с остаточными продуктами термических и некоторых каталитических процессов.

К *газообразным нефтяным топливам* относятся попутные газы и газы, получаемые при переработке нефти и нефтепродуктов.

Вторая группа нефтепродуктов - *смазочные (минеральные) масла*; назначение их - образовывать слой смазки между соприкасающимися частями машин, станков и двигателей. Таким путём трение между частями механизмов заменяется внутренним трением в смазке. Поэтому важнейшей характеристикой смазочных масел наряду с температурой вспышки и застывания является их вязкость.

Смазочные масла разделяют по областям их применения: индустриальные - веретённое, машинное и др.; для двигателей внутреннего

сгорания - автотракторные (автолы), авиационные масла и др.; трансмиссионные; турбинные; компрессорные; для паровых машин; масла специального назначения. Смазочные масла изготавливают смешением очищенных остаточных и дистиллятных масел.

Для современных механизмов и двигателей применяют смазочные масла только с присадками - веществами, улучшающими их эксплуатационные качества.

Из смазочных масел, полученных из парафинистых нефтей, во избежание их застывания при низких температурах вследствие выделения твёрдых высших алканов (парафина) производится их удаление - депарафинизация. Масло растворяют чаще всего в смеси метилэтилкетона, бензола и толуола, охлаждают до -20 или -40 °С и отфильтровывают **твёрдый парафин**, после чего отгоняют из масла смесь растворителей. Для депарафинизации дизельного топлива используют также способность мочевины образовывать труднорастворимые комплексные соединения с высшими n-алканами, которые отделяют и разлагают нагреванием до $60-75$ °С на мочевину и **жидкий парафин**.

После очистки **твёрдый парафин** применяется как изолятор в электротехнике, для пропитывания спичек и кож, для изготовления свечей. Окислением кислорода воздуха превращают его в синтетические жирные кислоты, используемые в мыловарении. Сплавлением со смазочным маслом получают вазелин, применяемый в медицине и парфюмерии.

Жидкий парафин после растворения в бензине очищают обработкой противотоком движущимся твёрдым адсорбентом от примеси ароматических углеводородов и затем отгоняют растворитель. Его используют для получения высших жирных спиртов.

Некоторые виды микроорганизмов способны усваивать парафин в присутствии раствора солей, содержащих азот, фосфор и калий и синтезировать на их основе белок. Центрифугированием отделяют массу микроорганизмов и применяют её в качестве добавки к корму животных - белково-витаминного концентрата; он богат различными витаминами, а белок содержит много незаменимых аминокислот.

Диспергированием в смазочных маслах загустителей (Са, Na или Al-мыл) получают мазеобразные продукты - **консистентные смазки** (солидол, консталин и др.), применяемые для смазки частей механизмов, работающих при повышенных температурах и давлении, и для предохранения металлических предметов от коррозии.

Нефтяные битумы получают окислением гудронов смолистых нефтей, а также смешением с асфальтами. Битумы представляют собой твёрдые или жидкие водонерастворимые материалы.

Коксованием остаточных продуктов нефтепереработки в специальных кубах или печах получают **нефтяной кокс**. Кокс представляет собой пористую твёрдую массу от серого до чёрного цвета. Он употребляется как твёрдое топливо, а также при изготовлении

электродов для электрических печей, различных изделий для электропромышленности и для производства искусственных графитов.

Кроме того, из продуктов переработки нефти получают:

- 1) осветительный керосин;
- 2) растворители. В качестве растворителей используют бензин (фр. 45-170 °С), петролейный эфир (фр. 40-70 °С и 70-100 °С), уайт-спирит (фр. 165-200 °С). Обычно растворители получают из нефтяных попутных газов на газофракционирующих установках, установках первичной перегонки нефти и при каталитическом риформинге;
- 3) смазочно-охлаждающие жидкости;
- 4) нефтяные кислоты и их соли;
- 5) деэмульгаторы нефтяных эмульсий.

7. Продукты нефтехимического синтеза

Переработкой нефтегазового сырья для получения целевых продуктов или сырья для других химических производств занимается нефтехимическая промышленность. Уже в настоящее время 25 % мировой химической продукции выпускается на основе нефти и углеводородных газов.

На нефтехимические цели в 1975 г. было израсходовано в мире 105-110 млн. т нефти. Это составляло около 4 % общего потребления нефти за год, которое в промышленно развитых странах достигает 5-10 %. В 1990 году использование нефти для химических синтезов достигло 10-12%, а в 2000 году – 15% всех запасов нефти и природного газа.

В промышленности нефтехимического синтеза используют в больших масштабах следующие наиболее важные углеводороды: 1) предельные (метан, этан, пропан, бутан, пентан и др.); 2) непредельные (этилен, пропилен, бутилен, дивинил, ацетилен и др.); 3) ароматические (бензол, толуол, ксилолы); 4) газовая смесь окиси углерода с водородом.

На основе этих соединений получают мономеры для полимеров и пластмасс, синтетических каучуков, синтетические моющие средства и поверхностно-активные вещества, синтетические горючие смазочные масла, растворители, ядохимикаты, хладоагенты, антифризы, многочисленные индивидуальные органические вещества для промышленности основного органического синтеза: спирты, кислоты, альдегиды, кетоны, эфиры, гликоли, глицерин, нитросоединения, вырабатываемые для других отраслей химической промышленности: анилинокрасочной, лакокрасочной, фармацевтической, витаминной, резинотехнической, сельскохозяйственной и др.

СОДЕРЖАНИЕ

	Предисловие	3
1.	Общая характеристика нефти и газа	3
1.1.	Добыча нефти и газа	4
1.2.	Происхождение нефти и газа	6
1.3.	Основные физико-химические свойства нефтей	8
1.3.1.	Физические свойства нефтей и нефтепродуктов	9
1.3.2.	Элементарный и изотопный состав нефтей и природных газов	11
1.3.3.	Групповой химический состав нефтей	13
1.3.4.	Фракционный состав нефтей	13
1.4.	Классификация нефтей	14
1.4.1.	Химическая классификация	14
1.4.2.	Технологическая классификация	15
2.	Химический состав нефтей	16
2.1.	Углеводороды нефти и нефтепродуктов	16
2.2.	Алканы	17
2.2.1.	Строение, изомерия, структурные формулы	17
2.2.2.	Номенклатура	19
2.2.3.	Физические свойства	22
2.2.4.	Химические свойства и переработка	23
2.2.5.	Алканы нефти	29
2.3.	Циклоалканы	34
2.3.1.	Номенклатура и изомерия	34
2.3.2.	Физические свойства	37
2.3.3.	Химические свойства и переработка	37
2.3.4.	Циклоалканы нефти, влияние на свойства нефтепродуктов	39
2.4.	Арены и углеводороды смешанного строения	41
2.4.1.	Номенклатура и изомерия	44
2.4.2.	Физические свойства	46
2.4.3.	Химические свойства и использование	48
2.4.4.	Углеводороды смешанного строения	52
2.4.5.	Арены нефти, влияние на свойства нефтепродуктов, применение	53
2.5.	Непредельные углеводороды	54
2.5.1.	Алкены и циклоалкены	54
2.5.1.1.	Номенклатура	54

2.5.1.2.	Физические свойства	55
2.5.1.3.	Химические свойства и использование	56
2.5.2.	Алкины	60
2.5.2.1.	Номенклатура	60
2.5.2.2.	Физические свойства	60
2.5.2.3.	Химические свойства	61
2.5.3.	Непредельные углеводороды нефти и нефтепродуктов, влияние на качество топлив, применение	62
2.6.	Гетероатомные соединения и минеральные компоненты нефти	63
2.6.1.	Кислородные соединения	64
2.6.1.1.	Кислоты	64
2.6.1.2.	Фенолы	68
2.6.1.3.	Кетоны и эфиры	69
2.6.2.	Сернистые соединения	70
2.6.2.1.	Тиолы	71
2.6.2.2.	Сульфиды	73
2.6.2.3.	Дисульфиды	73
2.6.2.4.	Сернистые соединения в нефти	75
2.6.3.	Азотистые соединения	78
2.6.3.1.	Амины	78
2.6.3.2.	Амиды кислот	82
2.6.3.3.	Происхождение азотистых соединений нефтей. Влияние на свойства нефтепродуктов и применение	83
2.6.4.	Смолисто-асфальтовые вещества	84
2.6.5.	Минеральные компоненты	88
3.	Переработка нефти	89
3.1.	Подготовка нефти к переработке	89
3.2.	Первичная перегонка нефти	92
3.3.	Химические процессы переработки нефти	96
3.3.1.	Термический крекинг, пиролиз и коксование	96
3.3.2.	Каталитические процессы	99
4.	Переработка нефтяных газов	101
5.	Очистка и стабилизация нефтепродуктов	103
6.	Продукты переработки нефти	103
7.	Продукты нефтехимического синтеза	107