

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К. И. Сатпаева

Н. Г. Дарибаева, Г. А. Толеген

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Рекомендовано Научно-методическим советом
университета в качестве учебного пособия

Алматы 2017

УДК 665.6 (075)

ББК 35.514 я73

Д 20

Рецензенты:

Муратова С. К. – канд. техн. наук, асс. проф. КОУ

Дарибаев Ж. Е. – д-р техн. наук, проф. каф. «БЖиЗОС»
ИСиА имени Т. Басенова.

Кожобекова Н. Н. – канд. хим. наук, м.н.с. АО «Институт
Химических Наук»

Печатается по плану издания Министерства образования и
науки Республики Казахстан на 2017 г.

Дарибаева Н. Г.

Д 20 Химия нефти и газа: Учеб. пособие. / *Н. Г. Дарибаева,
Г. А. Толеген.* – Алматы: КазННТУ имени К. И. Сатпаева,
2017. – 136 с. Ил. 11. Табл. 3. Библиогр. – 13 назв.
ISBN 978-601-323-071-9

Данное учебное пособие предназначено для самостоятельной работы студентов, обучающихся по специальности 5В070800 «Нефтегазовое дело» при изучении дисциплины «Химия нефти и газа» с целью формирования знаний о составе и свойствах нефтяных систем различного происхождения и возможностях их дальнейшей переработки. Представленный материал охватывает вопросы строения и различия физико-химических свойств индивидуальных углеводородов как основных компонентов нефтей, природных газов, их фракционный, компонентный и элементный состав, а также химические основы процессов переработки нефти и газа.

ISBN 978-601-323-071-9

© Дарибаева Н. Г., Толеген Г. А., 2017 г.

© КазННТУ им. К. И. Сатпаева, 2017 г.

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяная и газовая отрасли промышленности занимают одно из ведущих мест в экономике Республики Казахстан, в значительной мере способствуя развитию прогресса и росту благосостояния общества. Добыча нефти и газа являются наиболее интенсивно развивающейся отраслью в экономике Казахстана. Из общего количества современного мирового потребления топливно-энергетических ресурсов более 30 % приходится на долю нефти.

Нефть казахстанских месторождений отличается высокой вязкостью, повышенным содержанием парафина и асфальтено-смолистых веществ. Химический состав нефти и ее физические свойства тесно связаны с методами ее добычи и транспортировки. Концентрирование парафинов, асфальтенов и смол приводит к увеличению плотности и вязкости нефти, изменяет ее коллоидную структуру и реологические характеристики, нефть становится трудноизвлекаемой.

В условиях интенсификации процессов освоения нефтегазовых месторождений вопросы повышения эффективности работы скважин и подготовки нефти становятся все более необходимой задачей, требующей неотлагательных решений.

Нефть и газ – важное промышленное сырье, поэтому неизбежно встают вопросы их переработки, часто очень глубокой. Поэтому при рассмотрении свойств нефти неизбежно привлечение данных, касающихся как переработки нефти, так и вопросов аналитической химии нефти. Многие аналитические методы опираются на реакции, ведущие к познанию нефти как сложной смеси различных углеводородов, характеризующих нефть в целом.

Задачей изучения химии нефти и газа является не только перечисление свойств различных нефтей и газов, но и раскрытие тех закономерностей, которые связывают отдельные свойства между собой. У нефти нет "случайных" свойств: все они тесно связаны между собой, так как нефть в природе постоянно меняется, как и всякие другие природные объекты, и каждый проведенный анализ нефти в действительности соответствует лишь какому-то определенному этапу превращения нефти.

1. НЕФТЬ, ГАЗ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Наиболее важными природными источниками углеводородов являются нефть и горючие газы.

Нефтью называется природная смесь углеводородов различных классов с различными сернистыми, азотистыми и кислородными соединениями. По внешнему виду нефть представляет собой маслянистую жидкость, чаще всего бурого цвета, хотя встречаются нефти, имеющие более светлые оттенки коричневого цвета. Вязкость нефти различна и зависит от ее состава. Представляя собой смесь органических веществ, нефть способна гореть, выделяя при этом до 50 000 джоулей на килограмм. Нефть практически не содержит химически активных веществ типа кетонов, спиртов и подобных соединений, хотя в некоторых случаях имеет кислотный характер вследствие некоторого содержания кислот. Все химические свойства нефти показывают, что нефть никогда не подвергалась действию высоких температур и поэтому для нее нехарактерны обычные компоненты, свойственные различным продуктам перегонки углей, торфа и других естественных горючих материалов.

Нефть часто сопровождается в природе различными окаменелостями, позволяющими определить геологический возраст нефти в ее современном залегании. Обыкновенно нефть сопровождается газом и водой, представляющей собой раствор галоидных и углекислых растворимых солей, иногда в воде содержатся сероводород и растворимые сульфиды.

Главная составная часть природных газов – метан (до 98 %). Попутные газы, кроме метана (до 70 %), содержат этан, пропан, бутан и пары низкокипящих жидких углеводородов, при этом процентное содержание компонентов зависит от месторождения.

Нефти представляют собой очень сложную смесь органических соединений. В связи с этим исследование природы нефти, ее свойств, состава и строение ее компонентов очень важно. Пополнение знаний по всем перечисленным вопросам дает возможность:

- выбрать наиболее рациональный путь использования нефти каждого отдельного месторождения;

- наметить наиболее экологически безвредные пути добычи, транспортировки и переработки нефти;
- рассчитать наиболее экономически выгодные способы переработки, транспортировки и добычи нефти;
- выбрать наиболее удобные и выгодные способы борьбы с негативными явлениями, возникающими при разработке нефтяных месторождений, при транспорте и переработке нефти [1].

Высокий уровень знаний химического состава, строения и основных закономерностей распределения органических соединений в нефтях – это ключ к познанию вопросов образования нефтей в природе, что, в свою очередь, позволяет сознательно подходить к проблеме разведки нефтяных месторождений.

1.1. Основные физико - химические свойства и характеристики нефтей и газов

Нефти – это маслянистые жидкости, чаще всего темные, практически не растворимые в воде. Нефть и нефтепродукты флуоресцируют на свету, плохо проводят электричество.

Плотность. В практике нефтепереработки принято иметь дело с величинами относительной плотности. Это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4 °С, взятой в том же объеме. В отличие от плотности, относительным удельным весом называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4 °С в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, т. к. вес вещества пропорционален его массе. В ряде стран, в т. ч. в России, принято определять плотность ρ и удельный вес d при 20 °С. Так как зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер, то, зная плотность при температуре ρ_4^t , можно найти ρ_4^{20} по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + Y(t - 20), \quad (1)$$

где γ – температурная поправка к плотности на 1 град находится по таблицам или может быть рассчитана по формуле:

$$\gamma = (18,310 - 13,233\rho_4^{20}) \times 10^{-4}. \quad (2)$$

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 0,80 до 0,90.

Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, фракционный состав нефти и количество смолистых веществ в ней. В большинстве случаев, чем больше геологический возраст и соответственно больше глубина залегания пласта, тем меньшую плотность имеет нефть.

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов. Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо для всевозможных расчетов, связанных с выражением их количества в весовых единицах. Для некоторых нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества.

Молекулярная масса нефтей и нефтепродуктов – это усредненная величина, поскольку нефти – сложные смеси органических соединений различного строения и молекулярной массы. Молекулярная масса изменяется в широких пределах, но для большинства нефтей она колеблется в пределах 220–300. Она возрастает, так же как и плотность для нефтяных фракций с повышением температуры кипения.

По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярный вес их (M_{cp}) плавно увеличивается от 90 (для фракций 50–100 °С) до 480 (для фракции 550–600 °С). Для упрощенных расчетов можно пользоваться формулой Войнова:

$$M_{cp} = 60 + 0,3 \times t_{cp} + 0,001 \times t_{cp}^2 \quad (3)$$

где t_{cp} – средняя температура кипения, определяемая по данным стандартной разгонки.

Молекулярные веса отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности. Поэтому для смесей нефтепродуктов можно рассчитать средний молекулярный вес, зная молекулярный вес отдельных компонентов и их содержание в смеси.

Молекулярный вес важен при изучении состава отдельных, лучше всего достаточно узких фракций, например, отобранных через 50°. Величина молекулярного веса лежит в основе современных методов группового анализа нефтяных фракций.

Для одноименных по температуре кипения фракций различных нефтей, обычно содержащих углеводороды всех классов, молекулярные веса различаются мало, зато прочие свойства могут изменяться очень сильно. Масляные фракции нефти отбираются не по температуре кипения, а по удельному весу или вязкости, и одинаковые в этом отношении фракции могут сильно различаться по молекулярному весу [1, 4, 9].

Вязкость является важнейшей характеристикой нефтей, которая используется при подсчете запасов нефти, проектировании и разработке нефтяных месторождений, выборе способа транспорта и схемы переработки нефти.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее пологой вязкостно-температурной кривой обладают алифатические углеводороды, а наибольшей – ароматические углеводороды (особенно ди- и полициклические).

Многие нефти, а также некоторые масла при охлаждении до определенной температуры, образуют коллоидные системы в результате кристаллизации или коагуляции части входящих в них компонентов. В этом случае течение жидкости перестает быть пропорциональным приложенной нагрузке (не подчиняется закону Ньютона) из-за появившихся внутри жидкости структурных образований. Чаще всего это асфальтены, парафины, церезины и некоторые другие. Вязкость таких систем носит название структурной.

Для разрушения возникших структур требуется определенное усилие, которое называется пределом упругости. После разрушения структур жидкость приобретает свойства ньютоновских жидкостей.

Вязкость нефтепродуктов имеет большое практическое значение. От вязкости масла зависит ряд эксплуатационных свойств: износ трущихся деталей, отвод тепла от них и расход масла. С повышением температуры вязкость уменьшается и сильно возрастает при ее понижении. Эти изменения численно характеризуются индексом вязкости, представляющим собой температурный коэффициент вязкости. По индексу вязкости оценивают пригодность масел для данных условий работы механизмов. Для определения индекса вязкости сопоставляют вязкость масла при различных температурах, обычно при 50 и 100 °С. Чем меньше вязкость зависит от температуры, тем выше индекс. Различают три вида вязкости: динамическую, кинематическую и относительную.

Динамическую, или абсолютную, вязкость определяют как силу в динах, которая необходима для взаимного перемещения со скоростью 1 см/с двух слоев жидкости с поверхностью 1 см², находящихся на расстоянии 1 см друг от друга. Единица динамической вязкости в системе СГС называется *пуазом (Пз)*. Размерность пуаза – г/см×с; 0,01 Пз называется *сантипуазом*. В Международной системе (СИ) единица динамической вязкости – *ньютон-секунда на квадратный метр* – равна динамической вязкости такой жидкости, в которой при изменении скорости движения жидкости 1 м/с на расстоянии 1 м касательное напряжение равно силе в 1 ньютон на квадратный метр н-с/м². Эта единица в 10 раз больше пуаза. Динамическую вязкость определяют при помощи вискозиметра Уббеллоде-Голде или по времени истечения жидкости через капиллярные трубки и рассчитывают по формуле:

$$\eta = \pi P r^4 \tau / 8 \nu L, \quad (4)$$

где η – динамическая вязкость; P – давление, при котором происходило истечение жидкости; τ – время истечения жидкостей в объеме ν ; L – длина капилляра; r – радиус капилляра.

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

Кинематической вязкостью ν_t называют отношение динамической вязкости η_t при данной температуре к плотности ρ_t при той же температуре:

$$\nu_t = \eta_t / \rho_t \quad (5)$$

Единицу кинематической вязкости называют *стоксом* (St), 1 Ст = 100 сСт (сантистокс). Размерность кинематической вязкости выражается в см²/с. Практической единицей измерения кинематической вязкости является сантистокс. Единица кинематической вязкости в СИ имеет размерность м²/с. Она равна кинематической вязкости такой жидкости, динамическая вязкость которой составляет 1 н×с/м², а плотность 1 кг/м³. Эта единица в 10⁴ раз больше стока.

Относительная (условная) вязкость μ не представляет собой физической характеристики нефтепродукта, т. к. она зависит от способа определения, конструкции прибора и других условий, но удобна как сравнительная величина. В расчетах, в технических нормах, при арбитражных и контрольных испытаниях используют только абсолютную (кинематическую и динамическую) вязкость. В нефтяной практике относительной вязкостью называют отношение вязкости данного нефтепродукта к вязкости воды при 0 °С:

$$\mu = \dot{\eta} / \dot{\eta}_{H_2O;0^\circ C} = \dot{\eta} / 1,789 \quad (6)$$

где 1,789 – вязкость воды при 0 °С.

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема исследуемого продукта ко времени истечения такого же объема стандартной жидкости при определенно установленной температуре. В качестве стандартной жидкости используют дистиллированную воду при температуре + 20 °С. Условную вязкость выражают условными единицами, градусами или секундами. В различных странах, в зависимости от выбора стандартной аппаратуры для определения условной вязкости, приняты различные единицы условной вязкости. Чаще всего условная вязкость выражается градусами Энглера.

Число градусов Энглера называют отношение времени истечения из вискозиметра Энглера 200 мл испытуемого продукта при данной температуре ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С. Ее обозначают знаком ВУ или Е. Для пересчета кинематической вязкости в условную и обратно используют специальные таблицы или эмпирические формулы, например:

$$\nu = 7,24 E_t - 6,25 / E_t, \quad (7)$$

а для высоких значений вязкости $\nu = 7,41 E_t$ (сСм) и $E_t = 0,135 \times \nu_t$

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазатов) [10–11].

Температура вспышки – это минимальная температура, при которой пары нефтепродукта (или нефти) образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в нее внешнего источника воспламенения (пламени, искры). Для большинства нефтей температура вспышки ниже 0 °С. Она зависит от фракционного состава нефти или нефтепродукта.

Температура застывания – это температура, при которой нефть или нефтепродукты в стандартных условиях теряют подвижность. Температура застывания нефти и нефтепродуктов зависит от их химического состава. Она изменяется от –62 до +35 °С. Малопарафиновые нефти имеют низкие температуры застывания, а высокопарафиновые – высокие температуры застывания.

Кристаллизация парафина сопровождается помутнением нефти или нефтепродукта. Появление мелких кристаллов в массе нефтепродукта считается моментом помутнения. Температура, зафиксированная при этом, называется *температурой помутнения*. Ее определяют визуально, сравнивая охлаждаемый нефтепродукт с эталоном.

Элементный состав нефтей. Его знание важно для правильного выбора метода переработки нефти, для составления материальных балансов некоторых процессов. Так, наличие в нефти сернистых и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок для очистки от этих соединений.

Основными элементами в составе нефтей являются углерод (83–87 %) и водород (12–14 %). Соотношением углерода и водорода определяются физические свойства нефтей. Горючие ископаемые – газ, нефть и уголь – отличаются друг от друга соотношением углерода и водорода. Уголь наиболее обеднен водородом, этим объясняется его твердое состояние. Кроме того, в нефтях найдены и другие элементы, такие как сера, кислород, азот. Содержание серы колеблется от сотых долей до 8 %, может быть и больше. Количество азота изменяется в пределах от тысячных долей процента до 1,5 %, а кислорода – от десятых долей до 3,6 %. В нефтях обнаружены в незначительных количествах многие элементы, такие как Fe, Ca, K, Mg, Ni, Mn, V, Ti и др.

Фракционный состав нефтей определяют путем перегонки, т. е. разделением на фракции по температурам кипения. При исследовании новых нефтей фракционный состав определяют перегонкой нефти в специальных аппаратах. От начала кипения до 300 °С отбирают десятиградусные фракции, а затем пятидесятиградусные фракции до фракций с окончанием кипения 475–550 °С. Или же отмечают температуру начала кипения, температуры, при которых отгоняется 10, 50, 95 и 97,5 объемн. %, а также остаток и потери.

В условиях промышленной перегонки нефти отбирают фракции со следующими пределами выкипания:

- бензин н.к. 180–200 °С;
- лигроин 160–200 °С;
- керосин 200–270 °С;
- газойль 270–350 °С;
- мазут >350 °С.

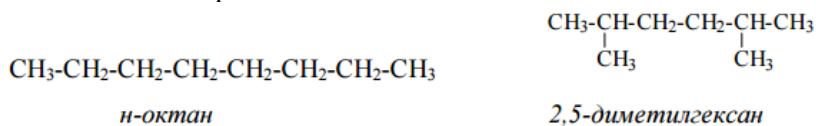
Мазут перегоняют под вакуумом, при этом отбирают масляные фракции.

Остаток после разгонки мазута (выше 500 °С) называется гудрон или полугудрон. Нефти различных месторождений значительно отличаются друг от друга по фракционному составу, и, следовательно, по потенциальному содержанию бензиновых, керосиновых, газойлевых и масляных фракций. Большинство перерабатываемых в промышленности нефтей содержит от 30 до 50 % светлых нефтепродуктов, т. е. фракций, перегоняющихся до 300–350 °С. Легкие нефти, не содержащие тяжелых фракций, встречаются достаточно редко, в основном это газоконденсаты. Найдены также и тяжелые нефти, не содержащие светлых фракций и богатые смолистыми веществами [4–5].

Химический состав нефтей. Поскольку главные элементы в составе нефтей углерод и водород, можно сделать вывод, что основными компонентами в нефтях являются углеводороды. Их содержание в различных нефтях составляет в среднем от 30 до 70 %, а в газоконденсатах может быть до 100 %.

В нефтях, в основном, содержатся компоненты трех рядов углеводородов: алканов, циклоалканов (нафтенов) и аренов. Недавно в некоторых нефтях Восточной Сибири и Татарии были найдены непредельные углеводороды. В состав нефти входят также гетероатомные органические соединения: кислород-, серо- и азотсодержащие соединения, а также смолисто-асфальтеновые вещества.

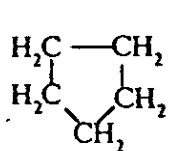
Алканы содержатся в различных нефтях в количестве от 20 до 70 % и представлены структурами нормального и разветвленного строения:



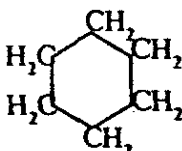
Для большинства нефтей характерно преобладание алканов нормального строения.

В бензиновые фракции попадают алканы, имеющие в молекуле от 5 до 10 атомов углерода (C₅–C₁₀). Во фракциях нефти, выкипающих выше 300 °С, в значительных количествах могут содержаться твердые алканы (парафины) (C₁₇ и выше).

Циклоалканы (нафтеновые углеводороды, нафтенy) в различных нефтях содержатся в количестве от 40 до 70 %. Эти углеводороды в основном представлены циклопентановыми и циклогексановыми структурами:

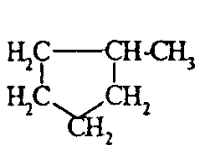


циклопентан

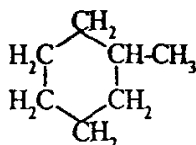


циклогексан

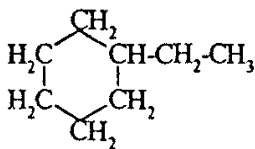
В бензиновые фракции попадают циклоалканы, имеющие в молекуле от 5 до 10 атомов углерода ($C_5 - C_{10}$), т. е. циклопентан, циклогексан и их гомологи, например:



метилциклопентан

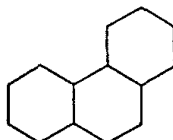
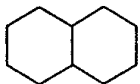
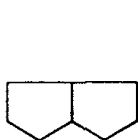


метилциклогексан



этилциклогексан

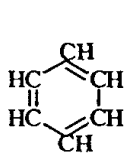
Во фракциях 200–350 °С (керосино-газойлевых) значительную долю составляют бициклические и трициклические углеводороды:



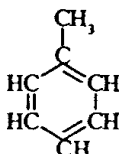
В более высококипящих фракциях могут содержаться углеводороды, имеющие в молекуле 4 и 5 колец.

Ароматические углеводороды (арены) содержатся в различных нефтях в количестве от 5 до 35 %.

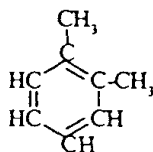
В бензиновую фракцию попадают ароматические углеводороды, имеющие от 6 до 9 углеродных атомов в молекуле (бензол и его гомологи). Например:



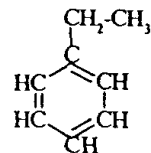
бензол



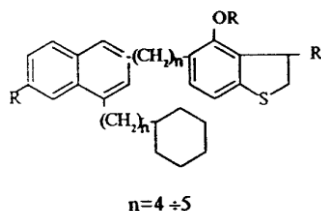
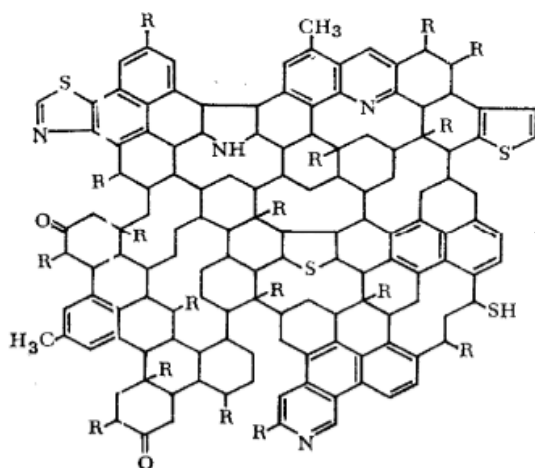
толуол



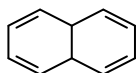
1,2-диметилбензол



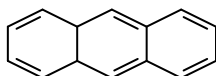
этилбензол



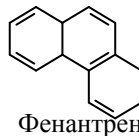
В керосино-газойлевых фракциях значительную долю составляют би- и трициклические структуры:



Нафталин

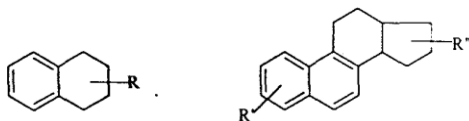


Антрацен



Фенантрен

Во фракциях, выкипающих выше 350 °С, значительную долю составляют углеводороды смешанного строения. Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат ароматические кольца, нафтеновые кольца и парафиновые цепи, например [1–2]:

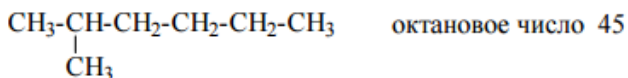


1.2. Условные единицы измерения детонационной стойкости нефтепродуктов

Химический состав нефтепродуктов в значительной степени оказывает влияние на их свойства. Например, одним из основных показателей качества бензинов, применяемых как топлива для двигателей внутреннего сгорания, является их антидетонационная стойкость (способность сгорать в камере двигателя без детонации). Детонационная стойкость топлива оценивается в октановых числах. Значения октановых чисел бензинов зависят от того, какие углеводороды преобладают в этих бензинах.

Октановым числом называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объему) содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с нормальным гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому топливу при стандартных условиях испытания.

Парафиновые углеводороды нормального строения (неразветвленные) имеют низкие октановые числа (О.Ч.), т. е. низкую устойчивость против детонации (например, О.Ч. н-гептана равно 0). Разветвленные парафиновые углеводороды имеют более высокие октановые числа, причем с увеличением степени разветвления октановые числа парафиновых углеводородов повышаются, например:



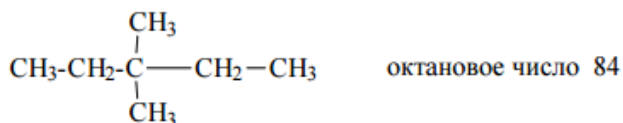
октановое число 45

2-метилгексан



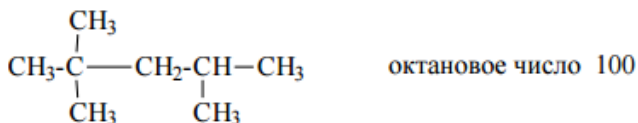
октановое число 106

2,2,3-триметилбутан



октановое число 84

3,3-диметилпентан



октановое число 100

2,2,4-триметилпентан
(изооктан)

Следовательно, разветвленные алканы желательны для бензинов. Нафтеновые углеводороды имеют октановые числа выше, чем соответствующие алканы, например:



о.ч. 87



о.ч. 77

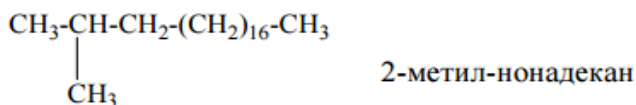
Они также являются желательными компонентами для бензинов. Ароматические углеводороды имеют высокие октановые числа; так, октановое число бензола – 108, толуола – 104, изопропилбензола – 99,3. Однако на их содержание в автомобильных бензинах накладываются ограничения, поскольку они гигроскопичны (поглощают влагу из воздуха),

увеличивают нагарообразование двигателя и повышают температуру сгорания топлива в двигателе, что приводит к росту теплонапряженности двигателя.

Керосино-газойлевые фракции используются в качестве дизельных топлив, для которых основным показателем качества является температура самовоспламенения. Способность к самовоспламенению дизельных топлив оценивается в *цетановых числах*. По аналогии с октановым *цетановым числом* называется процентное содержание (по объему) цетана (гексадекана) в смеси с α -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытываемому топливу при сравнении топлив в стандартных условиях испытания.

Наиболее высокие цетановые числа имеют нормальные алканы с длинной цепочкой, например, нормальный цетан $C_{16}H_{34}$ имеет цетановое число 100. С другой стороны, у α -метилнафталина цетановое число равно 0.

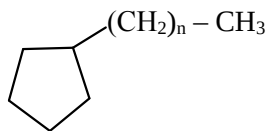
Следовательно, чем больше содержание нормальных алканов в дизельном топливе, тем выше цетановое число данного топлива. Однако в дизельное топливо попадают алканы с числом атомов углерода C_{11} – C_{20} . Такие нормальные алканы имеют высокие температуры застывания. Например: $-9,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($n\text{-}C_{12}H_{26}$); $-5,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($n\text{-}C_{13}H_{28}$); $+18,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($n\text{-}C_{16}H_{34}$); $+36,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($n\text{-}C_{20}H_{42}$). Поэтому дизельное топливо с высоким содержанием нормальных алканов не может работать в зимних условиях. Для дизельных топлив наиболее желательны монометилразветвленные алканы. Например:



Он имеет $T_{пл} = +18,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Его температура застывания в два раза ниже, чем у $n\text{-}C_{20}H_{42}$.

Слаборазветвленные алканы имеют более низкие температуры застывания по сравнению с нормальными алканами с тем же числом углеродных атомов, в то время как их цетановые числа близки к цетановым числам n -алканов.

Нафтеновые углеводороды имеют значительно более низкие цетановые числа, чем нормальные алканы. Из нафтеновых углеводородов для дизельных топлив лучше нафтеновые углеводороды с одним кольцом в молекуле и длинной неразветвленной боковой цепочкой:



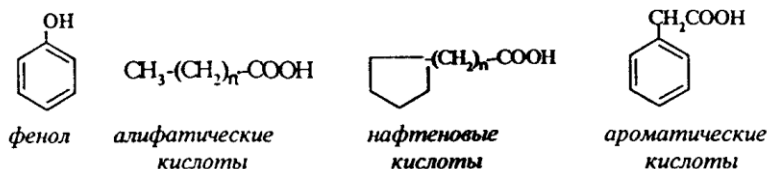
Наиболее низкие цетановые числа имеют ароматические углеводороды.

Одним из требований к нефтяным маслам является их способность иметь определенный минимум вязкости при высоких температурах и достаточную подвижность при температурах запуска двигателя. Это свойство масла определяется его вязкостными характеристиками. Полнее всего вязкостные свойства масла характеризуются кривой зависимости вязкости от температуры. Для масел наиболее желательны нафтеновые и ароматические структуры с наименьшим количеством колец и длинными боковыми цепями. Такие структуры улучшают вязкостно-температурные характеристики масел, и повышают их стабильность к окислению. Полициклические ароматические углеводороды и углеводороды смешанного строения с короткими боковыми цепями ухудшают вязкостные свойства масел, и понижают стабильность их к окислению. Твердые алканы также нежелательны в маслах, т. к. они кристаллизуются из масла, снижая его подвижность при низких температурах [5, 9].

Гетероатомные соединения. Помимо углеводородов, в нефтях содержатся также органические соединения, в молекулах которых, кроме углерода и водорода, могут содержаться сера, кислород или азот.

Кислородсодержащие соединения в нефтях представлены, в основном, фенолами и кислотами. Содержание кислот

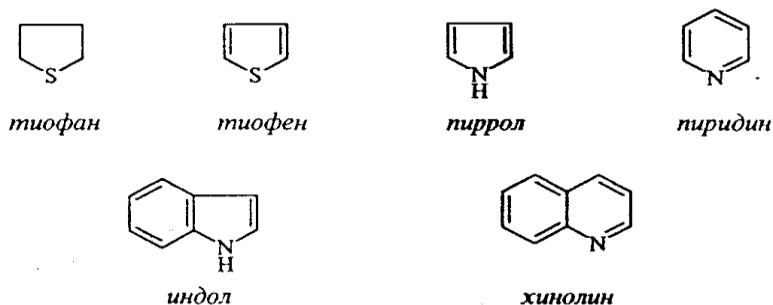
в различных нефтях колеблется от десятых долей до 3 %. Кислоты в нефтях могут быть алифатические, нафеновые и ароматические:



Наибольшая доля в составе кислот приходится на нафеновые кислоты.

Более 60 % добываемых в настоящее время нефтей – это сернистые и высокосернистые нефти, т. е. с содержанием общей серы более 1 %. Сернистые соединения в нефтях – это меркаптаны (RSH), сульфиды (R-S-R), дисульфиды (R-S-S-R), циклические сернистые соединения (тиофаны и тиофены). Кроме того, в нефтях содержатся и неорганические сернистые соединения (элементарная сера S и сероводород H₂S).

Азотистые соединения нефти – это пиридин, хинолин, составляющие группу азотистых оснований, а также пиррол, индол, которые условно относят к нейтральным азотистым соединениям:



Смолисто-асфальтеновые вещества. Содержание их в нефтях колеблется от нескольких процентов до 10–20 % и выше (в случае смолистых нефтей). Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой полициклические системы с числом колец в молекуле 4–6 и более. В составе этой полициклической системы содержатся нафтеновые и ароматические кольца, а также гетероциклические системы с атомами O, S и N в кольцах, структуры типа представленных выше и более конденсированные системы [1–3].

1.3. Классификация нефтей

В настоящее время в мире разрабатывается большое число нефтяных месторождений. Нефти, получаемые с этих месторождений, различаются по химическому составу, свойствам, потенциальным возможностям получения из них нефтепродуктов. В связи с этим, важное значение имеет классификация нефтей. Правильная классификация может оказать помощь в решении вопросов генезиса нефтей, поиске и разведке нефтяных месторождений, а также в выборе путей переработки нефтей. Основными видами классификации нефтей являются химическая и технологическая.

В основу химической классификации положен химический состав нефтей, т. е. преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов углеводородов. Согласно этой классификации различают нефти: парафиновые, нафтеновые, ароматические. При отнесении нефти к одному из этих типов исходят из того, что представители данного класса углеводородов содержатся в данной нефти в количестве более 50 %. Например, нефти полуострова Мангышлак – парафиновые; бакинские нефти – нафтеновые. Большинство перерабатываемых в промышленности нефтей относятся к нефтям смешанного типа, т. е. когда представители другого класса углеводородов содержатся в нефти в количестве не менее 25 % (парафино-нафтеновые, нафтено-ароматические). Например, многие Волго-Уральские нефти парафино-нафтеновые.

Редко встречаются нефти, в которых представители всех трех классов углеводородов содержатся примерно в одинаковых количествах: парафино-нафтенно-ароматические (Майкопская нефть).

Однако эта классификация нефтей довольно условна, поскольку углеводородный состав даже нефти одного месторождения меняется при переходе от одного горизонта залегания к другому.

В технологической классификации нефтей учитывают такие показатели, как плотность нефтей, массовое содержание светлых фракций, массовое содержание серы, смолисто-асфальтеновых соединений, твердых парафинов.

По плотности различают нефти: легкие с плотностью до $0,84 \text{ г/см}^3$, средние – $0,84\text{--}0,88 \text{ г/см}^3$ и тяжелые – $0,88\text{--}0,92 \text{ г/см}^3$ и выше.

По содержанию серы подразделяют нефти на малосернистые (до 1 % серы), сернистые (от 1 до 3 %) и высокосернистые (до 13–14 % серы).

По содержанию смолисто-асфальтеновых веществ: малосмолистые нефти – до 10 %, смолистые – от 10 до 20 %, высокосмолистые – от 20 до 35 % асфальтено-смолистых веществ.

По содержанию твердых парафинов: малопарафинистые нефти – до 5 % парафина, парафинистые – от 5 до 10 %, высокопарафинистые – более 10 % парафина.

Большое значение для определения возможности дальнейшего использования нефти имеет содержание в нефтях светлых фракций (фракций, выкипающих до 300°C). Низким считается содержание светлых фракций до 25 %, средним – от 25 до 50 %, высоким – от 50 до 100 %.

Рациональная переработка нефти и нефтепродуктов играет важную роль в современной экономике [1].

Контрольные вопросы

1. Что такое относительная плотность нефти?
2. Как меняется плотность нефтей в зависимости от:
 - а) возраста нефти;
 - б) количества растворённых в ней газов;
 - в) фракционного состава?

3. Как плотность зависит от:
 - а) температуры;
 - б) от присутствия углеводородов разветвлённого строения;
 - в) от присутствия ароматических углеводородов?
4. Молекулярная масса нефти или нефтепродуктов.
5. Вязкость нефти и ее виды.
6. Температура вспышки и застывание нефти.
7. Элементарный и фракционный состав нефтей.
8. Характеристика химического состава нефтей.
9. Детонационная скорость нефтепродуктов.
10. Основная классификация нефтей.

2. НЕФТЬ КАК МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА

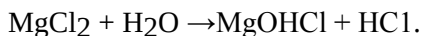
2.1. Основные примеси, содержащиеся в нефтях и газах

На нефтяных промыслах в сырой нефти содержится разное количество газов, соленой воды и механических примесей. По мере эксплуатации нефтяных месторождений содержание нефти в продукции скважин снижается, а воды возрастает (до 95–98 %). Даже отстоявшаяся нефть содержит большое количество солей (до 6 г/л нефти). В процессе подготовки нефти на промыслах из нее вследствие снижения давления выделяется газ (растворенный в ней в пластовых условиях – попутный нефтяной газ); он поступает для дальнейшей переработки на соответствующее предприятие.

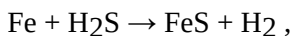
Обычно из скважин добывают не нефть, а ее смесь с водой в виде слабой неустойчивой эмульсии. Однако в дальнейшем, особенно при перекачке, она превращается в устойчивую и трудно разделяемую эмульсию. Потребителю нужна нефть с минимальным содержанием солей и воды, поэтому уже на месте добычи или на ближайших нефтесборных пунктах ее необходимо подвергать соответствующей очистке. В зависимости от качественной характеристики нефти и газа степень полноты технологического процесса бывает различной. Сейчас на ряде промыслов в основном производят обезвоживание (до 1–2 %) и только частично обессоливание. На промыслах должна быть достигнута такая подготовка нефти, чтобы содержание в ней воды не превышало 0,1–0,3 % и солей 100 мг/л (для западносибирских нефтей 300 мг/л). При этом все нефти должны быть обработаны деэмульгатором, что облегчает их переработку.

Для обеспечения высокой эффективности работы установок по переработке нефти на них необходимо подавать нефть с содержанием солей не более 2 мг/л и воды 0,2 %. Поэтому получаемую с промыслов нефть подвергают доочистке на нефтеперерабатывающих заводах. Необходимость такой тщательной подготовки нефти к переработке диктуется следующими обстоятельствами. Наличие воды в нефти приводит к резкому снижению производительности установок,

повышенному расходу энергии для ее испарения и конденсации. При этом ухудшается четкость ректификации. Наличие солей и механических примесей вызывает эрозию и засорение труб печей и теплообменников, понижает коэффициент теплопередачи и повышает зольность мазутов и гудронов. Кроме того, наличие в нефти растворенных солей вызывает коррозию аппаратуры и оборудования из-за образования соляной кислоты, которая выделяется при гидролизе некоторых хлористых солей, особенно хлорида магния:



Коррозия бензиновых конденсаторов и холодильников усиливается при переработке сернистых нефтей, особенно в присутствии водяных паров. В начале в присутствии влаги образуется сульфид железа (II) в виде защитной пленки:



в присутствии соляной кислоты он превращается в хлорид железа (II): $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$, который растворяется в воде, оголяя поверхность железа, вступает в реакцию с сероводородом, и т. д. [1, 2, 5].

2.2. Нефть как дисперсная система

С позиций коллоидной химии – нефть это сложная многокомпонентная смесь, проявляющая в зависимости от совокупности внешних условий свойства молекулярного раствора или дисперсной системы. К нефтяным дисперсным системам (НДС) относятся практически все виды природного углеводородного сырья, а также разные типы нефтепродуктов – от моторных топлив до коксов. Такой подход, основанный на рассмотрении дисперсной структуры различных НДС, позволяет оптимизировать без существенных материальных затрат технологические процессы добычи, транспортировки и переработки нефти, а также свойства нефтепродуктов, которые не удавалось интенсифицировать другими способами.

Знание химического состава природных нефтяных систем служит отправной точкой для прогнозирования их фазового состояния и свойств фаз при различных термобарических условиях, соответствующих процессам добычи, транспортировки и переработки нефтяных смесей. Тип смеси – нефть, газоконденсат или газ – также зависит от ее химического состава и сочетания термобарических условий в залежи. Химический состав определяет возможное состояние компонентов нефтяных систем при данных условиях – молекулярное или дисперсное.

Нефтяные системы отличаются многообразием компонентов, способных находиться в молекулярном или дисперсном состоянии в зависимости от внешних условий. Среди них встречаются наиболее и наименее склонные к различного рода межмолекулярным взаимодействиям (ММВ), что в итоге обуславливает ассоциативные явления и исходную дисперсность нефтяных систем при нормальных условиях.

Нефтяные эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух жидкостей, не растворимых или малорастворимых друг в друге, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул). Эмульсии бывают двух типов: «нефть в воде» (гидрофильная) и «вода в нефти» (гидрофобная). Цвет эмульсии – от желтого до темно-коричневого, консистенция – от сметано – до мазеподобной.

Вязкость нефтяных эмульсий возрастает с увеличением содержания воды (до 60–80 %), а затем падает. Стойкость эмульсии зависит от наличия в ней *эмульгаторов* – веществ, растворимых в одной из жидкостей и образующих как бы пленку, обволакивающую капельки и препятствующую их слиянию. Эмульгаторы бывают гидрофильные и гидрофобные. К гидрофильным эмульгаторам, хорошо растворимым в воде и не растворимым в нефти, относятся натриевые соли нафтенных кислот, сульфокислоты и др.; к гидрофобным эмульгаторам, хорошо растворимым в нефти и не растворимым в воде, — нафтенаты, тонкоизмельченные частицы глины, окислы металлов (особенно Ca, Mg, Fe, Al), смолисто-асфальтеновые вещества и др. Наличие эмульгаторов способствует образованию эмульсии, отвечающей по типу названию

эмульгатора. Другая причина стойкости эмульсии – накопление зарядов статического электричества на каплях воды и твердых частицах. Под влиянием этих зарядов происходит взаимное отталкивание частиц воды.

Тип эмульсии определяют двумя способами. Первый – растворение ее в воде и бензине. Гидрофильная эмульсия («нефть в воде») растворяется в воде и опускается на дно в бензине, обратное явление наблюдается для гидрофобной эмульсии («вода в нефти»). Второй способ основан на определении проводимости электрического тока: его проводят только гидрофильные эмульсии.

Перерабатывать нефть с эмульсией нельзя, поэтому ее предварительно разрушают – *деэмульгируют*. Деэмульгирование нефти нужно проводить возможно раньше (свежие эмульсии разрушаются легче) с использованием высокоэффективных деэмульгаторов. На НПЗ их расход в зависимости от подготовки нефти на промыслах составляет 20–50 г/т нефти (0,002–0,005 %). Существуют различные способы удаления воды из нефти и разрушения эмульсий: механический, термический, химический, термохимический и электрический.

Механический способ разрушения эмульсий основан на применении отстаивания, центрифугирования и фильтрования. Процесс отстаивания в большинстве случаев является первой стадией разрушения эмульсий. Центрифугирование и фильтрование применяют в лабораторных условиях для определения содержания воды в нефти. В промышленности центрифугирование из-за малой производительности центрифуг и большого расхода электроэнергии не нашло применения. Практически не применяют и фильтрование, т. к. оно требует частой смены фильтров, что связано с большими трудовыми затратами.

Термический способ разрушения нефтяных эмульсий основан на применении тепла. При нагревании эмульсии пленка эмульгатора расширяется и разрушается, а капельки жидкости сливаются друг с другом. Внизу отстаивается вода, наверху – нефть. Обычно отстаивают и нагревают нефть в резервуарах-отстойниках при температуре до 70 °С. Но встречаются эмульсии, которые не разрушаются даже при 120 °С. В этом

случае прибегают к другим методам разрушения эмульсии или проводят процесс при более высоких температурах и с большей герметизацией во избежание потерь легких фракций.

Химический способ разрушения эмульсий применяют сейчас все чаще. Используемые для этого вещества – деэмульгаторы вытесняют действующий эмульгатор, либо растворяют его, благодаря чему эмульсия разрушается. В последнее время наиболее широко применяют деэмульгаторы типа неионогенных поверхностно-активных веществ (на основе окисей этилена и пропилена), которые способствуют образованию эмульсий, противоположных по типу разрушаемым. При соприкосновении таких эмульсий их эмульгирующая способность парализуется, и эмульсия расслаивается.

Термохимический способ заключается во введении в подогретую нефть деэмульгатора. Он эффективен при использовании высококачественных деэмульгаторов. Более совершенный термохимический способ – обезвоживание нефти в герметизированной аппаратуре, где в присутствии деэмульгатора под давлением до 0,9 МПа (9 кгс/см²) нефть, предварительно нагретая в теплообменниках или печах до 150–155 °С, отстаивается от воды. Этот способ применяют при разрушении стойких эмульсий тяжелых нефтей.

Электрический способ нашел применение на промыслах и, особенно, на нефтеперерабатывающих заводах. Сущность его заключается в том, что под действием на эмульсию электрического поля, созданного высоким напряжением переменного тока, пленка разрывается и эмульсия разрушается.

Вода в нефти и нефтепродуктах. Вода может содержаться в нефти и нефтепродуктах или в виде простой взвеси, которая легко отстаивается при хранении, или в виде эмульсии. Наличие воды в нефтепродуктах нежелательно, в особенности в нефтепродуктах, применяемых при очень низких температурах. При этих температурах растворенная влага начинает выпадать в виде кристаллов льда, что может вызвать серьезные осложнения при применении таких нефтепродуктов. Максимальная растворимость воды в граммах на 100 г нефтепродукта приведена в табл. 2.1 [1, 2].

Таблица 2.1

Растворимость воды в нефтепродуктах

Растворимость воды, г на 100 г			
Температура, °C	Бензола	Бензина	Трансформаторного масла
5	0,034	0,003	0,011
25	0,072	0,007	0,024
50	0,161	0,025	0,054
75	0,318	0,057	0,105

2.3. Сернистые соединения в нефти и нефтепродуктах

В сырых нефтях сера содержится, главным образом, в виде органических сернистых соединений, а в дистиллятах и в готовых нефтепродуктах она присутствует как в чистом виде, так и в виде сероводорода и органических соединений. Появление сероводорода и серы в нефтепродуктах объясняется частичным разложением органических сернистых соединений при термическом воздействии в процессе переработки, причем основную массу продуктов распада составляет сероводород, в результате окисления которого образуется сера.

В нефтепродуктах могут содержаться сернистые соединения, появляющиеся в результате очистки нефтяных дистиллятов. К ним относят кислые и средние эфиры серной кислоты и сульфокислот. Сернистые соединения являются нежелательными компонентами нефти; в результате их распада выделяется элементарная сера, сильно корродирующая и разрушающая аппаратуру. Сернистые соединения нежелательны и в готовых нефтепродуктах, так как некоторые из них обладают высокой корродирующей способностью даже при низких температурах.

Способы анализа нефти и нефтепродуктов на содержание сернистых соединений можно разбить на три группы: качественные способы определения содержания активных сернистых соединений, количественные способы определения суммарного содержания сернистых соединений, количественные способы определения отдельных классов

сернистых соединений. Качественные способы определения активных сернистых соединений широко используют в практике производства и применения нефтепродуктов. Наиболее распространенными способами качественного определения активных соединений серы являются проба на медную пластинку и ртутная проба.

Количественные способы определения серы делят на две группы. Способы первой группы служат для определения содержания серы в светлых нефтепродуктах: бензине, лигроине, керосине, реактивных и дизельных топливах. Способы второй группы служат для определения содержания серы в смазочных маслах, котельных топливах, гудронах и других нефтепродуктах [4, 5].

2.4. Присутствие минеральных кислот, щелочей и солей в нефтепродуктах

Кислотность нефтепродуктов почти всегда обусловлена присутствием серной кислоты или ее производных (сульфокислоты, кислые эфиры серной кислоты). Щелочность в основном обуславливается присутствием NaOH и Na_2CO_3 .

Свободные кислоты и щелочи могут образоваться и при применении нефтепродуктов. Если в нефтепродуктах содержатся соли сульфокислот, кислых эфиров, нафтеновых кислот и подобных соединений, то при действии высоких температур или влаги (гидролиз) могут образоваться кислые и щелочные вещества минерального характера. Кислоты, щелочи и минеральные соли в нефтепродуктах являются нежелательными примесями, т. к. они вызывают коррозию аппаратуры. Поэтому нефтепродукты должны периодически контролироваться на содержание кислот, щелочей и солей.

Количественное содержание в нефтепродуктах кислот характеризуется кислотным числом, а щелочей – щелочным числом.

Кислотное число. Для количественной характеристики смеси кислот, имеющих незначительную разницу в физических и химических свойствах, а также в тех случаях, когда неизвестен

точный молекулярный вес определяемой кислоты, применяют условный химический показатель – кислотное число (к.ч.). Этот показатель иногда называют числом нейтрализации или коэффициентом нейтральности.

Кислотным числом называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число обычно определяют для жиров, масел, смол и других веществ и оно служит характеристикой качества готовой продукции.

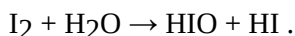
Механические примеси в нефти. Механические примеси в нефтях состоят в основном из песка, глины, мельчайших частиц железа и минеральных солей. В готовых очищенных нефтепродуктах механическими примесями могут быть частицы адсорбента (белая глина), железной окалины, минеральных солей и других веществ. Светлые маловязкие нефтепродукты почти не содержат механических примесей вследствие их быстрого оседания. Твердые механические примеси (песок и др.) в смазочных маслах очень вредны, т. к. царапают и истирают трущиеся поверхности [7, 9].

2.5. Степень ненасыщенности нефтей и нефтепродуктов

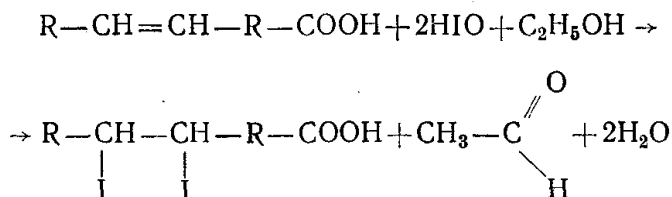
Наличие ненасыщенных соединений в нефти незначительно, но в продуктах нефтепереработки может быть значительным. Содержание ненасыщенных соединений в жирах и смолах и является одним из важнейших показателей их качества. Ненасыщенность характеризуется йодным или бромным числами.

Йодное число. Йодное число показывает, сколько граммов галоида в пересчете на йод может присоединиться к 100 г данного вещества. Определение йодного числа основано на том, что ненасыщенные алифатические соединения легко присоединяют по месту разрыва двойной связи молекулу галоида. При этом хлор и бром частично вступают в реакцию замещения. Йод же вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения степени ненасыщенности применяют смесь галоидов: хлор – йод, бром – йод или йодноватистую кислоту [7, 9].

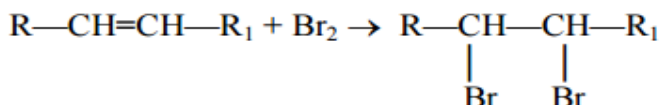
Спиртовой раствор йода образует с водой йодноватистую кислоту:



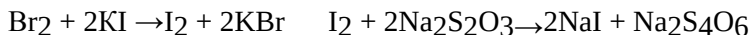
Йодноватистая кислота вступает в реакцию с непредельными кислотами быстрее, чем свободный йод:



Бромное число. Для определения двойных связей в непредельных соединениях используют реакцию присоединения брома:



К испытуемому веществу приливают определенное количество раствора брома и по окончании реакции определяют остаток брома йодометрическим титрованием по реакциям



По количеству брома, затраченному на бромирование, вычисляют содержание непредельного соединения. Для смеси нескольких непредельных соединений или смеси неизвестного состава и молекулярного веса результаты выражают в виде условной величины – бромного числа.

Бромное число – это количество граммов брома, которое присоединяется к 100 г вещества. Так как чистый бром легколетучий и частично вступает в реакцию замещения, то для бромирования применяют бромид-броматный раствор ($5 \text{ KBr} + \text{KBrO}_3$) или раствор брома в метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием. В этом растворе бром находится в виде молекулярного соединения с бромистым натрием ($\text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$) и поэтому не вызывает никаких побочных реакций замещения или окисления, наблюдающихся для растворов свободного брома.

Метод бромирования пригоден для определения двойных связей в спиртах, альдегидах, кетонах, простых и сложных эфирах и кислотах. Присутствие фенолов мешает определению [1].

Контрольные вопросы

1. Основные примеси в нефти и их негативное влияние.
2. Нефтяные дисперсные системы. Основные способы разрушения нефтяных эмульсий.
3. Соединения серы в нефтях и нефтепродуктах.
4. Кислотность нефтепродуктов.
5. Характеристики степени ненасыщенности нефтей и нефтепродуктов.

3. ОСНОВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕЙ, ГАЗОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

3.1. Ациклические углеводороды

3.1.1. Алканы

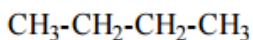
Алканы – это соединения общей формулы C_nH_{2n+2} , в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода.

Первым членом ряда алканов является метан CH_4 , поэтому представители этого класса углеводородов еще иногда называют метановыми углеводородами. Простейшие представители ряда алканов:

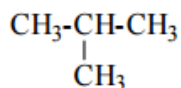
CH_4	<i>метан</i>
CH_3-CH_3	<i>этан</i>
$CH_3-CH_2-CH_3$	<i>пропан</i>
$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $	<i>изобутан, 2-метилпропан</i>
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	<i>бутан</i>
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	<i>н-пентан</i>
$ \begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $	<i>2-метилбутан, изопентан</i>
$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $	<i>2,2-диметилпропан, неопентан</i>

Первые четыре члена ряда имеют только один-единственный порядок связей атомов. Начиная с углеводорода, имеющего 4 атома углерода, при одинаковом составе и

молекулярной массе может быть разный порядок связи атомов – разное строение, – т. е. мы наблюдаем явление *изомерии*. Так, формуле C_4H_{10} в ряду алканов отвечают два углеводорода разного строения, т. е. два изомера:



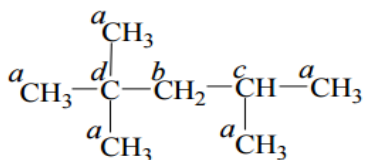
н-бутан



2-метилпропан

С увеличением количества атомов углерода в молекуле количество изомеров увеличивается, так например, для углеводородов с общей формулой C_8H_{18} насчитывается 18 изомеров, а для $C_{10}H_{22}$ – уже 75 изомеров. У каждого изомера должно быть строго определенное название, отражающее строение именно этого конкретного соединения. В настоящее время для образования названий химических соединений химики всего мира пользуются едиными правилами – правилами номенклатуры IUPAC (ее еще называют систематической номенклатурой).

Рассмотрим один из разветвленных углеводородов:



В этом углеводороде имеются углеродные атомы четырех разных типов:

- атомы углерода, обозначенные буквой *a* (всего их – 5), соединены еще с одним атомом углерода, они называются *первичными*;
- атом углерода, обозначенный буквой *b* (1), соединен еще с двумя атомами углерода, называется *вторичным*;
- атом углерода, обозначенный буквой *c* (1), соединен еще с тремя атомами углерода, называется *третичным*;

- атом углерода, обозначенный буквой *d* (1), соединен с четырьмя атомами углерода и называется *четвертичным*.

Углеводороды ряда алканов согласно систематической номенклатуре, они имеют окончание **-ан**. Первые четыре члена этого ряда имеют тривиальные названия: метан, этан, пропан, бутан. Названия следующих членов ряда строятся от названий соответствующих греческих числительных с добавлением окончания **-ан**. Для углеводородов с прямой цепью перед названием добавляется слово *нормальный* или сокращенно *н-*:

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>н-пентан</i>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>н-гексан</i>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>н-гептан</i>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>н-октан</i>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>н-нонан</i>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	<i>н-декан</i>

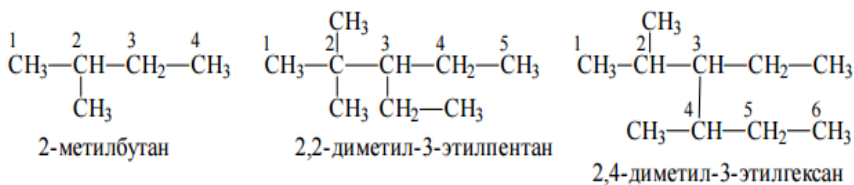
Если от молекулы предельного углеводорода отнять один атом водорода, то образующийся при этом остаток называется радикалом или *алкилом*. Названия радикалов образуются от названия соответствующего алкана с заменой окончания *-ан* на *-ил*. Например:

$\text{CH}_3\text{-}$	<i>метил</i>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	<i>бутил</i>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$	<i>этил</i>	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-}$ CH_3	<i>втор-бутил</i>
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	<i>пропил</i>	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}$ CH_3	<i>изо-бутил</i>
$\text{CH}_3\text{-CH-}$ CH_3	<i>изопропил</i>	$\text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-}$ CH_3 CH_3 $\text{CH}_3\text{-C-}$ CH_3	<i>трет-бутил</i>

Для того чтобы назвать разветвленный алкан по систематической номенклатуре, необходимо:

- 1) выбрать самую длинную (главную) углеродную цепь;
- 2) пронумеровать атомы углерода главной цепи (нумерация начинается с того конца цепи, к которому ближе первое разветвление (радикал));
- 3) назвать заместители и расположить их в алфавитном порядке с указанием номера атома углерода главной цепи, к которому этот заместитель присоединяется, перед названием главной цепи (если имеется несколько одинаковых заместителей – используют умножающие приставки: *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д.).

Например:

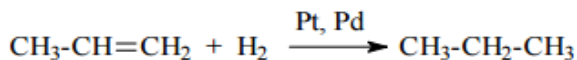


Природные источники предельных углеводородов – это нефть и природные газы, при этом под последними понимают газы чисто газовых месторождений, попутные газы и газы газоконденсатных месторождений. Во всех этих газах основными компонентами являются алканы состава C_1 – C_4 (метан, этан, пропан, бутаны), причем преобладает метан. В газах в заметных количествах могут содержаться метановые углеводороды C_5 и выше, при этом, если содержание таких алканов более 100 г/м^3 , эти газы называют "жирными" газами.

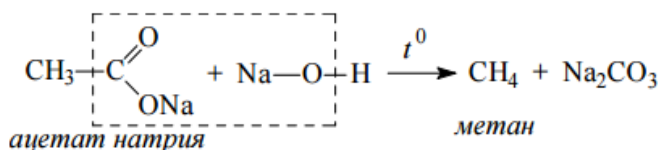
Жидкие метановые углеводороды (содержащие в молекуле от 5 до 16 атомов углерода) и твердые (17 и более атомов углерода в молекуле) встречаются в нефтях. Содержание алканов в различных нефтях колеблется от 20 до 70 % и оказывает значительное влияние на физико-химические характеристики нефтей и нефтепродуктов. Так, в зависимости от количественного состава и строения алканов в нефтях и нефтепродуктах могут в значительной степени изменяться такие их характеристики, как вязкость и температура застывания.

Методы получения алканов следующие:

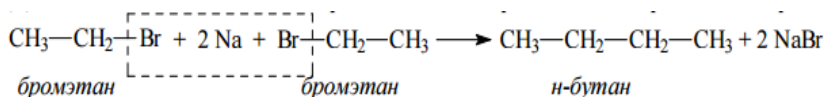
1. Гидрирование алкенов:



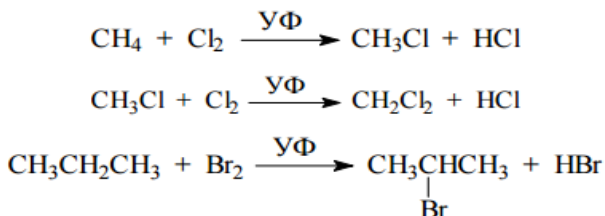
2. Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочами. При этом получается алкан, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходная кислота.



3. Действие металлического натрия на галогенпроизводные – реакция Вюрца:

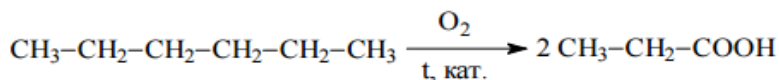


Алканы отличаются малой реакционной способностью. Основной тип взаимодействия алканов с различными реагентами – это реакции замещения атомов водорода на другие атомы или функциональные группы. Так, например, идет реакция с галогенами:



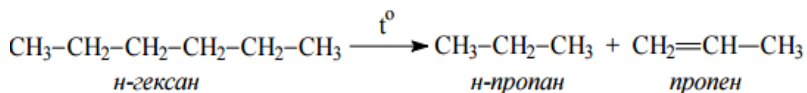
Реакция эта идет при нагревании или ультрафиолетовом освещении. Алканы не присоединяют водород, в обычных условиях не реагируют с кислотами HCl , HBr , H_2SO_4 .

При обычных условиях на алканы не действуют ни кислород воздуха, ни такие сильные окислители, как, например, концентрированный раствор KMnO_4 (перманганат калия). Только при нагревании окислители действуют на алканы, при этом происходит расщепление углеродной цепи, и образуются карбоновые кислоты:



Так в промышленности осуществляется окисление твердых парафиновых углеводородов, выделенных из керосино-газойлевых фракций нефтей. Окисление проводят кислородом воздуха при температуре $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторах. При этом получают высшие жирные кислоты (с числом атомов углерода $\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$), которые далее используются для получения мыла и других поверхностно-активных веществ [1, 9].

При температурах выше $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ алканы (за исключением метана, этана, пропана) неустойчивы и подвергаются расщеплению в основном по связям C--C с образованием молекулы алкана и алкена меньшей молекулярной массы.



На этом основаны процессы крекинга, с помощью которых в промышленности из высокомолекулярных нефтяных продуктов, кипящих при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ (например, мазут) получают низкомолекулярные продукты, такие как газ, бензин.

К важнейшим свойствам алканов, используемым в нефтегазовом деле, относятся реакции образования комплексов с мочевиной или тиомочевиной, а также клатратных соединений.

В 1940 г. немецкий исследователь Бенген установил, что алифатические соединения с линейной структурой молекул, в частности, алканы, содержащие более шести атомов углерода, образуют с мочевиной (карбамидом) кристаллические комплексы. Разветвленные алканы и циклические углеводороды (циклоалканы, арены), как правило, не способны к комплексообразованию с карбамидом. Впоследствии было показано, что карбамид может давать комплексы и с разветвленными алканами при условии, что их молекулы содержат неразветвленную часть цепи с девятью и более атомами углерода, например, с 2-метилундеканом, а также с циклическими углеводородами, имеющими боковую линейную цепь с 18 и более атомами углерода.

Водные *клатраты*, или газовые гидраты, известны давно. В 1811 г. Х. Дэви открыл газовый гидрат хлора. Несколько позже были проведены первые исследования клатратных соединений углеводородных газов с водой.

Газовые гидраты – это нестехиометрические соединения включения, имеющие общую формулу $M \times nH_2Q$, где M – молекула гидратообразователя, а $n > 5,67$. По внешнему виду это твердые кристаллические вещества, напоминающие снег или рыхлый лед. Однако кристаллическая решетка газовых гидратов отличается от кристаллической решетки льда стабильностью при температуре выше 0 °С и наличием внутренних полостей определенных размеров, доступных для молекул ряда соединений, в частности для метана, этана, пропана, изобутана, этилена, пропилена, ацетилен. Образованием гидратов, забивающих трубопроводы и аппаратуру, может сопровождаться ряд процессов нефтедобывающей, газовой и нефтехимической промышленности.

Для предотвращения возникновения гидратов и разрушения уже образовавшихся пробок можно использовать следующие методы: повышение температуры (подогрев газа горячей водой или паром); снижение давления; снижение содержания воды в газе путем осушки, вымораживания или применения специальных добавок (гликолей, спиртов), снижающих парциальное давление паров воды.

Предложено использовать газовые гидраты для опреснения морской воды. Например, жидкий пропан при перемешивании с морской водой образует гидраты, а растворенные в воде соли в гидратную решетку не проникают. Другое возможное применение газовых гидратов заключается в хранении в виде гидратов природных, а также инертных газов [4, 9].

3.1.2. Алкены

Алкены (непредельные углеводороды, олефины) – это углеводороды с открытой цепью, имеющие в молекуле двойную связь между углеродными атомами ($C = C$). Общая формула для этого гомологического ряда углеводородов – C_nH_{2n} . Простейшие члены ряда:

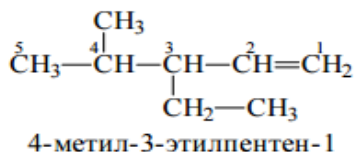
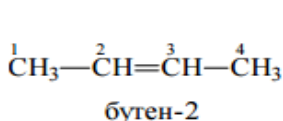
$CH_2=CH_2$	<i>этилен, этен</i>	
$CH_2=CH-CH_3$	<i>пропилен, пропен</i>	
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	<i>бутен-1</i>	
$CH_3-CH=CH-CH_3$	<i>бутен-2</i>	
$CH_2=\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C}-CH_3$	<i>изобутилен, 2-метилпропен</i>	<i>и т.д.</i>

Названия алкенов по систематической номенклатуре строятся от названий соответствующих алканов с заменой окончания *-ан* на *-ен*. Названия разветвленных алкенов образуются по тем же правилам, что и названия разветвленных алканов с той лишь разницей, что:

- а) за главную принимается цепь, содержащая двойную связь;
- б) нумерация главной цепи начинается с конца, к которому ближе двойная связь;

в) в названии главной цепи необходимо указать номер атома углерода, после которого находится двойная связь.

Например:

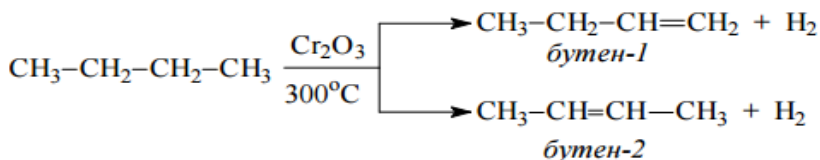


Алкены в нефтях и природных газах не содержатся. Однако в значительных количествах образуются в процессах высокотемпературной переработки нефтяного сырья, т. е. в различных процессах крекинга. В газах крекинга содержатся алкены с числом атомов углерода от 1 до 4. Содержание их в сумме в газах колеблется от 10 до 50 %, а в газах процесса пиролиза (700–900 °C) доходит до 80 % [1, 5].

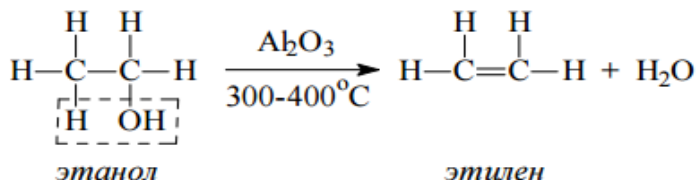
Жидкие продукты крекинга содержат более высокомолекулярные алкены, имеющие в молекуле 5 и более атомов углерода. Содержание алкенов в жидких продуктах крекинга составляет обычно от 5 до 45 %, но может быть и выше. Источником газообразных алкенов (этилен, пропилен) для химической промышленности являются в основном газы процесса пиролиза (высокотемпературного крекинга, проводимого при температуре 700–900 °C).

Алкены можно получать и следующими методами:

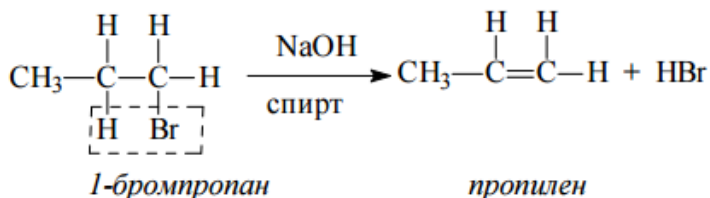
1. Газообразные алкены получают дегидрированием соответствующих алканов над оксидом хрома (Cr_2O_3) при 300 °C.



2. При действии на спирты водоотнимающих средств (H_2SO_4 , Al_2O_3 и др.) при 300–400 °С от спирта отщепляется молекула воды и образуется двойная связь.

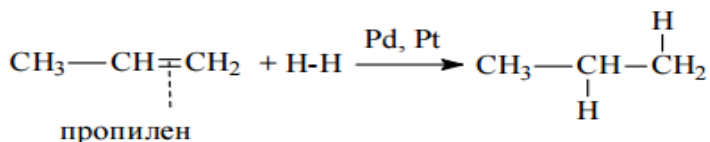


3. При действии спиртовых растворов щелочей на галогенпроизводные углеводородов отщепляется галогеноводород и образуется двойная связь.

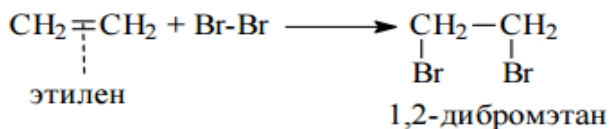


Реакционная способность алкенов превосходит реакционную способность алканов. Наиболее характерными реакциями алкенов являются реакции присоединения, при которых двойная связь раскрывается "наполовину" и идет присоединение по этой связи с образованием насыщенного соединения.

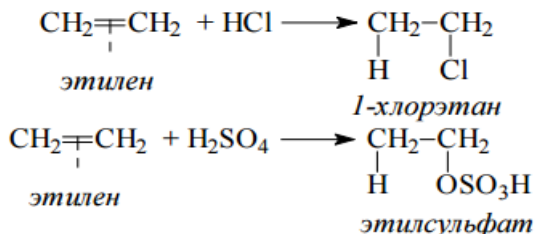
1. Алкены уже при комнатной температуре присоединяют водород в присутствии катализаторов Pt или Pd с образованием алканов:



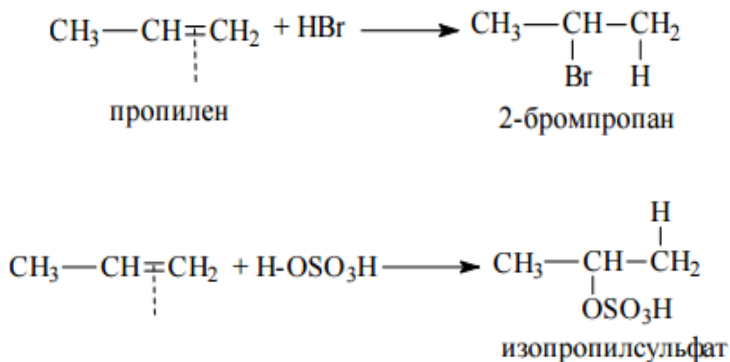
2. Присоединение галогенов к алкенам идет даже при минусовых температурах:



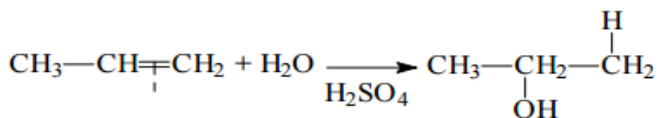
3. Алкены реагируют с кислотами при обычных условиях. При этом идет присоединение кислоты по двойной связи (атом водорода к одному атому углерода, вся остальная часть молекулы кислоты – к соседнему атому углерода):



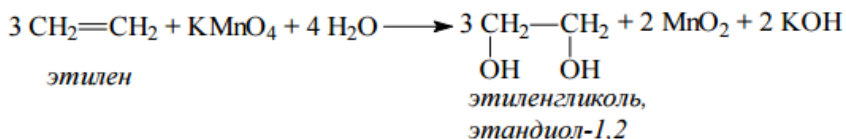
Присоединение кислот к несимметричным алкенам (например, к пропилену $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$) идет по правилу Марковникова, согласно которому атом водорода от кислоты присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, а вся остальная часть молекулы кислоты присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода двойной связи:



4. Гидратация алкенов протекает также с учетом правила Марковникова:

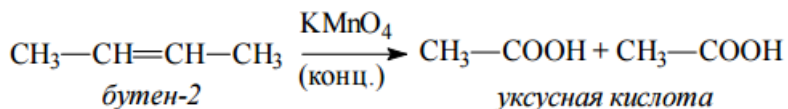


5. Окисление алкенов идет даже со слабыми окислителями, например, разбавленным раствором KMnO_4 (реакция Е. Е. Вагнера):

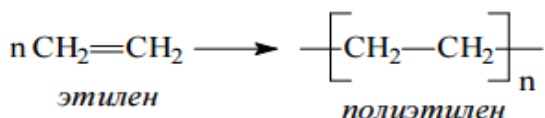


Качественная реакция на алкены – обесцвечивание водного раствора перманганата калия.

При окислении сильными окислителями (например, концентрированный раствор KMnO_4), окисление идет с полным расщеплением по двойной связи:



Одним из наиболее важных превращений алкенов является реакция их полимеризации. Полимеризация – это присоединение молекул алкенов (мономеров) друг к другу с образованием полимеров. Инициатором полимеризации может быть источник радикалов, облучение, давление. В общем виде полимеризация этилена выглядит следующим образом:



Получаются полимеры с молекулярной массой несколько десятков тысяч. Полиэтилен и другие полимеры находят широкое применение для изоляции кабелей; из него изготавливают трубы, шланги, пленки и многие бытовые предметы.

Из-за высокой реакционной способности алкены широко используются в химической промышленности для получения большого количества ценных продуктов. Только из этилена можно получить более 500 наименований различных продуктов. С другой стороны, в нефтепродуктах алкены являются нежелательным компонентом, т. к. легко окисляются с образованием смол, что понижает стабильность нефтепродуктов к окислению при их хранении.

Содержание ненасыщенных соединений в нефти и продуктах её переработки оценивают бромным или йодным числом.

Бромным или йодным числом называется количество граммов брома (йода), присоединившееся к 100 г исследуемого вещества. Определение бромного (йодного) числа в общем виде заключается в проведении реакции галогенирования с последующим титрованием тиосульфатом натрия, не вошедшего в реакцию галогена [5–7].

3.1.3. Диены

Диены (диеновые углеводороды) – углеводороды, которые имеют в молекуле две двойные связи. Общая формула гомологического ряда диеновых углеводородов C_nH_{2n-2} .

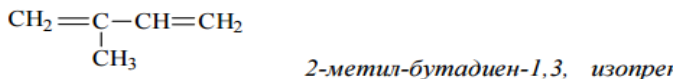
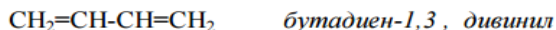
Названия диеновых углеводородов строятся от названия соответствующих алканов с заменой окончания *-ан* на *-диен*, с указанием номеров атомов углерода в цепи, после которых расположены двойные связи.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды можно разделить на три основных типа:

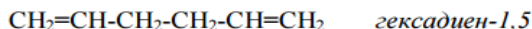
- углеводороды с кумулированными (примыкающими к одному атому углерода) двойными связями (их часто называют алленовыми):



- углеводороды с сопряженными двойными связями:



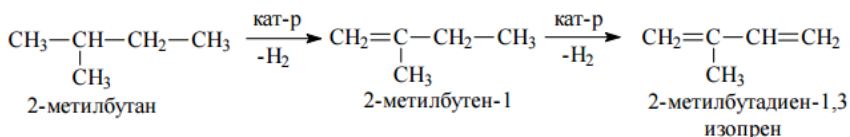
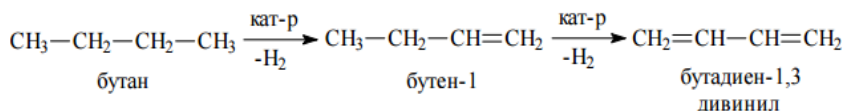
- углеводороды с изолированными двойными связями:



Наибольшего внимания заслуживают диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями.

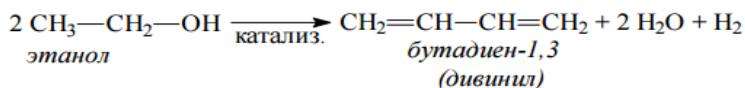
Способы получения диеновых углеводородов:

1. Дивинил и изопрен получают в промышленности дегидрогенизацией бутан-бутиленовой или изопентан-амиленовой фракций. Реакцию проводят в присутствии катализатора (Cr_2O_3) при 600°C :

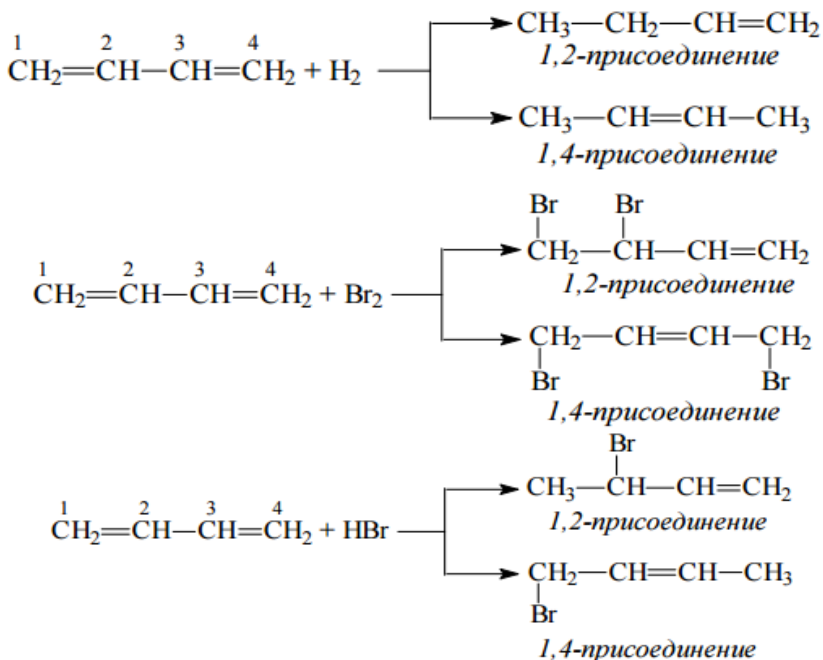


2. Метод С. В. Лебедева: Пары этилового спирта пропускают над дегидратирующим и дегидрирующим катализаторами при $400\text{--}500^\circ\text{C}$, в результате чего получается дивинил:

3.



По своим химическим свойствам диены похожи на алкены. Диеновые углеводороды с сопряженными связями вступают в обычные реакции присоединения, характерные для этиленовых углеводородов, т. е. они могут присоединять водород, галогены, галогеноводороды и др., при этом диены могут присоединять одну или две молекулы реагента. В случае диенов с сопряженными двойными связями присоединение может идти в положение 1,2 или в положение 1,4.



Важным свойством сопряженных диеновых углеводородов является их способность к полимеризации с образованием высокомолекулярных полимеров (каучуков):



Большое значение имеет сополимеризация диеновых углеводородов с другими мономерами, например, стиролом, акрилонитрилом и т. д.

В настоящее время на практике применяют синтетические каучуки, получаемые полимеризацией дивинила, изопрена или сополимеризацией этих диеновых углеводородов со стиролом, акрилонитрилом или другими непредельными соединениями [1].

3.1.4. Алкины

Алкины – ацетиленовые углеводороды. Это углеводороды, в молекулах которых присутствует тройная связь ($C\equiv C$). Общая формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2} . Родоначальником ряда является ацетилен $HC\equiv CH$. Простейшие представители этого ряда алкинов:

$CH_3-C\equiv CH$	<i>метилацетилен, пропин</i>
$CH_3-CH_2-C\equiv CH$	<i>этилацетилен, бутин-1</i>
$CH_3-C\equiv C-CH_3$	<i>диметилацетилен, бутин-2</i>

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 [2, 4].

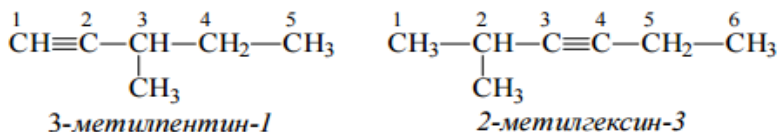
Названия ацетиленовых углеводородов строятся от названий соответствующих алканов с заменой окончания *-ан* на *-ин*. Далее – подобно правилам образования названий алкенов:

а) за главную принимается цепь, содержащая тройную связь;

б) нумерация главной цепи начинается с конца, к которому ближе тройная связь;

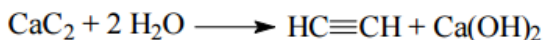
в) в названии главной цепи необходимо указать номер атома углерода, после которого находится тройная связь.

Например:

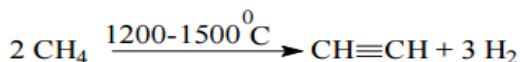


В нефтях и природных газах ацетиленовые углеводороды не содержатся. Ацетилен (до 1 %) может присутствовать в газах процесса пиролиза (700–900 °С). Синтетические методы получения ацетиленовых углеводородов следующие:

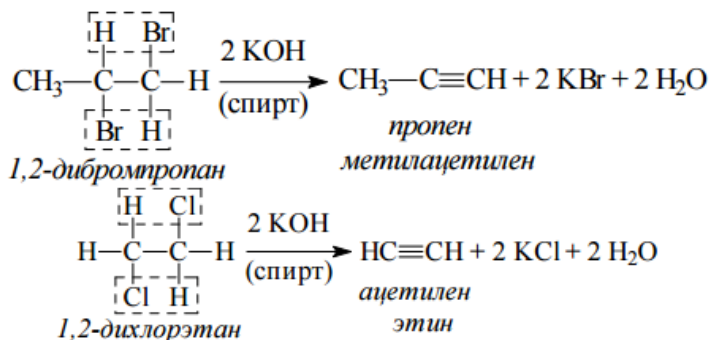
1. Действием воды на карбид кальция (CaC_2) получают ацетилен:



2. В промышленности ацетилен получают пиролизом метана (CH_4) при 1200–1500 °С:



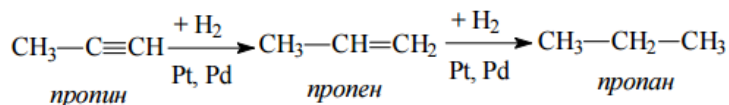
3. Ацетилен и его гомологи получают действием спиртового раствора щелочи на дигалогенпроизводные углеводородов:



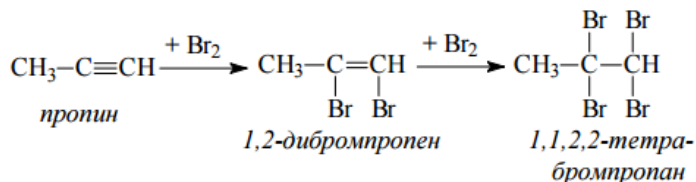
Химические свойства алкинов обусловлены природой тройной связи, особенностями углеродных атомов, находящихся в состоянии sp -гибридизации. Типичными реакциями алкинов, так же как и для алкенов, являются реакции присоединения. Но они для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов.

Для алкинов, так же как для алкенов, характерны реакции присоединения. Однако у алкинов после присоединения первой молекулы реагента остается еще двойная связь, которая может присоединить еще одну молекулу реагента. Это видно на примере следующих реакций:

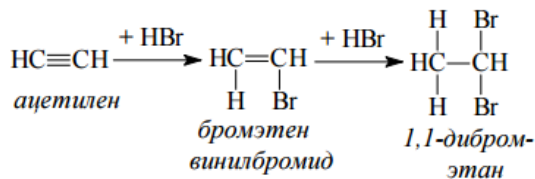
1. Присоединение водорода:



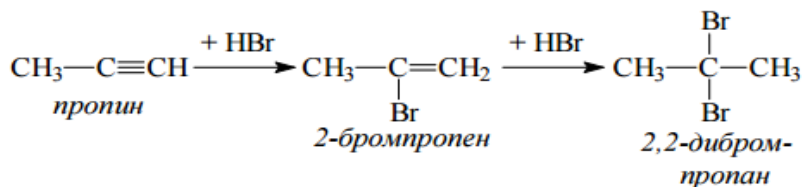
2. Присоединение галогенов:



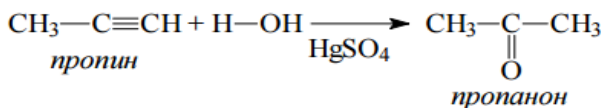
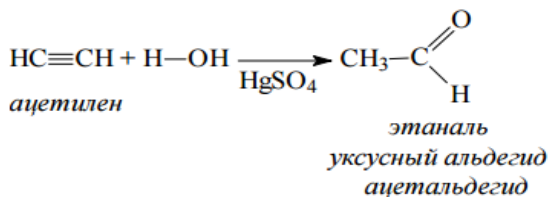
3. Присоединение галогеноводородов:



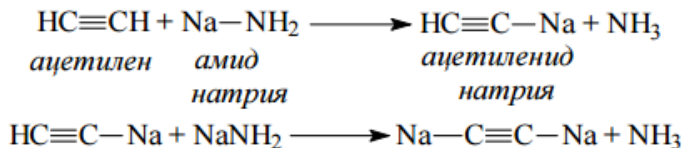
При присоединении второй молекулы галогеноводорода, водород всегда идет к наиболее гидрогенизованному атому углерода. При присоединении к несимметричным алкинам галогеноводорода также соблюдается правило Марковникова – водород идет к более гидрогенизованному атому углерода.



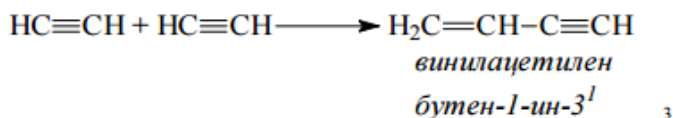
4. Присоединение воды (реакция Кучерова). Молекула воды присоединяется к ацетиленовым углеводородам в присутствии солей двухвалентной ртути в сернокислом растворе. При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, из гомологов ацетилена – кетоны:



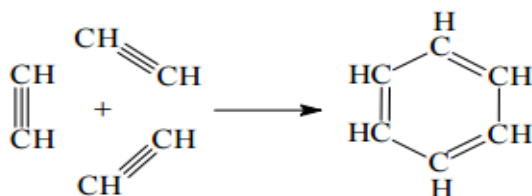
Кроме того, для ацетиленовых углеводородов характерным свойством является способность замещать на металлы атомы водорода, находящиеся при атомах углерода тройной связи. При этом получают ацетилениды:



Так же как и алкены, ацетиленовые углеводороды способны к полимеризации. Например, при пропускании ацетилена через кислые растворы NH_4Cl из двух молекул ацетилена образуется винилацетилен (реакция димеризации), который используется для синтеза каучука.



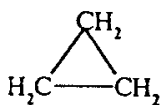
При пропускании ацетилена над активированным углем при температуре 600°C из трех молекул ацетилена получается бензол (реакция тримеризации) [3].



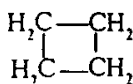
3.2. Циклические углеводороды

3.2.1. Алициклические углеводороды (нафтенy)

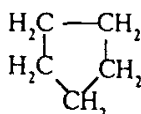
Общая формула нафтенy C_nH_{2n} . Их называют еще циклопарафиновые углеводороды, циклоалканы, полиметиленовые углеводороды или нафтенyе углеводороды.



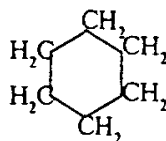
циклопропан



циклобутан



циклопентан

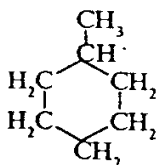


циклогексан

Названия циклоалканов образуют добавлением префикса **цикло-** к названию соответствующего алкана.

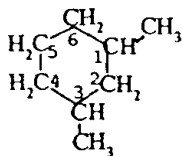
Названия гомологов циклоалканов образуют следующим образом:

1. При наличии одного заместителя в цикле – сначала называется заместитель, затем называется кольцо. Например:

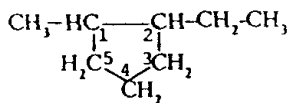


метилциклогексан

2) при наличии нескольких заместителей в цикле необходимо пронумеровать атомы углерода, образующие цикл. Нумерация начинается от одного из атомов углерода кольца, связанных с заместителем, и направление нумерации выбирается так, чтобы заместители получили наименьшие коэффициенты. Например:



1,3-диметилциклогексан

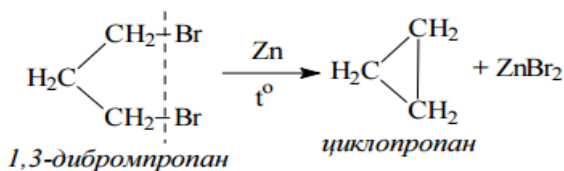


1-метил-2-этилциклопентан

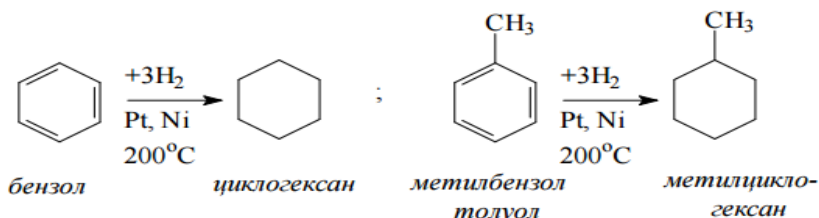
Природными источниками этих углеводородов являются нефти. Впервые этот класс углеводородов был открыт в нефтях в 1881 г. В. В. Марковниковым, который и назвал их нафтеновыми углеводородами. Однако необходимо иметь в виду, что в нефтях не найдено циклопропановых и циклобутановых углеводородов, а содержатся в основном пятичленные и шестичленные структуры, т. е. углеводороды с циклопентановыми и циклогексановыми кольцами. Содержание нафтеновых углеводородов в различных нефтях колеблется от 40 до 70 % [1].

Циклопарафиновые углеводороды могут быть получены также синтетическими методами.

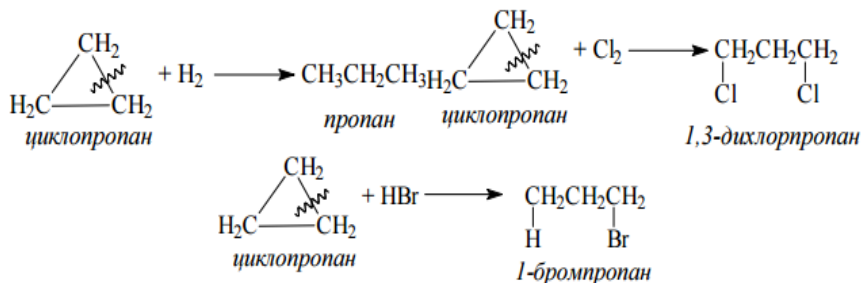
Циклопропан и его гомологи могут быть получены нагреванием ди-галогенпроизводных с цинковой пылью:



Циклогексан и его гомологи могут быть получены гидрированием бензола и его гомологов:

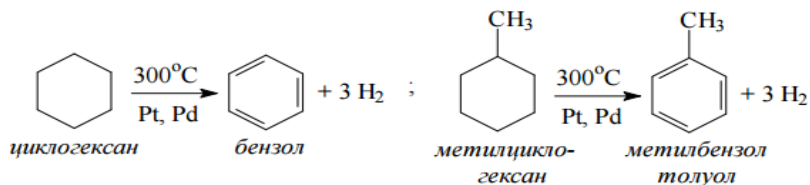


За исключением циклопропана и циклобутана, циклоалканы по реакционной способности очень похожи на алканы. Трехчленные и четырехчленные кольца отличаются малой устойчивостью и при действии на них различных реагентов в обычных условиях легко разрываются с присоединением реагентов по концевым атомам углерода:

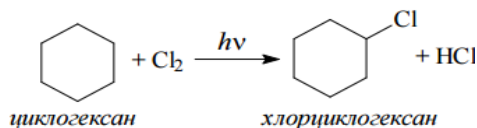


Циклопентан и циклогексан реагируют с различными реагентами так же, как и алканы в аналогичных условиях, т. е. для них основными являются реакции замещения атомов водорода на другие атомы или функциональные группы.

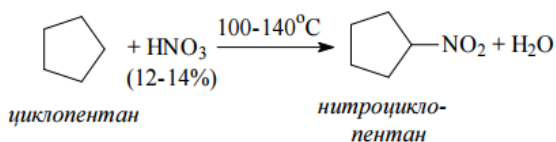
1. При обычных условиях они не присоединяют водород, однако, при 300 °С на катализаторе (Pd или Pt) циклогексан и его гомологи дегидрируются до бензола и его гомологов:



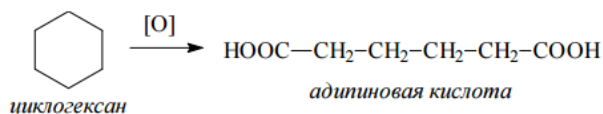
2. С галогенами идет реакция замещения при нагревании или ультрафиолетовом освещении:



С галогеноводородами (HCl, HBr) и серной кислотой они не реагируют. С азотной кислотой идет реакция нитрования по методу Коновалова:

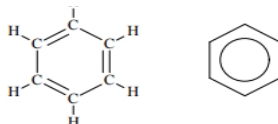


4. При действии сильных окислителей (конц. раствор KMnO_4) идет окисление с разрывом кольца, и образуются дикарбоновые кислоты:

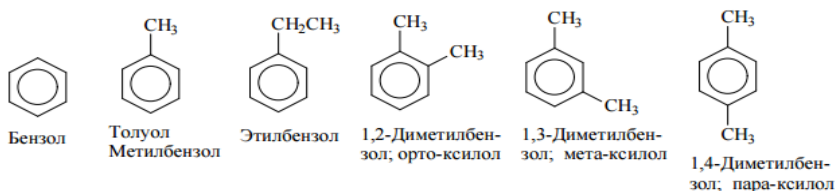


3.2.2. Ароматические углеводороды (арены)

Общая формула аренов C_nH_{2n-6} . Это углеводороды, в молекулах которых присутствует бензольное кольцо:

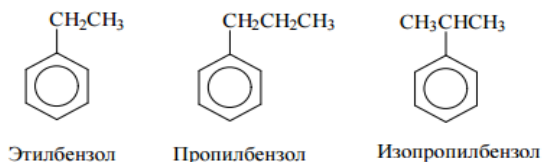


Простейшие представители этого класса углеводородов:

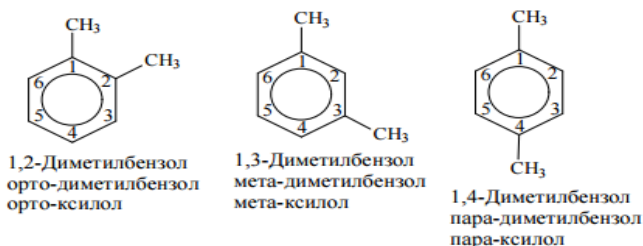


Названия гомологов бензола строятся следующим образом:

- при наличии одного заместителя в ароматическом кольце называют сначала заместитель, затем добавляют *бензол*:

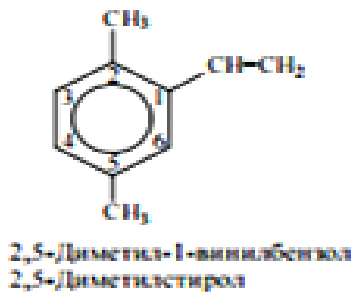
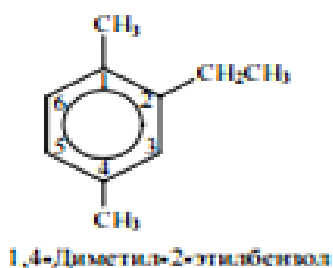


- при наличии двух заместителей положение заместителей нумеруется. При этом может быть три варианта взаимного расположения заместителей:



Кроме того, для обозначения положений 1, 2 – может применяться приставка *орто* -, для 1, 3 – приставка *мета* -, для 1, 4 – приставка *пара*-;

- при наличии трех и более заместителей также нумеруется положение заместителей. Из возможных порядков заместителей выбирается тот, при котором сумма номеров заместителей будет наименьшей. Например:



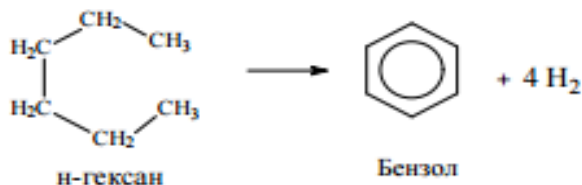
Природные источники ароматических углеводородов:

а) каменноугольная смола, которая получается при сухой перегонке каменного угля;

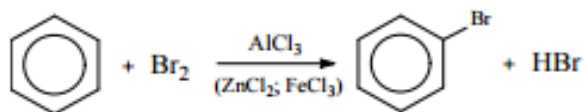
б) нефть – содержание ароматических углеводородов в нефтях составляет от 5 до 35 %.

Из синтетических методов получения ароматических углеводородов нельзя не отметить следующие:

1. Получение из алканов, имеющих в цепи не менее шести атомов углерода, реакцией дегидроциклизации. Эту реакцию проводят при температуре 450–500 °С на окисных катализаторах (Cr_2O_3 на Al_2O_3).

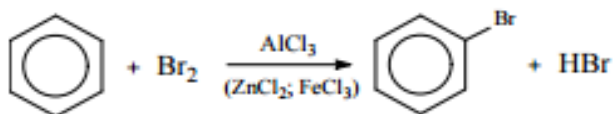


Так, молекула бензола присоединяет 3 молекулы водорода с образованием циклогексана, однако эта реакция идет при температуре 180–200 °С на катализаторах Ni, Pt, Pd.

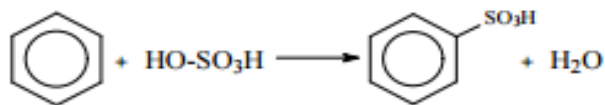


Но в целом для ароматических углеводородов более характерны реакции замещения [3, 9].

1. В присутствии катализаторов хлор и бром замещают атомы водорода в молекуле бензола

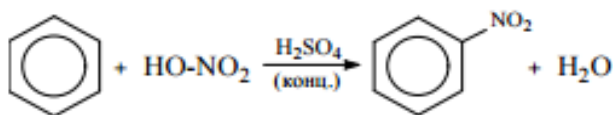


2. С кислотами HCl и HBr бензол не реагирует, а с концентрированной H₂SO₄ происходит замещение атома водорода на сульфогруппу (-SO₃H) и образуется бензолсульфокислота:



Это реакция идет при комнатной температуре.

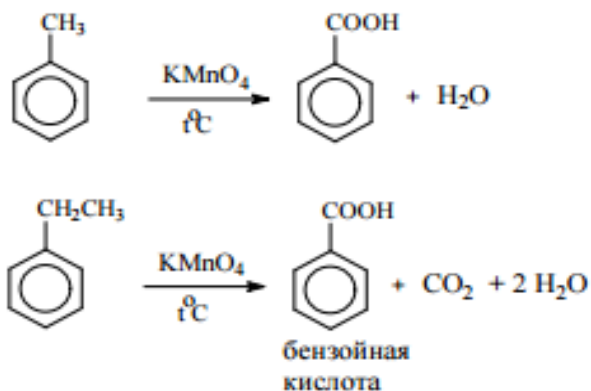
3. При действии на бензол смеси конц. H₂SO₄ и конц. HNO₃ (нитрующей смеси) происходит замещение в бензоле атома водорода на нитрогруппу – NO₂



Необходимо отметить, что если в бензольном кольце уже есть заместители (группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3$, $-\text{Br}$ и т. д.), они по-разному будут влиять на реакционную способность ароматического кольца в реакциях замещения.

4. Бензольное кольцо устойчиво к воздействию температуры. Бензол при температурах крекинга ($450\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$) не расщепляется, а в основном конденсируется с образованием кокса.

5. Бензольное кольцо также устойчиво к действию окислителей. При действии сильных окислителей гомологи бензола окисляются по боковым цепям с образованием карбоновой кислоты (чаще всего бензойной):



3.3. Кислородсодержащие органические соединения

К кислородсодержащим соединениям относят большую группу органических соединений, в молекулах которых содержатся углеродные атомы, непосредственно связанные с кислородом. К этим соединениям относятся:

класс соединений	общая формула
спирты	$R-OH$
альдегиды	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$
кетоны	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R'$
карбоновые кислоты	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$
простые эфиры	$R-O-R'$
сложные эфиры	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$

Каждый из этих классов имеет группу определенного состава и строения, содержащую кислород-функциональную группу. Наличием этой группы в молекулах кислородсодержащих соединений определяются во многом особенности химических свойств каждого класса соединений [4].

3.3.1. Спирты

Спирты – это класс соединений, в состав которых входит функциональная группа – OH. Например:

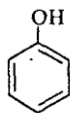
Предельные спирты:

CH_3-OH	<i>метиловый спирт, метанол</i>
CH_3-CH_2-OH	<i>этиловый спирт, этанол</i>
$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	<i>пропиловый спирт, пропанол-1</i>
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	<i>изопропиловый спирт, пропанол-2</i>

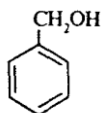
Непредельные спирты:

$CH_2=CH-CH_2-OH$ - *аллиловый спирт*

Соединения, в которых гидроксильная группа связана непосредственно с углеродным атомом ароматического кольца, называют *фенолами*, а если гидроксильная группа находится в боковой цепи – *ароматическими спиртами*. Например:



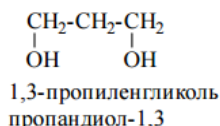
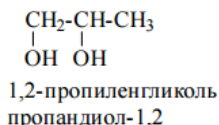
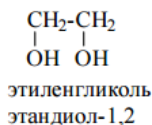
фенол



бензиловый спирт

Приведенные выше спирты имеют в своем составе только одну гидроксильную группу, поэтому их называют одноатомными спиртами.

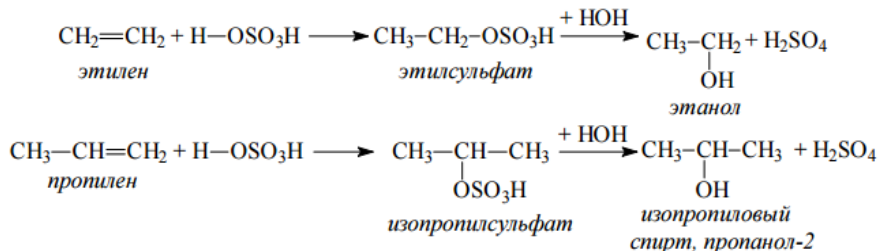
Спирты, имеющие в молекуле две гидроксильные группы, называют двухатомными спиртами или **гликолями**. Например:



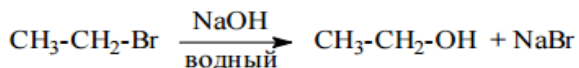
Соединения с тремя гидроксильными группами в молекуле – это трехатомные спирты. Например: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{--CH}(\text{OH})\text{--CH}_2(\text{OH})$ – *глицерин*.

Методы получения спиртов:

1. Спирты можно получить действием воды на алкены. Реакцию проводят в присутствии серной кислоты, при этом сначала образуется эфир серной кислоты, а затем под действием воды – соответствующий спирт.



2. Кроме того, спирты можно получать действием водного раствора щелочи на галогенпроизводные (гидролиз галогенпроизводных):

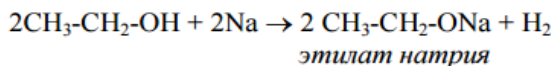


3. Этиловый спирт получают брожением глюкозы:

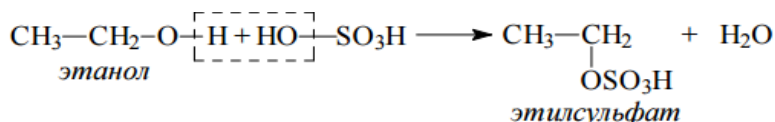


Основные реакции спиртов – это реакции по гидроксильной группе.

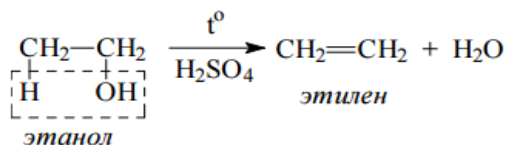
1. Спирты реагируют с металлическим натрием. При этом водород в гидроксильной группе замещается на металл – образуется алколят и выделяется водород:



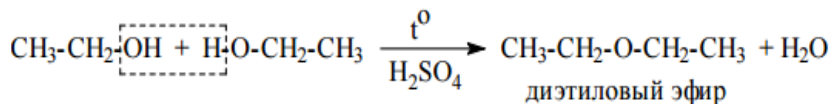
2. Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами, при этом происходит образование сложных эфиров:



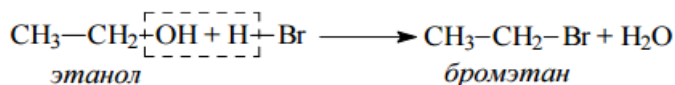
3. При нагревании спиртов с водоотнимающими средствами происходит отщепление молекулы воды от молекулы спирта и образуется алкен:



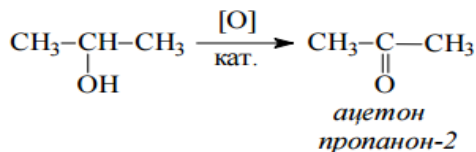
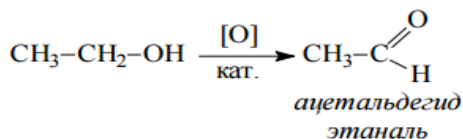
4. Если эту реакцию проводить в избытке спирта и при температуре, не превышающей 160 °С, происходит отщепление молекулы воды от двух молекул спирта и образуется простой эфир:



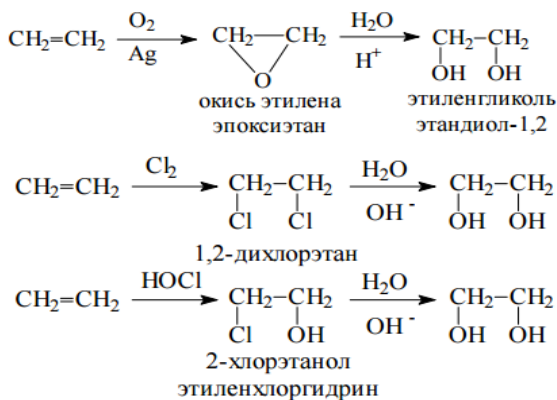
5. При действии галогенводородов (HCl, HBr, HI) гидроксильная группа замещается на галоген (Cl, Br, I)



6. Спирты окисляются сильными окислителями или кислородом воздуха при температуре 300–500 °С на катализаторах. При этом первичные спирты образуют альдегиды, вторичные – кетоны.

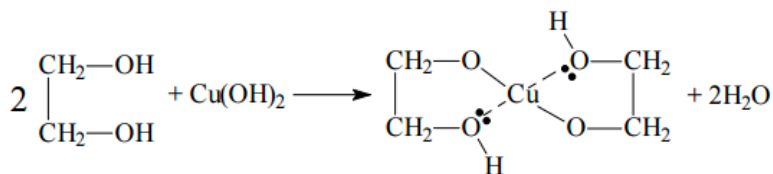


Для получения двухатомных спиртов (гликолей) применимы те же способы, что и для одноатомных спиртов. Этиленгликоль обычно получают из этилена следующими методами:



Гликоли дают все реакции одноатомных спиртов с тем лишь различием, что в реакции могут участвовать как одна, так и две гидроксильные группы.

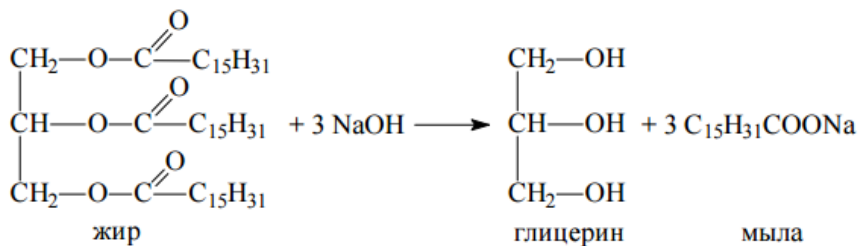
При действии на гликоли гидрата окиси меди образуется голубой осадок комплексного соединения. Эта реакция используется как качественная реакция на гликоли.



Этиленгликоль применяется как антифриз для автомобильных двигателей, т. к. понижает температуру застывания воды. Полиэфиры этиленгликоля находят применение в различных отраслях промышленности.

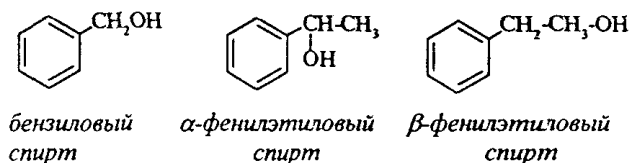
Первым представителем трехатомных спиртов является глицерин. Его получают гидролизом жиров, которые представляют собой сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

Гидролиз жиров обычно называют омылением, поскольку образующиеся при этом натриевые соли высших жирных кислот являются мылами. Глицерин также получают из пропилена, который выделяют из газов процессов крекинга.



Химические свойства глицерина обусловлены наличием трех гидроксильных групп, при этом глицерин может давать три ряда производных: моно-, ди- и трипроизводные. Глицерин применяется в парфюмерии, кондитерском производстве, для получения нитроглицерина.

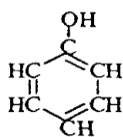
Ароматические соединения, у которых гидроксильная группа находится при углеродном атоме в боковой цепи, называют ароматическими спиртами. Их простейшими представителями являются:



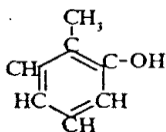
Для этих спиртов присущи способы получения и химические свойства, которые характерны для алифатических спиртов. Эти спирты представляют практический интерес, поскольку в свободном виде и в виде эфиров широко распространены в растительном мире и часто в виде сложных эфиров применяются в парфюмерии из-за приятного запаха. Например, бензиловый спирт в свободном виде или в виде эфиров встречается в масле жасмина, β-фенил-этиловый спирт является основной составляющей в розовом масле [3, 5].

3.3.2. Фенолы

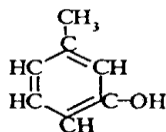
Фенолы – органические соединения, в которых гидроксильная группа связана непосредственно с углеродным атомом ароматического кольца. Простейшие представители:



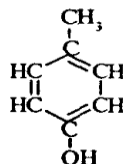
фенол



орто-крезол

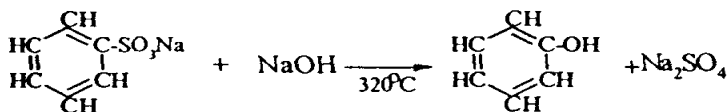


мета-крезол



пара-крезол

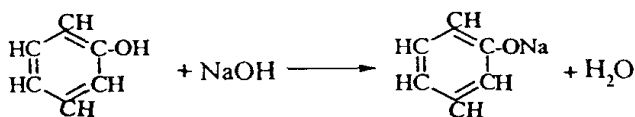
Фенол получают сплавлением солей сульфокислот со щелочами:



Этот метод применяется в промышленности.

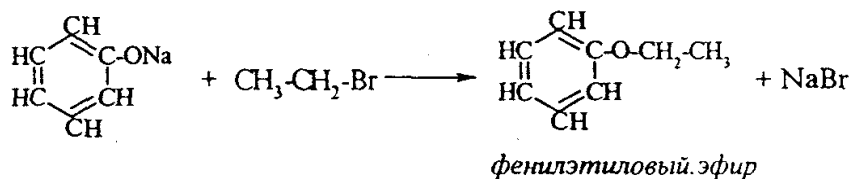
Химические свойства фенола

1. Фенолы проявляют большую кислотность, чем спирты, однако они слабее, чем карбоновые кислоты. Фенолы реагируют со щелочами, с образованием фенолятов:

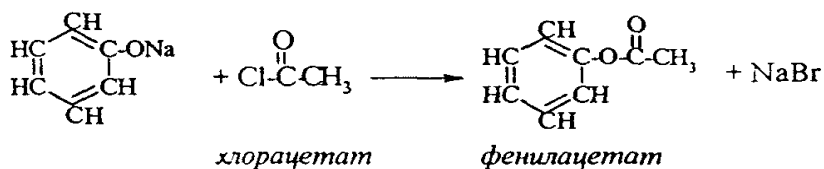


фенолят натрия

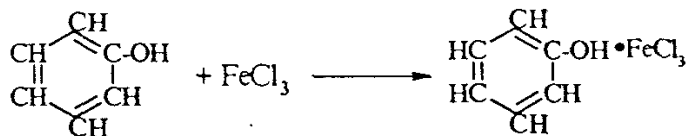
2. Феноляты реагируют с галогенпроизводными с получением эфиров фенолов:



3. С галогенангидридами кислот феноляты образуют сложные эфиры:

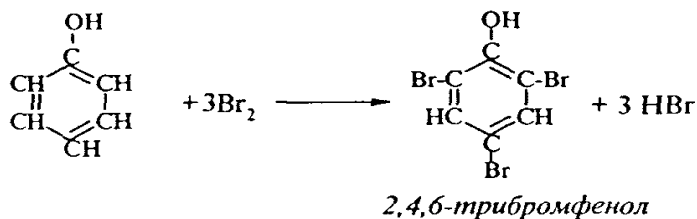


4. С хлоридом железа (III) – FeCl₃ фенол дает комплексные соединения с фиолетовым окрашиванием. Реакция используется как качественная при определении фенолов:

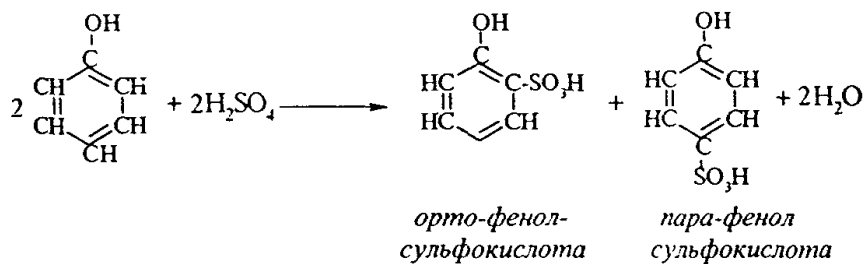


Кроме того, для фенолов характерны реакции замещения (сульфирования, нитрования, галогенирования) в ароматическом кольце, при этом группа OH проявляет себя как очень активный заместитель первого рода, и эти реакции замещения для фенола проходят намного легче, чем для бензола[11].

1. Так, при действии на фенол бромной воды идет замещение сразу трех атомов водорода при углеродных атомах ароматического кольца на бром, и образуется 2,4,6-трибромфенол:

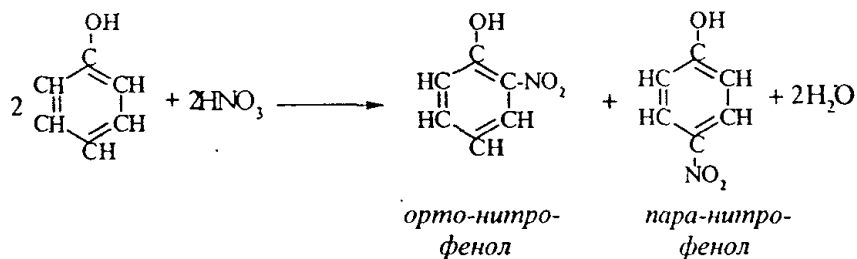


2. При сульфировании фенола получают орто- и пара-фенолсульфонокислоты:

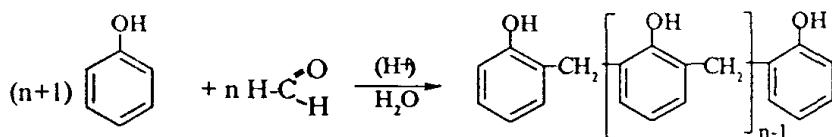


3. Нитрование фенола идет уже при действии разбавленной азотной кислоты.

Получается смесь орто - и пара-нитрофенолов:



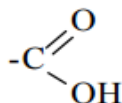
4. В присутствии кислых катализаторов фенол вступает в реакцию поликонденсации с формальдегидом:



По такой схеме в промышленности получают фенолформальдегидные смолы.

3.3.3. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты – это производные углеводородов, в молекулах которых содержится карбоксильная группа



Общая формула одноосновных кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

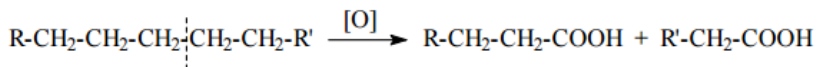
Простейшие представители предельных одноосновных кислот:

$\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$	муравьиная кислота, метановая кислота
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	уксусная кислота, этановая кислота
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	пропионовая кислота, пропановая кислота
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	масляная кислота, бутановая кислота
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	изомасляная кислота, 2-метилпропановая кислота

Карбоновые кислоты содержатся в нефтях в количестве от десятых долей процента до 3 %. В нефтях найдены карбоновые кислоты с алифатическими радикалами (CH_3 -, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ -, и т. д. до 24 атомов углерода в молекуле) с нафтеновыми и ароматическими радикалами.

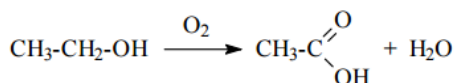
Нефтяные кислоты выделяют из нефтей и далее используют для получения мыла, антисептиков, наполнителей для взрывчатки. В промышленности кислоты получают также окислением высокомолекулярных парафиновых углеводородов, выделенных из нефтей.

Окисление проводят кислородом воздуха при температуре 100–150 °С в присутствии катализаторов:

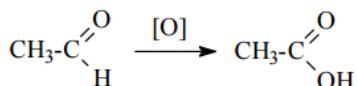


Кроме того, карбоновые кислоты получают окислением:

а) первичных спиртов при температуре 300-500 °С в присутствии катализаторов:



б) альдегидов:

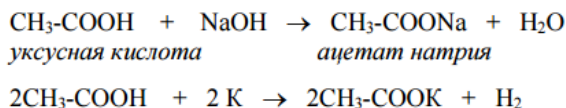


В карбоновых кислотах, в отличие от альдегидов и кетонов, не проявляются специфические свойства карбонильной группы. Основными же реакциями карбоновых кислот являются реакции замещения –H или –OH, приводящие к образованию различных функциональных производных.

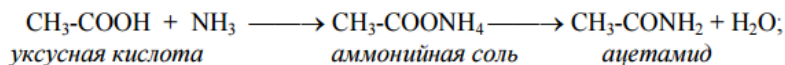
Все органические кислоты являются более слабыми кислотами, чем любая минеральная кислота.

Некоторые важнейшие свойства карбоновых кислот:

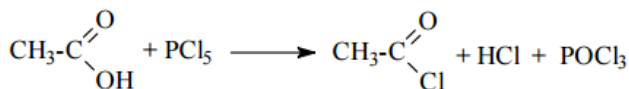
1. Органические кислоты с металлами или гидроксидами металлов способны образовывать соли:



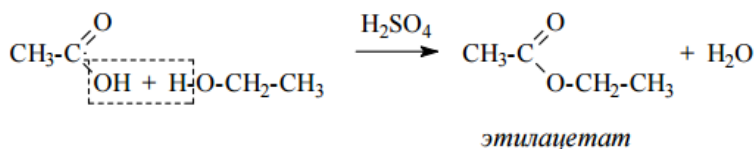
2. При действии аммиака на кислоты образуются аммонийные соли, которые при нагревании теряют воду и образуют амиды кислот:



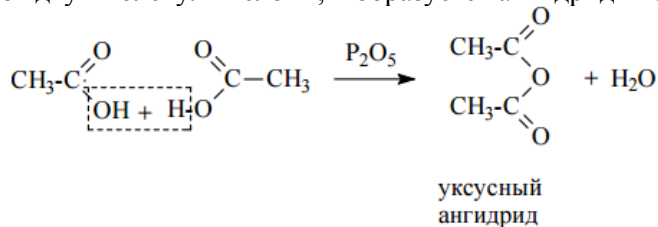
3. При взаимодействии с PCl_5 карбоновые кислоты дают хлорангидриды кислот:



4. Со спиртами карбоновые кислоты образуют сложные эфиры. Реакция эта происходит в присутствии минеральных кислот:



5. При действии P_2O_5 происходит отщепление молекулы воды от двух молекул кислоты, и образуется ангидрид кислоты:



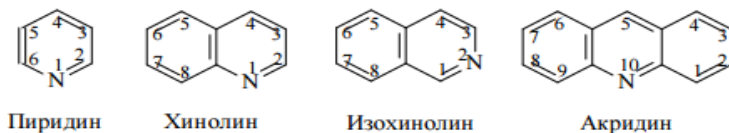
Хлорангидриды и ангидриды кислот во многих химических реакциях более активны, чем сами кислоты [1].

3.4. Соединения азота и серы

3.4.1. Азотсодержащие соединения

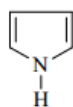
Органических азотистых соединений в нефтях в среднем не более 2–3 % и максимально (в высокосмолистых нефтях) до 10 %. Большая часть азота концентрируется в тяжелых фракциях и в остаточных продуктах. Азотистые соединения нефти принято делить на основные и нейтральные.

Вещества основного характера могут быть отделены от нефти обработкой слабой серной кислотой. Количество азотистых оснований составляет в среднем 30 % от суммы всех соединений азота. При перегонке они попадают в дистилляты. Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех. В основном они являются гомологами пиридина, хинолина, изохинолина, а также в меньшей степени акридина:

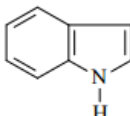


В настоящее время установлено строение многих выделенных из нефти ближайших гомологов азотистых оснований этих классов. Пиридин и его гомологи – жидкости с резким запахом. Пиридин кипит при 115,26 °С, является хорошим растворителем. Хинолин и изохинолин имеют температуру кипения (т. кип.) ~240 °С. Изохинолин плавится при 25 °С. Акридин – кристаллическое вещество с температурой плавления (т. пл.) 107 °С.

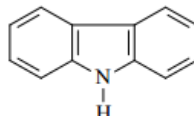
Нейтральные вещества составляют большую часть (до 80 %) азотистых соединений нефти и концентрируются в высокомолекулярной части нефтей. Строение и свойства их изучены мало. Можно считать доказанным наличие в некоторых нефтях гомологов пиррола, индола, карбазола:



Пиррол



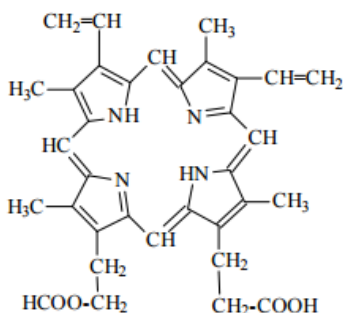
Индол



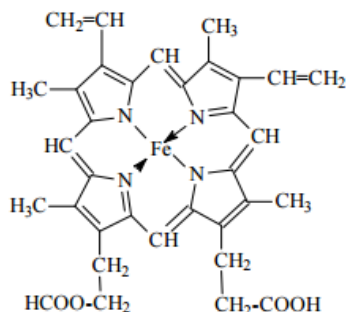
Карбазол

Азотистые соединения – как основные, так и нейтральные – достаточно хорошо изучены.

В 1934 г. Трейбс открыл наличие в нефтях порфиринов. В дальнейшем они были обнаружены во многих нефтях. Строение их показывает, что они близки к гемину (красящее вещество крови) и хлорофиллу. В составе их молекулы имеется четыре пиррольных кольца. Порфирины весьма склонны к образованию комплексных соединений с металлами. В нефтях они находятся как в свободном состоянии, так и в виде комплексов с ванадием, никелем и железом [1, 5].



Прото-порфирин



Гем гемоглобина

3.4.2. Сернистые соединения нефти

О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Это определение не дает точного представления о содержании сернистых соединений, если не известен их средний молекулярный вес. Ориентировочно можно принять, что количество сернистых соединений в нефти в 10–12 раз превышает количество серы, найденной по анализу. Конечно, для

низкомолекулярных фракций этот коэффициент ниже, а для высокомолекулярных остатков может достигать до 15.

Основная масса сернистых соединений нефти имеет большой молекулярный вес и высокую температуру кипения. Поэтому от 70 до 90 % всех сернистых соединений концентрируется в мазуте и гудроне.

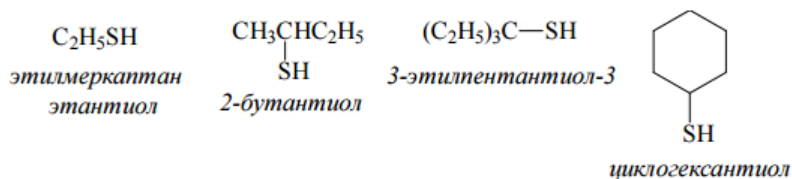
Во многих нефтях, например, в месторождениях Самарской области, обнаружена элементарная сера. В нефти она находится в растворенном состоянии и при перегонке частично переходит в дистиллятные продукты. Элементарная сера – очень агрессивный агент по отношению к цветным металлам, и особенно к меди и ее сплавам.

В некоторых нефтях находится в растворенном состоянии и сероводород. Однако в дистиллятах наличие его чаще всего является следствием термического разложения других сернистых соединений. Сероводород очень токсичен, вызывает коррозию. Главная масса серы входит в состав различных органических соединений – производных углеводородов и смолистых веществ.

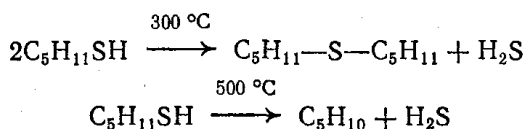
В различных нефтях обнаружены сернистые соединения следующих типов: меркаптаны или тиоспирты (тиолы); алифатические сульфиды или тиоэфиры (тиоалканы); моноциклические сульфиды или полиметиленсульфиды; тиофен и его производные; полициклические сернистые соединения.

Меркаптаны (тиолы). Имеют строение RSH . Метилмеркаптан (метантиол) – газ с т. кип. $5,9^\circ\text{C}$. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи – жидкости, нерастворимые в воде. Температура кипения меркаптанов $\text{C}_2\text{--C}_6$ $35\text{--}140^\circ\text{C}$. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом. У низших представителей этот запах настолько интенсивен, что обнаруживается в ничтожных концентрациях ($0,6 \times 10^{-4}$ — 2×10^{-6} % для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$). Это их свойство используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта. Содержание меркаптанов в нефтях невелико. Так, в башкирских и татарских нефтях оно колеблется от 0,1 до 15,1 % от общего содержания сернистых соединений. Исключением является сибирская марковская нефть. В бензине из этой нефти определено 0,5 % меркаптановой серы.

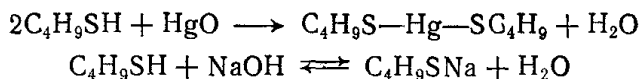
Меркаптаны нефти хорошо изучены. Из нефтей выделено более 50 индивидуальных соединений этого класса, включая первичные, вторичные, третичные и моноциклические меркаптаны с числом углеродных атомов от 1 до 8. Например:



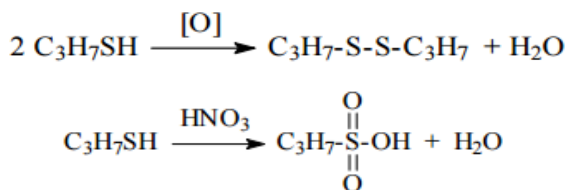
При нагревании до 300 °С меркаптаны образуют сульфиды с выделением сероводорода, а при более высокой температуре разлагаются на сероводород и соответствующий непредельный углеводород:

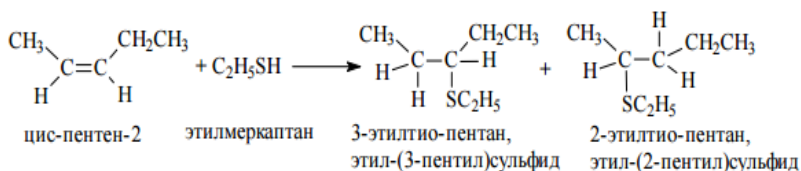


По химическим свойствам меркаптаны напоминают спирты. Со щелочами и окислами тяжелых металлов они образуют меркаптиды. Чем выше молекулярный вес меркаптанов, тем легче их меркаптиды гидролизуются водой, что затрудняет их удаление при щелочной очистке:



Слабые окислители и даже воздух окисляют меркаптаны до дисульфидов, а сильные – до сульфокислот:





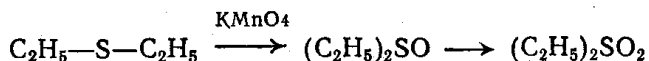
Алифатические сульфиды имеют строение R-S-R'. Это жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C₂ – C₇ имеют низкие температуры кипения (37–150 °C) и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят.

Сульфиды составляют основную часть сернистых соединений, попадающих при разгонке в светлые дистилляты. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе колеблется от 50 до 80 % от суммы сернистых соединений в этих фракциях.

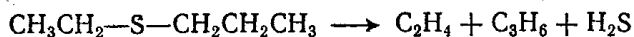
Как и меркаптаны, индивидуальные представители класса сульфидов с числом углеродных атомов до семи найдены во многих нефтях.

По химическим свойствам сульфиды – нейтральные вещества, не реагирующие со щелочами, хорошо растворяющиеся в серной кислоте. Характерной особенностью их является способность давать устойчивые комплексные соединения со многими веществами, такими, как хлорид ртути (II), фтороводород, фторид бора, сернистый ангидрид и др.

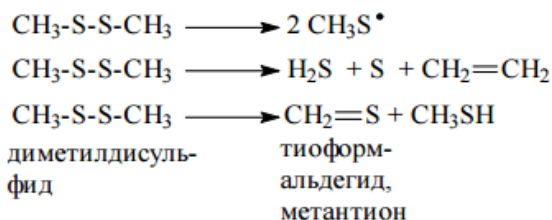
Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов (через сульфоксиды):



При 400°C и выше сульфиды разлагаются на сероводород и непредельные углеводороды:



В некоторых нефтях в небольших количествах найдены также дисульфиды RSSR. При нагревании уже до 200°C они выделяют серу, сероводород и меркаптаны:



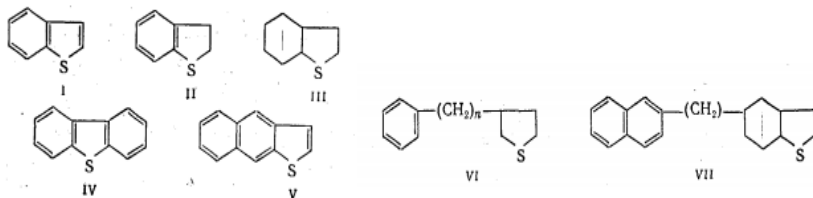
Моноциклические сульфиды найденные в нефтях, представляют собой насыщенные пяти или шестичленные гетероциклы с атомом серы – тиофан и циклогексилсульфид. Тиофан — жидкость с т. кип. 121 °С, с неприятным запахом. Пентаметилсульфид кипит при 142 °С. Циклические сульфиды с металлами не реагируют, термически они более устойчивы, чем сульфиды с открытой цепью. Из различных нефтей выделено около 20 индивидуальных представителей

моноклических сульфидов, в основном метильных и полиметильных производных тиафана. По химическим свойствам они близки к ациклическим сульфидам, но отличаются большей стабильностью [1].

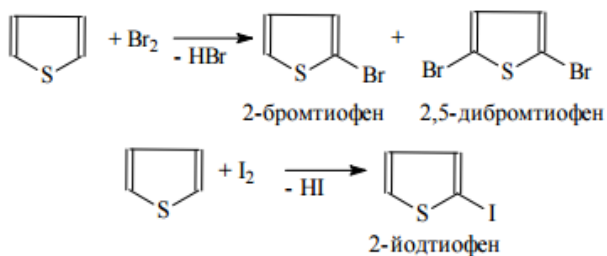


Тиофен был открыт в 1882 г. в каменноугольной смоле. В дальнейшем тиофен и его гомологи были обнаружены в продуктах высокотемпературной переработки нефти, а в последнее время и во фракциях первичной перегонки. Тиофен и его гомологи представляют собой жидкости с ароматическим запахом, близкие по физическим и химическим свойствам к бензольным углеводородам. В серной кислоте тиофен хорошо растворяется, на чем основана очистка от него каменноугольного бензола.

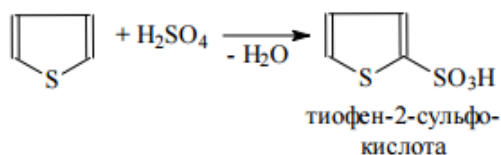
Полициклические сернистые соединения попадают при разгонке в керосиновые и масляные фракции. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных сернистых соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Многие исследователи считают, что наиболее вероятными типами высокомолекулярных сернистых соединений являются такие, в которых основные структурные элементы представлены следующими соединениями: бензтиофеном (I), бензтиофаном (II), тионафтенем (III), дибензтиофеном (IV), нафтотиофеном (V), неконденсированными системами (VI, VII) и им подобные:



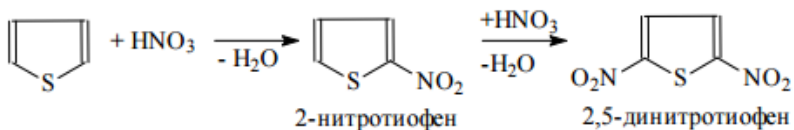
По химическим свойствам тиофен более реакционноспособен, чем бензол, и во многом сходен с пирролом. Реакции электрофильного замещения протекают, в основном, в положения 2,5:



Серная, хлорсульфоновая кислоты легко превращают тиофен в сульфокислоту



Нитрование тиофена осуществляется легко уже разбавленной азотной кислотой [6, 10]:



3.5. Асфальто-смолистые соединения нефти

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[3–5].

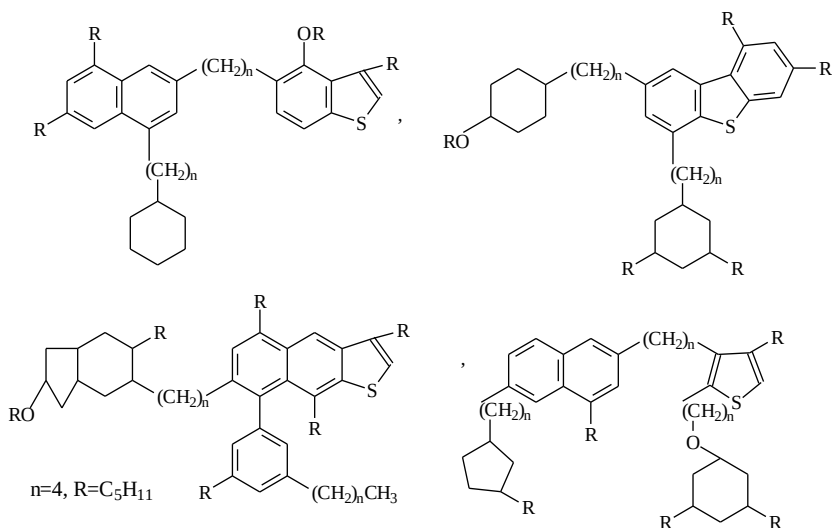
Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных соединений смешанных структур, содержащих азот, серу, кислород, металлы. Их много в тяжёлых нефтях Казахстана, Средней Азии, Башкирии. Их летучесть невелика, в бензиновый и керосиновый дистилляты они не попадают. Наиболее богаты смолисто-асфальтовыми веществами молодые нефти ароматического основания.

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

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

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

Основными структурными элементами 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.

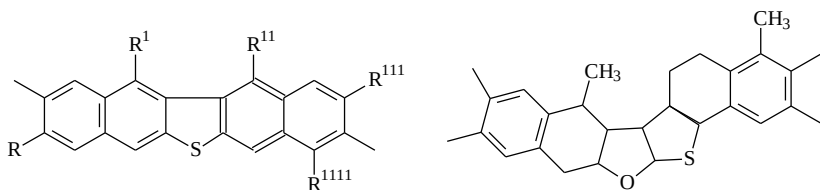
Смолы легко сульфатируются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой.

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 [5–7].

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.

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. Большей 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.

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 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 [8].

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 [2–5].

3.6. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана

В связи с истощением запасов легких нефтей в мире возрос интерес к трудноизвлекаемым, высоковязким и парафинистым нефтям. Известно, что в Казахстане ежегодно добывается более 70 % нефти с высоким содержанием парафинов. Сбор и транспорт таких нефтей ставит перед нефтяниками ряд сложных технических проблем.

Химический состав нефти и ее физические свойства тесно связаны с методами ее добычи и транспортировки. Концентрирование парафинов, асфальтенов и смол приводит к увеличению плотности и вязкости нефти, изменяет ее коллоидную структуру и реологические характеристики, нефть становится трудноизвлекаемой.

Отложения парафинов в призабойной зоне пласта и на поверхности нефтепромыслового оборудования являются одним из серьезных осложнений при эксплуатации скважин, систем сбора и подготовки скважинной продукции. Парафиновые отложения снижают фильтрационные характеристики пласта, уменьшают полезное сечение насосно-компрессорных труб и, как следствие, значительно осложняют добычу и транспортировку нефти, увеличивают расход электроэнергии при механизированном способе добычи, приводят к повышенному износу оборудования.

Определение закономерностей изменения физико-химических свойств парафинистых нефтей могут быть использованы для повышения эффективности их добычи, исследования реологических характеристик, для выбора наиболее рациональных технологий повышения нефтеотдачи, транспортировки, переработки и хранения таких нефтей.

К парафинистым относят нефти с содержанием парафинов более 6 %. На основе исследований парафинистых нефтей, составленных в глобальной базе данных (БД) РАН по физико-химическим свойствам нефтей, включающей описание более 19200 образцов, составлена схема распределения нефтегазоносных бассейнов с парафинистыми нефтями в мире (рис. 3.1).

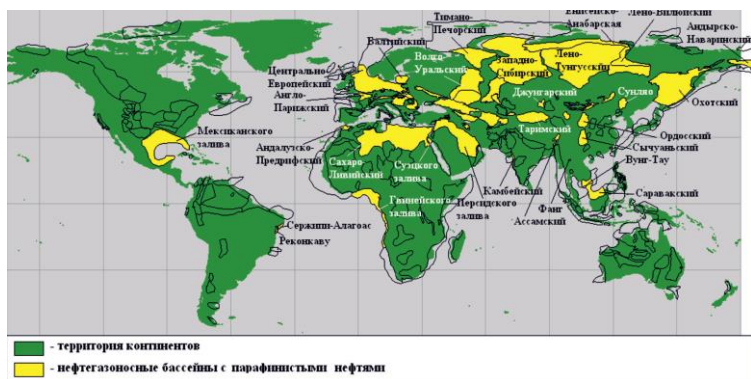


Рис. 3.1. Распределение нефтегазоносных бассейнов с парафинистыми нефтями в мире

На рис. 3.2 представлено распределение парафинистых нефтей по странам в соответствии с ресурсами парафинистых нефтей в этих странах. Первое место по ресурсам парафинистых нефтей занимает Россия, на втором месте – Казахстан и на третьем – Китай.

Одним из важнейших факторов, влияющих на условия добычи и перекачки нефти по нефтепроводам и дальнейшего ее хранения, является компонентный состав нефти, от которого зависят ее физико-химические и реологические свойства. Поэтому изучение компонентного состава и физико-химических

свойств нефти служит основой для оптимизации условий добычи, транспортировки и хранения нефти.

В мировом масштабе наибольшими запасами парафинистых нефтей обладают Россия, Казахстан и Китай. В табл. 3.1 представлены средние значения физико-химических свойств парафинистых нефтей в соответствии с глубиной залегания и возрастом нефтевмещающих пластов для месторождений Казахстана.

Из табл. 3.1 видно, что парафинистые нефти Казахстана в среднем вязкие, относятся к подклассу нефтей с повышенной вязкостью ($35\text{--}100 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$), средние по плотности ($840\text{--}880 \text{ кг/м}^3$), относятся к подклассу высокопарафинистых нефтей (10–20 %), малосернистые (до 0,5 %), смолистые (8–13 %), малоасфальтеновые (до 3 %), с низким содержанием фракции н.к. 200 °С (< 20 %) и средним содержанием фракции н.к. 300 °С (25–50 %).

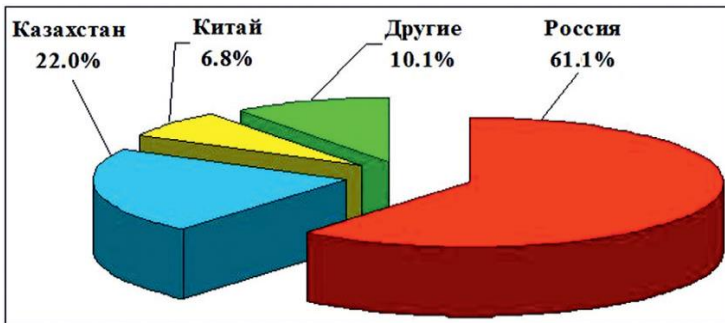


Рис. 3.2. Распределение ресурсов парафинистых нефтей по странам мира

Парафинистые нефти Казахстана наиболее тяжелые и вязкие, содержат большое количество парафинов, смол и асфальтенов и меньше всего дизельных фракций. Почти половина этих нефтей залегает на глубинах от 1000 до 2000 м, абсолютное большинство (почти 90 %) их являются мезозойскими (табл. 3.1).

По реологическим свойствам казахстанские парафинистые нефти имеют повышенную вязкость, большое содержание парафинов и небольшое содержание фракции, выкипающей до

350 °С, что потребует увеличения затрат энергии при вытеснении такой нефти из пластов и коллекторов, движении ее по стволу скважины и дальнейших транспортировке и хранении. Особенно актуальны эти проблемы при перекачке в холодный период года, поэтому изучение компонентного состава нефти позволяет в дальнейшем оптимизировать условия транспортировки и хранения нефти и дает возможность разрабатывать способы регулирования текучих свойств транспортируемой нефти.

Таблица 3.1
Физико-химические параметры и условия залегания
парафинистых нефтей Казахстана

Физико-химические показатели месторождений Казахстана	
Плотность, кг/м ³	849
Вязкость при 20 °С, м ² /с	65,18 * 10 ⁻⁴
Содержание, мас. %:	
серы,	0,33
парафинов,	17,56
смол,	9,56
асфальтенов	2,88
Фракция н.к. мас. %:	
200 °С	19,08
250 °С	-
300 °С	35,40
350 °С	42,32
Содержание кокса, мас. %	2,81
Газосодержание в нефти, м ³ /т	94,82
Содержание мас. %:	
ванадия,	0,002
никеля,	0,008
Термобарические условия:	
температура пласта, °С	82,09
пластовое давление, МПа	22,75
Глубина залегания, м	От 1000 до 3000 (более 70 % парафинистые нефти)
Возраст нефтемещающих пород	Мезозойские (более 88 % парафинистые нефти)

На рис. 3.3 приведена карта распределения месторождений Казахстана с парафинистыми нефтями 57 месторождений: из Прикаспийского бассейна – 22, из Северо-Кавказского – 23 и из Туранского – 12.

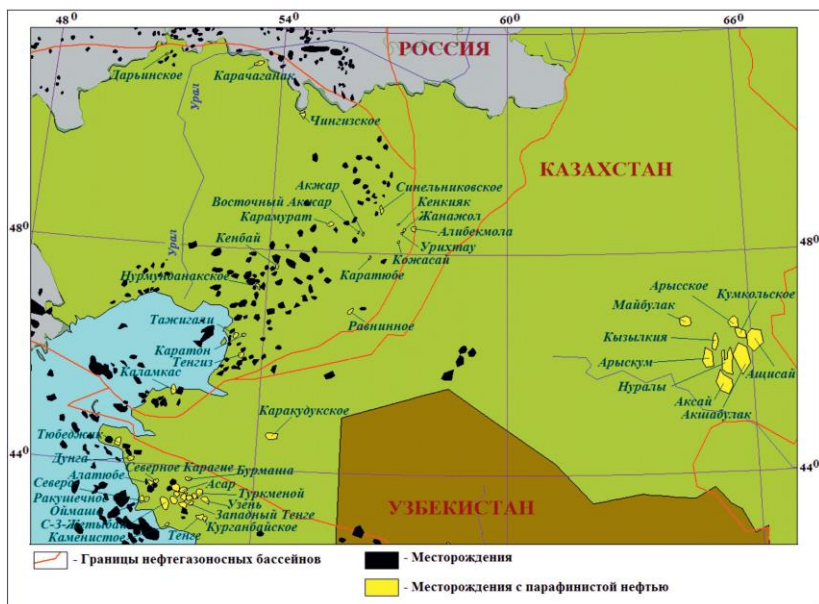


Рис. 3.3. Карта распределения месторождений Казахстана с парафинистыми нефтями

Изменения плотности и температуры застывания в зависимости от содержания парафинов для казахстанских парафинистых нефтей представлены на рис. 3.4. Список месторождений составлен в соответствии с увеличением концентрации парафинов в нефти в диапазоне колебаний от 6 % (месторождение Арысское) до 45 % (месторождение Акжар). По рис. 3.4 видно, что плотность нефти не зависит от содержания парафинов.

При изучении реологических свойств нефти одной из важнейших физических характеристик является температура застывания. При стремлении температуры к температуре застывания происходят образование центров кристаллизации и рост кристаллов парафинов. В процессе дальнейшей кристаллизации формируется уже структурированная система, трехмерный каркас которой связывает жидкую фазу нефти. Возникновение такой гелеподобной структуры препятствует течению нефти, обуславливает ее аномальные вязкопластичные свойства и приводит к потере текучести.

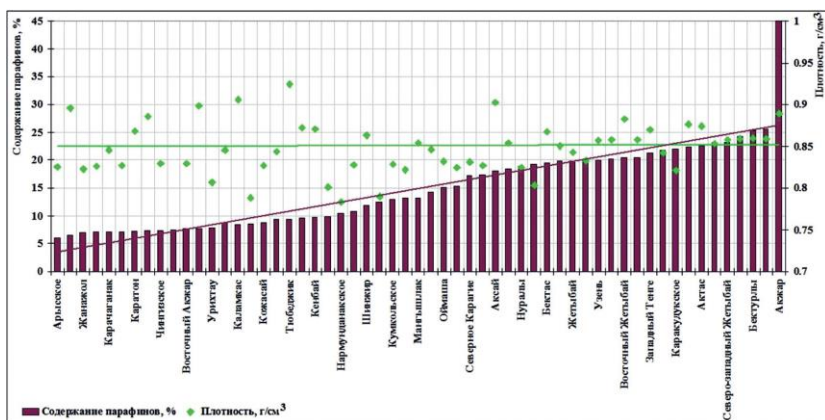


Рис. 3.4. Изменение плотности и содержания парафинов в нефти месторождений Казахстана

Изменение температуры застывания для казахстанских парафинистых нефтей в зависимости от содержания в них парафинов имеет сильную прямую линейную связь – тенденцию к росту при увеличении содержания парафинов (рис. 3. 5). При изменении концентрации парафинов от 6 до 45 % изменяется и температура застывания нефти от -20°C до $+35^{\circ}\text{C}$. Самую низкую температуру застывания -34°C имеет парафинистая нефть месторождения Тенгиз, а самую высокую $+36,67^{\circ}\text{C}$ – нефть месторождения Асар.

Также важным показателем реологических свойств нефти служит содержание дизельных фракций, т. к. парафины относятся к компонентам, связывающим жидкую фазу нефти и формирующим коллоидные частицы в ней, а содержание дизельных фракций является основной составляющей жидкой фазы нефти. Самое высокое содержание дизельных фракций отмечено для месторождения Тенгиз, самое низкое – для Тюбеджика (рис. 3.6).

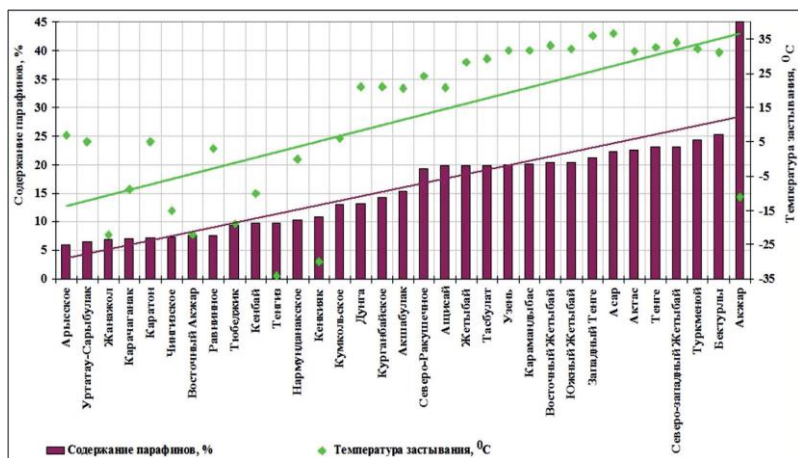


Рис. 3.5. Взаимосвязь температуры застывания от содержания парафинов в нефти месторождений Казахстана

Содержание дизельных фракций уменьшается в ряду месторождений Жанажол – Карачаганак – Чингизское – Тенгиз – Карамандыбас – Тенге – Акжар, что объясняет ухудшение реологических свойств нефтей в данном ряду. По рисунку 6 видно, что между содержанием дизельных фракций и парафинов имеется обратная линейная связь: чем выше содержание парафинов в нефти, тем меньше выход дизельных фракций.

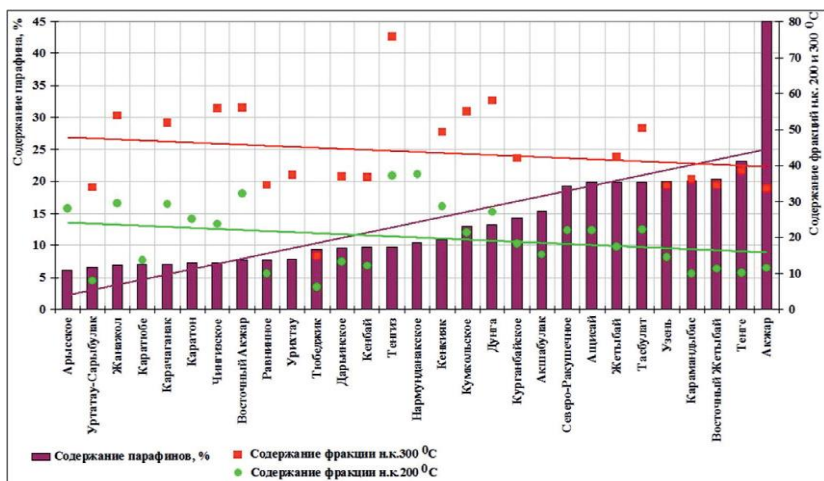


Рис. 3.6. Содержание парафинов и дизельных фракций в нефти месторождений Казахстана

Взаимосвязь в казахстанских нефтях содержания парафинов от содержания газа и азота показывает обратные линейные зависимости между содержанием парафинов и содержанием газа (рис. 3.7), а также между содержанием парафинов и содержанием азота (рис. 3.8) в нефтях.

При увеличении газосодержания нефти плотность и вязкость нефти уменьшаются, а ее текучесть увеличивается. Например, высокий газовый фактор имеет месторождение Урхатау ($412 \text{ м}^3/\text{т}$) с содержанием парафинов около 8 %. Самый низкий газовый фактор характерен для продуктивных пластов Северо-Западного Жетыбая ($24 \text{ м}^3/\text{т}$), где содержание парафинов выше 20 %.

Обычно азот присутствует во всех нефтях, хотя его содержание и не превышает 1 %. Для парафинистых нефтей Казахстана пределы концентрации азота колеблются от 0,03 до 0,4 %. Как видно по рис. 3.8, с ростом концентрации парафинов концентрация азота в среднем уменьшается.

Исходя из этих данных, можно сказать, что по реологическим параметрам казахстанские парафинистые нефти потребуют увеличения энергозатрат при вытеснении нефти из пластов и коллекторов, движении ее по забою, дальнейший транспортировке и хранении. Реологические свойства нефтей Казахстана определяются особенностями их компонентного состава.

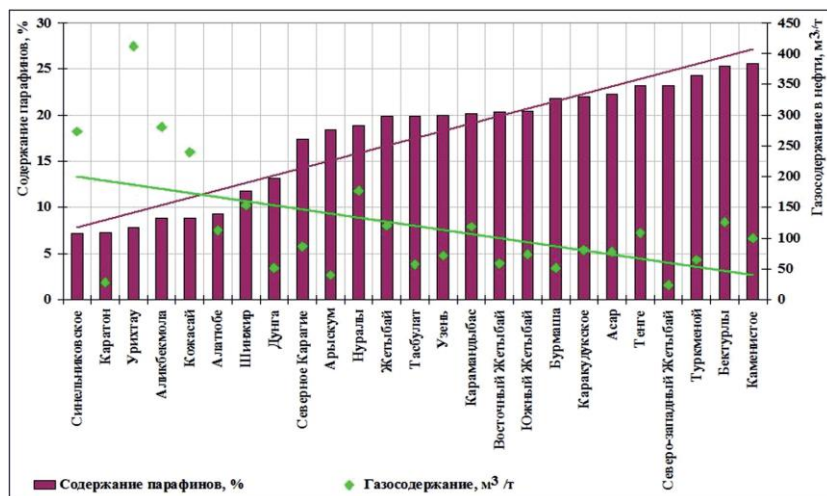


Рис. 3.7. Взаимосвязь газосодержания и содержания парафинов в нефти для месторождений Казахстана

Анализируя географические закономерности размещения парафинистых нефтей, можно сделать вывод, что количество нефтегазоносных бассейнов с парафинистой нефтью довольно значительно и составляет около 1/3 общего числа основных бассейнов мира. Эти бассейны расположены в Евразии (большая часть), Африке и Америке. И более 90 % мировых запасов парафинистых нефтей сосредоточено в России, Казахстане и Китае.

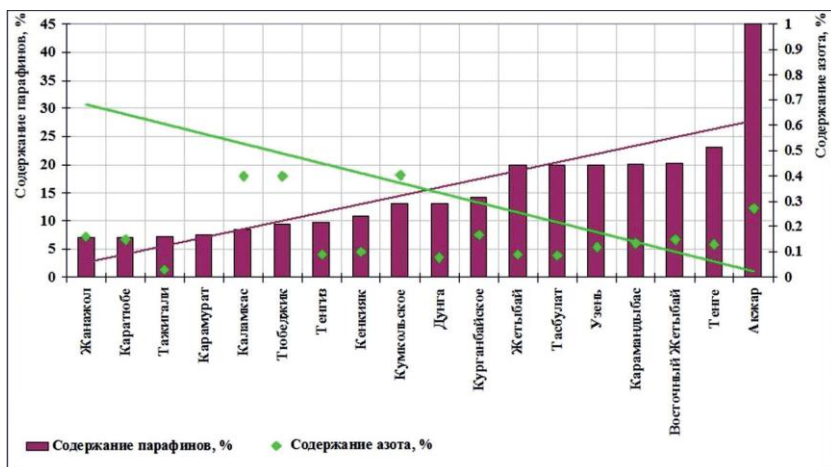


Рис. 3.8. Содержание парафинов и азота в нефти месторождений Казахстана

Сравнительный анализ физико-химических свойств парафинистых нефтей Казахстана показал, что с увеличением глубины залегания этих нефтей, а также с повышением пластовой температуры и давления, уменьшаются их вязкость и плотность, содержание серы, смол, асфальтенов, т. е. улучшаются качественные характеристики. По реологическим характеристикам, которые в значительной степени зависят от компонентного состава нефти, казахстанские парафинистые нефти отличаются высоким содержанием парафинов, большой вязкостью и небольшим содержанием дизельных фракций.

Перспективным способом улучшения реологических свойств нефтей, вязкость которых обусловлена большим содержанием парафинов, является использование депрессорных присадок [5]. Исследованиями установлено, что кроме специальных реагентов, выбор которых индивидуален, для регулирования процессов парафинообразования можно использовать компоненты самой нефти. Установлено, что введение в нефть при ее транспортировке асфальто - смолистых добавок при температуре выше температуры плавления

парафинов, приводит к стабилизации кристаллов парафина и препятствует процессу роста отложения парафина. Некоторыми авторами изучены также вопросы совместного использования депрессаторов и асфальто-смолистых добавок, что препятствует свободному протеканию данного процесса и улучшает реологические свойства нефти.

Полученные закономерности распределения парафинистых нефтей и особенности их физико-химических, реологических свойств могут быть использованы при определении оптимальных схем сбора и эффективных условий транспортировки таких нефтей, а также для совершенствования уже существующих систем подготовки скважинной продукции на нефтегазовых месторождениях [8].

Контрольные вопросы

1. Характеристика алканов – основного класса ациклических углеводородов нефти.
2. Характеристика алкенов – непредельных углеводородов: методы получения и основные химические свойства.
3. Характеристика диеновых углеводородов.
4. Методы получения и свойства алкинов ацетиленовых углеводородов.
5. Алициклические углеводороды: получение и свойства.
6. Ароматические углеводороды: особенности строения и свойства
7. Кислородсодержащие органические соединения – классы и свойства.
8. Характеристика соединений азота и серы в нефтях и нефтепродуктах.
9. Влияние соединений серы на процесс переработки нефтей.
10. Общая характеристика асфальтно-смолистых соединений нефти.
11. Минеральные компоненты нефти.
12. Особенности строения и свойства нефтей Казахстана.

4. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

4.1. Условия и причины образования нефтяных эмульсий

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.

При движении нефти по скважинам, она интенсивно перемешивается с водой и образует нефтяные эмульсии. Перерабатывать обводненную эмульгированную нефть нельзя. Даже если эмульсия не образовалась, то незначительное количество воды все же остается в нефти в растворенном или во взвешенном состоянии. А вместе с водой в нефть попадают и минеральные соли, вызывающие коррозию.

Эмульсией называется система двух взаимно нерастворимых или не вполне растворимых жидкостей, в которых одна содержится в другой во взвешенном состоянии в виде огромного количества микроскопических капель (коллоидных частиц). Жидкость, в которой распределены коллоидные частицы, называется дисперсионной средой, коллоидные частицы (вторая жидкость) – дисперсной фазой.

Одним из этапов промысловой подготовки сырых нефтей является их деэмульсация, которая производится путем отстоя в присутствии деэмульгаторов. Деэмульгаторы широко применяют как в процессах подготовки нефтей на промыслах, так и при глубоком обессоливании на блоках ЭЛОУ НПЗ.

Деэмульгаторы – это специальный класс химических реагентов для разрушения водонефтяных эмульсий. Деэмульгаторы представляют собой, как правило,

композиционные составы, включающие растворитель и активную основу. Основа, в свою очередь, состоит из поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных химических структур и модификаций, часто с привлечением добавок: полифункциональных соединений со свойствами смачивателей, диспергаторов, коагулянтов, флокулянтов. В настоящее время существует большая потребность в высокоэффективных отечественных деэмульгаторах, т. к. возрастает доля «проблемных» водонефтяных эмульсий.

В различных стадиях переработки, например при зашлачивании, нефть и ее продукты также тесно соприкасаются с водой. В этих случаях часто и образуются искусственные стойкие нефтяные эмульсии. Расслаивание нефтяных эмульсий в естественных условиях иногда наступает по истечении весьма длительного времени. Но чаще всего происходит частичное расслаивание, после которого между слоями воды и нефти остается промежуточный эмульсионный слой.

Стойкие эмульсии по внешнему виду представляют собой густые мазеобразные массы от светло-желтого до темного цвета. Эмульсии, образовавшиеся после промывки нефтепродукта, иногда имеют почти сметанообразный вид. Вязкость эмульсий значительно выше вязкости воды и нефти.

Нефтяные эмульсии чаще всего представляют собой эмульсии типа воды в нефти, в которых дисперсной средой является нефть, а дисперсной фазой – вода. Такая эмульсия гидрофобна: в воде она всплывает, а в бензине или других растворителях равномерно распределяется. Реже встречаются эмульсии типа нефть в воде, в которых дисперсной средой служит вода. Такая эмульсия гидрофильна: в воде она равномерно распределяется, а в бензине тонет.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями. Поверхностный слой (или просто поверхность) жидкости на границе с воздухом или другой жидкостью, как известно, характеризуется определенным поверхностным натяжением, т.е. силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностное натяжение (сигма) нефти и нефтепродуктов колеблется в пределах 0,02–0,05 Н/м [9–10].

Добавление некоторых веществ к чистым нефтяным поганам вызывает понижение их поверхностного натяжения (т. е. уменьшение сопротивления жидкости к увеличению своей поверхности) на границе с водой. Это явление носит общий характер. Как было отмечено, существуют вещества, которые сильно понижают поверхностное натяжение растворителя при добавлении даже в очень малых концентрациях – поверхностно-активные вещества –ПАВы.

Любая эмульсия образуется только в том случае, если возможно диспергирование (дробление) жидкости. Поэтому, чем меньше поверхностное натяжение, т. е. чем меньше жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности, тем легче будет идти образование капель.

Ясно, что чем больше размер капель (коллоидных частиц), тем больше вероятность их взаимного столкновения и слияния в частицы большего размера. Как правило, в этом случае происходит расслаивание эмульсии на два слоя жидкостей. Более тяжелая жидкость осядет на дно. Такие эмульсии не являются стойкими. Только при очень высокой степени дисперсности, когда диаметр капель дисперсной фазы измеряется десятymi долями микрометра (мкм^7) и межмолекулярные силы уравнивают гравитационные силы, разрушение эмульсии становится очень трудным делом.

Иное дело, если смесь двух нерастворимых жидкостей находится в условиях, в которых возможно диспергирование (дробление), и в нее добавляют какое-либо ПАВ. ПАВ адсорбируется на поверхности коллоидных частиц (капель), образует адсорбционный слой и тем самым понижает поверхностное натяжение [9].

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами. Ими являются такие полярные вещества нефти, как смолы, асфальтены, асфальтеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтенных кислот, а также различные неорганические примеси. Эти эмульгаторы относят к нефтяным ПАВ. Они обуславливают высокую стабильность нефтяных эмульсий, препятствуя слиянию и укрупнению частиц.

В образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды. Микрокристаллы твердых углеводородов, адсорбируясь на поверхности эмульсионных коллоидных частиц, образуют своеобразную броню.

В зависимости от свойств эмульгатора образуются разные по стойкости эмульсии. В сырой нефти обыкновенно образуются гидрофобная эмульсия типа вода в нефти, так как эмульгаторами в этом случае являются смолы. Они хорошо растворяются в нефти и не растворяются в воде. Смолы, адсорбируясь на поверхности раздела фаз нефть-вода, попадают в поверхностный слой со стороны нефти и создают прочную оболочку вокруг частиц воды.

Способы разрушения нефтяных эмульсий. Чтобы разрушить эмульсию необходимо создать условия для такого столкновения капель друг с другом, чтобы они слились в более крупные капли и далее способствовали расслоению жидкости. В промышленной практике для этого применяют следующие методы разрушения:

1. Механические – это отстаивание, фильтрование, обработка ультразвуком.
2. Термические – подогрев и отстаивание нефти от воды, промывка горячей водой.
3. Электрические – обработка в электрическом поле переменного и постоянного тока.
4. Химические – обработка различными деэмульгаторами.

Отстаивание применяется к свежим, легко разрушаемым эмульсиям. Расслаивание воды и нефти происходит вследствие разности в плотностях компонентов эмульсии.

Движение ионов в нефти, которая имеет гораздо большую вязкость, чем вода, вызывает движение жидкости и в ее объеме образуются электрогидродинамические потоки. Это происходит потому, что движение ионов вязкой жидкости передается нейтральным частицам, а это, в свою очередь, приводит к интенсивному перемешиванию жидкости, увеличивая интенсивность взаимодействия капель.

Химическое разрушение эмульсий достигается применением поверхностно-активных веществ – деэмульгаторов.

Проблема разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий стоит особенно остро при освоении месторождений природных битумов, тяжелых высоковязких и высокосернистых нефтей с повышенным содержанием механических примесей. Для подготовки к переработке такого сырья также необходимы высокоэффективные деэмульгаторы [9–10].

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.

4.2. Подготовка нефти к переработке

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 [9].

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 т. ч. *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 обессоливанию, 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 дэмульсации и уменьшает коррозию аппаратуры.

На рис. 4.1 изображена технологическая схема электрообессоливающей установки, совмещающей ступень термохимического обезвоживания и собственно ЭЛОУ. Такая обработка нефти производится предварительно на промысле и окончательно на нефтеперерабатывающем заводе [5, 9].

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

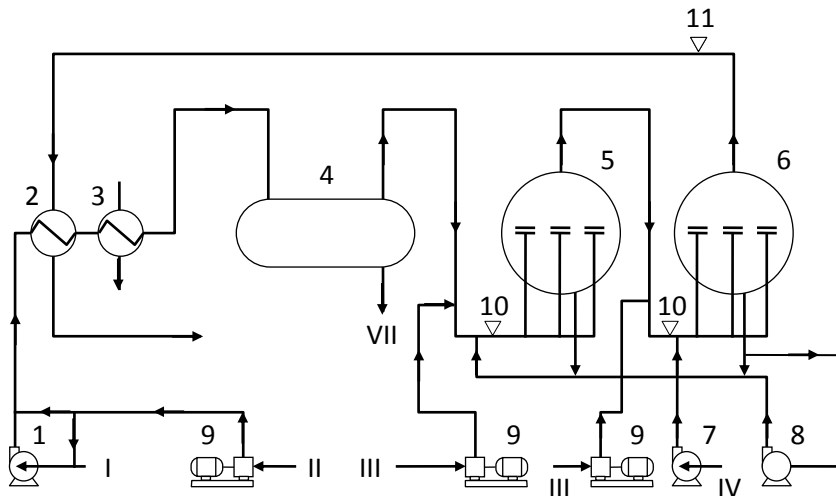


Рис. 4.1. Технологическая схема электрообессоливающей установки (ЭЛОУ) с шаровыми электродегидраторами:

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

Линии: I – сырая нефть; II – дэмульгатор; III – щёлочь;
IV – свежая вода; V – обессоленная нефть; VI – водяной пар;
VII – вода в канализацию

4.3. 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. 4.2), основными аппаратами которых являются *трубчатая печь* и *ректификационная колонна*.

Основы процесса сводятся к тому, что нефть, нагретая до 350°C 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°C , оказываются перегретыми по отношению к нефти, имеющей температуру 350°C , 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.

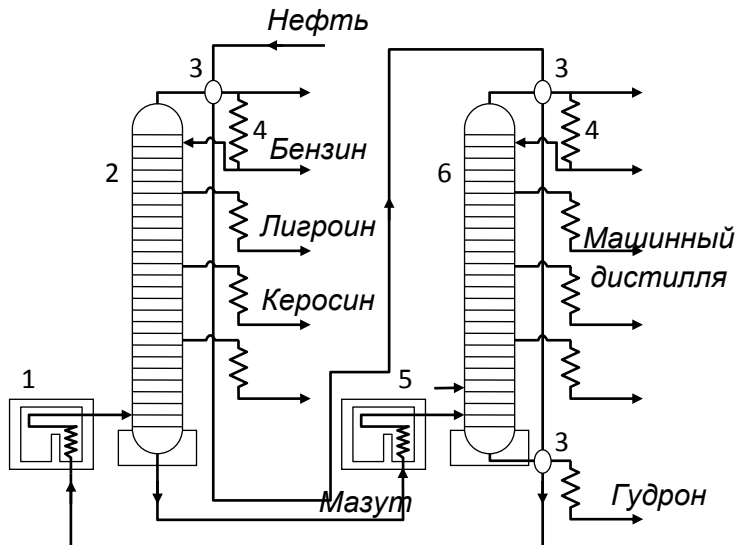


Рис. 4.2. Схема атмосферно-вакуумной установки для перегонки нефти: 1, 5 – трубчатые печи; 2, 6 – ректификационные колонны; 3 – теплообменники; 4 – конденсаторы

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 углеводородов 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. 4.3).

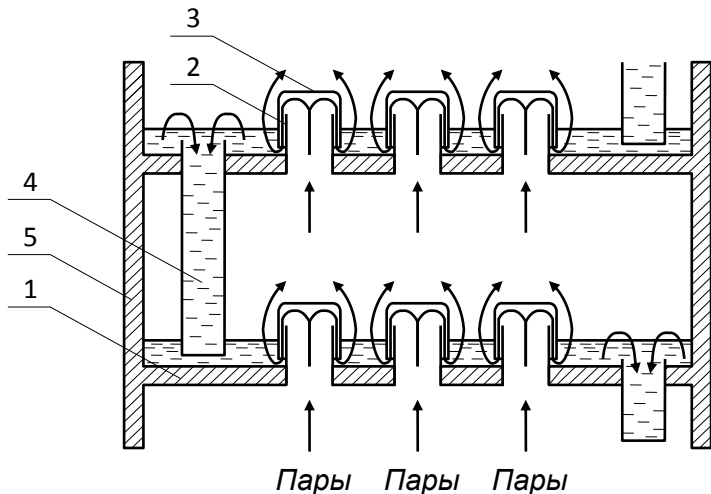


Рис. 4.3. Схема устройства и работы ректификационной тарельчатой колонны: 1 – тарелки; 2 – патрубки; 3 – колпачки; 4 – сливные стаканы; 5 – стенки колонны

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. Достигаемая 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°C 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. 4.1.

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

В начале её предварительно нагревают до $170\text{--}175^{\circ}\text{C}$ 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 [9–10].

Таблица 4.1
Фракции перегонки мазута

Фракция	Температура отбора, $^{\circ}\text{C}$	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

4.4. 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 %.

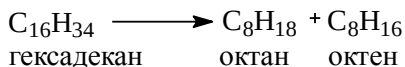
Впервые возможность технического использования процесса деструктивного разложения нефти и нефтепродуктов была установлена исследованиями Д. И. Менделеева и А. А. Летнего. В 1890 г. В. Г. Шухов разработал схему процесса и конструкцию основных аппаратов для проведения крекинга под давлением. Применение крекинга началось лишь с 1913 г. в США, а в СССР – в годы первой пятилетки.

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 [3–7].

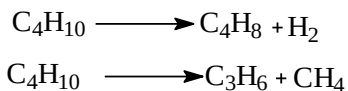
Однако можно установить некоторые закономерности в поведении отдельных классов углеводородов при высоких температурах.

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:



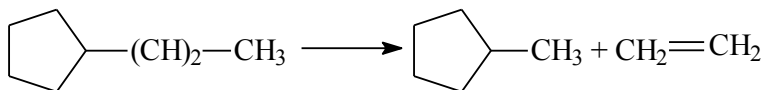
У низших алканов наблюдается также дегидрирование и распад с разрывом связи у конца углеродной цепи.

Изоалканы термически менее устойчивы, чем алканы нормального строения:

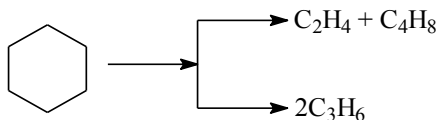


При крекинге циклоалканов происходят реакции:

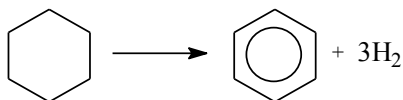
1) деалкилирование (отщепление алкильных боковых цепей):



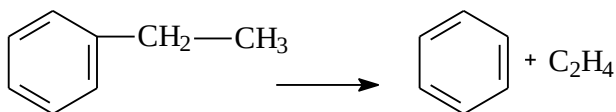
2) распад кольца с образованием алкенов и диеновых углеводородов, а также алканов:



3) дегидрирование шестичленных нафтенов с превращением в арены:

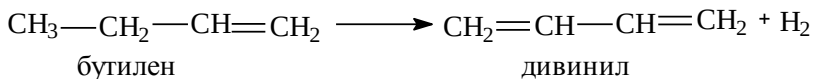


Арены с углеводородными цепями в условиях крекинга деалкилируются. При этом происходит образование простых аренов и алкенов, например, из этилбензола образуются бензол и этилен:



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 C-C сдвигается к краю цепи с образованием углеводородов с короткими цепями вплоть до метана. Однако и метан при температурах выше 820 °C 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 °C и давлении 2–7 МПа) и парофазный (переработка гудрона, битума и крекинг- остатков при 550–600 °C 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 [7–9].

4.5. Термокаталитические превращения углеводородов нефти

4.5.1. Каталитический риформинг в промышленности

Риформинг в промышленности используется для повышения октанового числа бензиновых фракций и для получения аренов, являющихся ценным сырьем нефтехимического синтеза.

В условиях каталитического риформинга происходит изомеризация и ароматизация бензиновых фракций, что повышает эксплуатационные характеристики топлив.

Процесс осуществляется в среде водородсодержащего газа [70–90 % (об.) H_2 , остальное – низшие углеводороды] при следующих условиях: температура 480–540 °С, давление 2–4 МПа, объемная скорость подачи сырья 1–3 ч⁻¹, отношение количества циркулирующего водородсодержащего газа к сырью 600–1800 м³/м³.

В качестве сырья для каталитического риформинга обычно используются бензиновые фракции первичной перегонки нефти. Фракционный состав сырья риформинга определяется целевым продуктом процесса. Если целью процесса является получение индивидуальных аренов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C_6 (62–85 °С), C_7 (85–105 °С) и C_8 (105–140 °С). Если процесс проводится с целью получения высокооктанового бензина, то в качестве сырья используют фракцию 85–180 °С, соответствующую углеводородам C_7 – C_9 .

Основными продуктами риформинга являются водородсодержащий газ и жидкая фракция – риформат. Водород используют частично для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа. Большую часть водорода направляют на установки гидрокрекинга и гидроочистки нефтепродуктов. Выход технического водорода с концентрацией 90 % (об.) в процессе риформинга на платиновом катализаторе составляет 0,7–1,5 % (об.). Из водородсодержащего газа при стабилизации выделяют также сухой газ (C_1 – C_2 или C_1 – C_3) и сжиженные газы (C_3 – C_4).

Риформат используют как высокооктановый компонент автомобильных бензинов (октановое число 85 по моторному методу или 95 по исследовательскому) или направляют на выделение аренов.

Бензин каталитического риформинга содержит 50–60 % (масс.) аренов, около 30 % (масс.) алканов, 10–15 % (масс.) циклоалканов и меньше 2 % (масс.) непредельных соединений. Алканы представлены в основном фракцией C_5 – C_6 с высоким отношением изоструктур к нормальным. Из аренов преобладают C_7 – C_9 . Бензин каталитического риформинга из-за высокого содержания аренов, приводящего к повышенному нагарообразованию, не может в чистом виде использоваться в качестве топлива для автомобилей и подвергается компаундированию.

Из бензинов каталитического риформинга можно выделить индивидуальные арены: бензол, толуол, этилбензол, все изомеры ксилолов, нафталин, псевдокумол и некоторые другие продукты, используемые в органическом синтезе. Из аренов наибольшее значение в качестве нефтехимических продуктов приобрели, как известно, бензол, *о*- и *п*-ксилолы, тогда как толуол и *м*-ксилол производятся в масштабах, значительно превышающих существующую потребность. Поэтому в настоящее время наряду с попытками получения ценных продуктов на основе толуола и *м*-ксилола успешно развиваются процессы их деалкилирования, диспропорционирования и изомеризации [12].

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 т. ч. и с редкоземельными элементами. Расщепление углеводов 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 углеводов.

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 углеводов.

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 с 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 углеводов (отличие от бензина термического крекинга), что обуславливает его стабильность. Газы каталитического крекинга (выход их 12–15 %) состоят из предельных и непредельных углеводов от C₁ до C₅, 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 [4, 5, 7].

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.

В нефтепереработке наиболее распространены каталитические процессы получения топлив – каталитический крекинг, риформинг, гидроочистка, алкилирование, изомеризация и гидрокрекинг. Каталитические гидроочистка и гидрокрекинг используются также для производства высококачественных нефтяных масел и парафинов.

Присутствие катализаторов позволяет:

- 1) снизить энергию активации реакции;
- 2) повысить скорость реакции;
- 3) понизить температуру процесса.

Катализаторы характеризуются: селективностью (избирательностью), активностью и сроком службы.

Селективность – способность катализатора ускорять только одну или несколько химических реакций определённого типа из числа термодинамически вероятных.

Активность характеризуется количеством катализатора, необходимым для превращения определённого количества исходных веществ в конечные продукты за единицу времени. Зависит от поверхности катализатора (используют шарики, гранулы, таблетки, часто наносят на носитель с пористой поверхностью – уголь, песок, пемза, кирпич и др.).

Активаторы (промоторы) могут: увеличить поверхность катализатора и сохранить её в ходе процесса – *структурные промоторы*; изменять химическое строение поверхности, увеличивая число центров координации молекул реагентов – *химические промоторы*.

Срок службы. Утомление катализатора – снижение его активности. Отложение продуктов на поверхности (смолы, кокс); каталитические яды необратимо реагируют с активными центрами поверхности (S; H₂S; P; Cl и др.). На поверхность влияют температура и давление.

Регенерация катализатора – отложения отделяют механически, остаток выжигают в потоке воздуха; окисленные катализаторы оживляют восстановлением водородом. Есть и другие способы.

В качестве катализаторов обычно используют алюмосиликаты (цеолиты) с активирующими добавками, в т. ч. с редкоземельными элементами. Также используют кислоты, соли, металлы и их оксиды.

Каталитический крекинг — процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый в присутствии катализатора. Протекает по цепному катионному механизму.

Для каталитического крекинга характерны, помимо реакции расщепления, изомеризация и дегидрирование.

Алканы изомеризуются в углеводороды с разветвлённой цепью, а также циклизуются с последующим гидрированием, что приводит к образованию аренов.

Нафтены 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.

Повышение качества светлых нефтепродуктов и в особенности увеличение октанового числа бензинов и повышение их стабильности может быть достигнуто использованием каталитического риформинга.

Каталитический риформинг, которому подвергают бензино-лигроиновые фракции, является своеобразным крекингом, который, 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.

Наибольшее распространение получил *платформинг* — процесс каталитической переработки лёгких нефтяных фракций, проводимый на платиновом катализаторе (платина на окиси алюминия) в среде водорода при температуре 500 °С.

В условиях каталитического риформинга происходит изомеризация и ароматизация бензиновых фракций, что повышает эксплуатационные характеристики топлив.

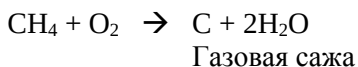
4.6. Переработка нефтяных газов. Продукты нефтехимического синтеза

Одна из главных областей применения углеводородных газов – это использование их в качестве топлива. Высокая теплота сгорания, удобство и экономичность использования, бесспорно, ставят газ на одно из первых мест среди других видов энергетических ресурсов.

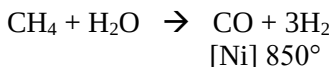
Другой важный вид использования попутного нефтяного газа – его отбензинивание, т. е. извлечение из него газового бензина на газоперерабатывающих заводах или установках. Газ подвергается при помощи мощных компрессоров сильному сжатию и охлаждению, при этом пары жидких углеводородов конденсируются, частично растворяя газообразные углеводороды (этан, пропан, бутан, изобутан). Образуется летучая жидкость – нестабильный газовый бензин, который легко отделяется от остальной неконденсирующейся массы газа в сепараторе. После фракционирования – отделения этана, пропана, части бутанов – получается стабильный газовый бензин, который используют в качестве добавки к товарным бензинам, повышающей их испаряемость.

Освобождающиеся при стабилизации газового бензина пропан, бутан, изобутан в виде сжиженных газов, нагнетаемых в баллоны, применяются в качестве горючего. Метан, этан, пропан, бутаны служат также сырьем для нефтехимической промышленности.

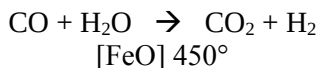
После отделения C_2-C_4 из попутных газов оставшийся отработанный газ близок по составу к сухому. Практически его можно рассматривать как чистый метан. Сухой и отработанный газы при сжигании в присутствии незначительных количеств воздуха в специальных установках образуют очень ценный промышленный продукт – газовую сажу:



Она применяется главным образом в резиновой промышленности. Пропусканием метана с водяным паром над никелевым катализатором при температуре 850 °С получают смесь водорода и окиси углерода – «синтез-газ»:



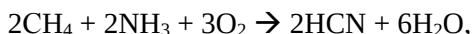
При пропускании этой смеси над катализатором FeO при 450 °С окись углерода превращается в двуокись и выделяется дополнительное количество водорода:



Полученный при этом водород применяют для синтеза аммиака. При обработке хлором и бромом метана и других алканов получают продукты замещения:

1. $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ – хлористый метил;
2. $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$ – хлористый метилен;
3. $\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$ – хлороформ;
4. $\text{CH}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CCl}_4 + 4\text{HCl}$ – четыреххлористый углерод.

Метан служит также сырьем для получения синильной кислоты:



а также для производства сероуглерода CS_2 , нитрометана CH_3NO_2 , который используется как растворитель для лаков.

Этан применяется как сырье для производства этилена путем пиролиза. Этилен, в свою очередь, является исходным сырьем для получения окиси этилена, этилового спирта, полиэтилена, стирола и др.

Пропан используется для выработки ацетона, уксусной кислоты, формальдегида, бутан – для получения олефинов: этилена, пропилена, бутиленов, а также ацетилен и бутадиена (сырья для синтетического каучука). При окислении бутана образуется ацетальдегид, уксусная кислота, формальдегид, ацетон и др. [9, 12].

Попутный газ – это легкая углеводородная часть нефти, выделяющаяся из нее при снижении пластового давления до давления (до 1,0 МПа) в сепараторах установок комплексной подготовки нефти (УКПН). Даже после промысловой сепарации газ (от метана до пентанов) в количестве до 1,5 % масс. остается в нефти в растворенном состоянии или в виде взвешенных пузырьков (размером до 20–50 мкм), образуя дисперсную систему типа газовой эмульсии.

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 (полимербензин, 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 [11, 12].

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.

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.

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, хладагенты, 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. [3, 5].

4.7. Методы очистки нефти, газа и нефтепродуктов

В результате прямой перегонки и крекинга нефти получаются различные *дистиллаты*. Однако эти дистиллаты не являются готовыми товарными нефтепродуктами, так как содержат различные примеси. Поэтому все нефтепродукты должны подвергаться *очистке*, чтобы соответствовать техническим требованиям.

Для очистки различных нефтепродуктов и газов применяют следующие методы:

- химические (очистка серной кислотой, щелочью);
- физико-химические (адсорбция глинами);
- каталитические (под давлением и при повышенных температурах).

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.

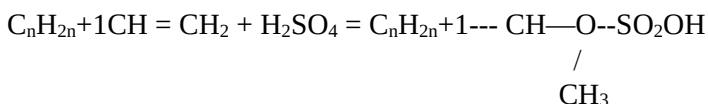
Существуют химические и физико-химические методы очистки. К *химическим методам* относят очистку серной кислотой, щелочью и обработку водородом – гидроочистка, к *физико-химическим* – адсорбционные (глинами) и абсорбционные методы очистки, к каталитическим – очистку под давлением и при повышенных температурах.

Химические методы

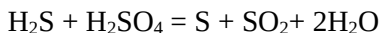
а) Очистка серной кислотой

Применяется для удаления непредельных углеводородов, а также сернистых, азотистых и смолистых веществ.

Непредельные соединения взаимодействуют с серной кислотой с образованием алкилсульфатов:



Сероводород с серной кислотой вступает в окислительно-восстановительную реакцию:



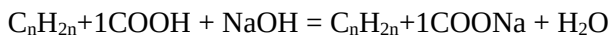
Накопление серы нежелательно, поэтому сероводород удаляют промывкой щелочью до сернокислотной очистки. Полнота удаления смолистых и сернистых соединений зависит от условий очистки (концентрации кислоты, температуры и др.).

К недостаткам метода относится протекание различных побочных реакций с образованием полимеров.

б) Очистка щелочью

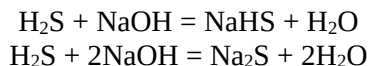
Применяется для удаления всех кислых соединений: нафтяных и жирных кислот, фенолов, сероводорода, меркаптанов и др.

Для щелочной очистки применяют водные растворы NaOH (концентрация 3–20 %):

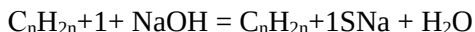


Реакция обратима. Для смещения равновесия вправо необходимо увеличить концентрацию NaOH. Однако при этом образуется стойкая эмульсия «кислое масло-щелочь».

Основная задача очистки газов – удаление сероводорода. Сероводород реагирует со щелочью с образованием кислых и средних солей:



Меркаптаны взаимодействуют со щелочами с образованием меркаптидов:



К недостаткам этого метода относятся:

1) меркаптиды легко гидролизуются;

2) меркаптаны нерастворимы в воде, что затрудняет их контакт со щелочью.

Физико-химические методы

К ним относится адсорбционная очистка глинами.

Некоторые пористые твердые вещества обладают большим запасом потенциальной поверхностной энергии (уголь, силикагель, глины).

Нефть, ее фракции – это смесь органических веществ, обладающих различной полярностью. Очищаемый продукт адсорбируется глиной, при этом наиболее полярные компоненты оседают на поверхности адсорбента, образуется адсорбционный комплекс, который подлежит удалению.

Адсорбционная очистка глинами широко применяется в производстве нефтяных масел и для удаления смолистых веществ.

Целью очистки нефтяных масел глинами является удаление остатков смолистых веществ и полициклических углеводородов, а также нейтрализация масла после серноокислотной очистки.

Адсорбционная очистка масел ведется либо путем фильтрования через глину, либо контактным способом при нагревании масла до 300–350 °С в смеси с тонко размолотой глиной. При этом смолы и полициклические углеводороды конденсируются в асфальтены.

Каталитические методы

Основная задача – обессеривание топлив и масел путем превращения сернистых соединений в углеводороды и сероводород (температура 400–4500 °С, паровая фаза, катализатор – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с примесью SiO_2). При этом сернистые соединения распадаются с выделением H_2S .

Недостаток метода – уплотнение непредельных углеводородов, образование полимеров, дезактивация катализатора.

Наиболее прогрессивный метод *гидрообессеривание*, т. е. каталитическая очистка под давлением водорода (*гидрогенизация*). В данном процессе происходит полное деструктивное гидрирование всех сернистых соединений, продукты не содержат непредельных соединений.

Гидроочистка позволяет в значительной мере решить также проблему использования водорода, получающегося в больших количествах при каталитическом риформинге [7].

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 [9].

Контрольные вопросы

1. Условия образования нефтяных эмульсий.
2. Характеристика и свойства нефтяных эмульсий.
3. Способы разрушения нефтяных эмульсий.
4. С какой целью осуществляется выделение из нефти газа?
5. Основные задачи подготовки нефти.
6. Принцип работы электрообессоливающей установки.
7. Технологические процессы первичной переработки нефти.
8. Механизм действия катализаторов. Основные технические характеристики катализаторов
9. Каталитический риформинг: сырье, основные реакции и продукты.
10. Основные процессы гидрокрекинга и каталитического крекинга
11. Методы разделения нефтяных и газовых смесей.
12. Продукты нефтехимического синтеза.
13. Химические и физико-химические методы очистки нефти нефтепродуктов
14. Каталитические методы очистки. Стабилизация нефтепродуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Казахстане ежегодно добывается более 70 % нефти с высоким содержанием парафинов. Добыча и транспортировка таких нефтей ставит перед нефтяниками ряд сложных технических проблем. Вопросы добычи нефти и ее последующей переработки тесно связаны друг с другом через химический состав нефти и ее физические свойства. Концентрирование парафинов, асфальтенов и смол приводит к увеличению плотности и вязкости нефти. В связи с истощением запасов легких нефтей в мире возрос интерес к трудноизвлекаемым, тяжелым и парафинистым нефтям.

Одним из важнейших факторов, влияющих на условия добычи и перекачки нефти по нефтепроводам и дальнейшего ее хранения, является компонентный состав нефти, который обуславливает ее физико-химические и реологические свойства. В мировом масштабе большими ресурсами парафинистых нефтей обладают Россия, Казахстан и Китай [13].

В среднем парафинистые нефти Казахстана, по сравнению с российскими и китайскими, наиболее тяжелые и вязкие, содержат больше всего парафинов, смол и асфальтенов и меньше всего дизельных фракций. Это требует увеличения затрат энергии при транспортировке и хранении.

Отложения парафинов на поверхности нефтепромыслового оборудования являются одним из серьезных осложнений при эксплуатации скважин и трубопроводного транспорта. Парафиновые отложения уменьшают полезное сечение насосно-компрессорных труб и, следовательно, значительно осложняют добычу и транспортировку нефти, увеличивают расход электроэнергии при механизированном способе добычи, приводят к повышенному износу оборудования.

Поэтому на месторождениях Казахстана, в продукции которых содержатся асфальто-смолистые вещества и парафины, существует проблема сбора и транспортировки этой продукции. Чем больше содержание парафина и ниже температура нефти, тем больше увеличивается ее вязкость и тем меньше ее текучесть. Так, нефть с содержанием парафина 8 % уже при

температуре около 273 К теряет свою подвижность. Перекачка такой нефти в зимнее время по магистральным трубопроводам затруднительна, особенно если она проводится периодически.

При охлаждении такой нефти увеличивается ее вязкость, а, следовательно, повышается давление перекачки или же понижается пропускная способность. При дальнейшем охлаждении нефть может образовать парафиновые пробки и вызвать серьезное повреждение, в результате чего нефтепровод надолго выводится из строя. Освобождение нефтепровода от застывшей нефти – тяжелая операция, на выполнение которой требуются длительное время и большие затраты труда

Повышение эффективности процессов добычи, сбора, подготовки и транспортировки парафинистых нефтей, значительная доля которых добывается в нашей стране, требует детального изучения химического состава нефти и свойств, закономерностей их изменения и основные направления их переработки, с учетом содержания углеводородных и гетероатомных соединений.

Знание потенциального химического состава нефти имеет определяющее значение для выбора оптимальной технологической схемы ее переработки. Исчерпание нефтяных запасов ведет к необходимости более экономичного использования нефти путем увеличения коэффициента нефтеотдачи, оптимизации процессов транспортировки и увеличения глубины переработки нефти, рационального применения нефтепродуктов с учетом их экологических свойств, что невозможно без всесторонних физико-химических исследований состава, структуры и свойств нефти.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пузин Ю. И. Практикум по химии нефти и газа: Учеб. пособие.– Уфа: УГНТУ, 2004. – С. 1–145.
2. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. – М.: ИД «ФОРУМ», 2009. –С. 1–336 .
3. Виржичинская С. В., Дигуров Н. Г., Сиюшин С. А. Химия и технология нефти и газа: Учеб. пособие. –М.: ИД «ФОРУМ», 2012.– С. 1–400 .
4. Сыркин А. М., Мовсумзаде Э. М. Основы химии нефти и газа. –Уфа: УГНТУ, 2002 . –С.1–110.
5. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа /Под ред. С. А. Ахметова – СП-б.: Недра, 2006. – С.1–870.
6. Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов /Под ред. А. Е. Проскурякова и Е. Е. Драбкина– СП-б.: Химия, 1996. –С. 1–446.
7. Проскурякова В. А., Драбкина А. Е. Химия нефти и газа: Учеб. пособие. –Л: Химия, 1981. –С. 1–359.
8. Байдельдина О. Ж., Дарибаева Н. Г., Нуранбаева Б. М. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе с парафиноотложениями. – М.: РАЕ, «Современные наукоемкие технологии», № 4, 2015. –С. 100–106.
9. Бишимбаева Г. К., Букетова А. Е., Надиоров Н. К. Химия и технология нефти и газа: Учеб. пособие для вузов. –Алматы: Бастау, 2007. –С. 1–280.
10. Джумадилов Т. К., Бектуров А. Б., Ергожин Е. Е., Бектурганова Г. К. Введение в реологию нефти. –Алматы: Эверо, 2007. –С. 1–280.
11. Сафиева Р. З., Зиновьева Л. В., Янченко Е. Е., Борисова О. А. Метод. указ. по дисц. «Химия нефти и газа». –М.: РГУ Нефти и газа имени И. М. Губкина, 2002. –С. 1–40.
12. Зайлалова В. Р. Учеб. пособие по химии нефти и газа. – Уфа: УГНТУ, 2006. – С. 1–45.
13. Дарибаева Н. Г., Байдельдина О. Ж., Нуранбаева Б. М. Анализ и оценка методов повышения эффективности систем сбора, подготовки и транспортировки высоковязкой нефти. – Алматы, Вестник КазНТУ, № 2, 2015. –С. 191–195.

Содержание

	Введение.....	3
1.	Нефть, газ и нефтепродукты.....	4
1.1.	Основные физическо-химические свойства и нефтей и газов.....	5
1.2.	Условные единицы измерения детонационной стойкости нефтепродуктов.....	15
1.3.	Классификация нефтей.....	20
2.	Нефть как многокомпонентная система.....	23
2.1.	Основные примеси, содержащиеся в нефтях и газах.....	23
2.2.	Нефть как дисперсная система.....	24
2.3.	Сернистые соединения в нефтепродуктах.....	28
2.4.	Присутствие минеральных кислот, щелочей, солей в нефти и нефтепродуктах.....	29
2.5.	Степень ненасыщенности нефтей и нефтепродуктов.....	30
3.	Основные компоненты нефтей, газов и нефтепродуктов.....	33
3.1.	Ациклические углеводороды.....	33
3.1.1.	Алканы.....	33
3.1.2.	Алкены.....	40
3.1.3.	Диены.....	45
3.1.4.	Алкины.....	48
3.2.	Циклические углеводороды.....	52
3.2.1.	Алициклические углеводороды (нафтены)....	52
3.2.2.	Ароматические углеводороды (арены).....	56
3.3.	Кислородосодержащие органические соединения.....	60
3.3.1.	Спирты.....	61
3.3.2.	Фенолы.....	67
3.3.3.	Карбоновые кислоты.....	70
3.4.	Соединения азота и серы.....	73
3.4.1.	Азотсодержащие соединения.....	73
3.4.2.	Сернистые соединения нефти.....	74

3.5.	Асфальтно-смолистые соединения нефти.....	80
3.6.	Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана.....	87
4.	Основные направления переработки нефти..	98
4.1.	Условия и причины образования нефтяных эмульсий.....	98
4.2.	Подготовка нефти к переработке.....	102
4.3.	Первичная перегонка нефти.....	106
4.4.	Химические процессы переработки нефти....	111
4.5.	Термокаталитические превращения углеводородов нефти.....	116
4.5.1.	Каталитический риформинг в промышленности.....	116
4.6.	Переработка нефтяных газов. Продукты нефтехимического синтеза.....	122
4.7.	Методы очистки нефти, газа и нефтепродуктов	127
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	131
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	133

Учебное издание

Наталья Геннадьевна Дарибаева
Гаухар Амантайкызы Толеген

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие
Издается в авторской редакции

Нач. ОПНП РУ ДСО
Редактор
Компьютерная верстка

*З. А. Губайдулина
Г. М. Дюсенбаева
А. А. Кадирсизова*

Подписано в печать 19.01.2017 г.

Тираж 300 экз. Формат 60х84х 1/16. Бумага типогр. № 1.
Уч.-изд.л. 8,5. Усл. п.л. 8. Заказ № 795. Цена договорная.

Издание Казахского национального исследовательского
технического университета имени К. И. Сатпаева

Департамент по связям с общественностью КазНТУ
Издательское управление
г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-323-071-9



9 786013 230719