

# **КРАТКИЙ КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА»**

## **СОДЕРЖАНИЕ**

Введение 4

Содержание дисциплины «Химия нефти и газа» для студентов нехимических специальностей: СТ, ГТ, МТ, БСТ, БМТ, ГБ, ГГ 6

Лекция 1. Общая характеристика нефти и газа 9

Лекция 2. Физические свойства нефтей 12

Лекция 3. Методы разделения углеводородов и определения состава нефти газа 15

Лекция 4. Алканы, содержащиеся в нефтях и газах 18

Лекция 5. Циклоалканы, содержащиеся в нефтях 21

Лекция 6. Ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтях 24

Лекция 7. Алкены, алкадиены, алкины, образующиеся при переработке Нефти 27

Лекция 8. Кислородсодержащие соединения, содержащиеся в нефтях 30

Лекция 9. Сернистые и азотистые соединения, содержащиеся в нефтях 33

Лекция 10. Смолы, асфальтены, содержащиеся в нефтях 36

Лекция 11. Основы нефтепереработки 39

Лекция 12. Термокаталитические превращения углеводородов нефти 42

Лекция 13. Окисление углеводородов. Основные кислородсодержащие продукты нефтехимии. 45

Лекция 14. Методы очистки нефти газа и нефтепродуктов 48

Контрольные вопросы 51

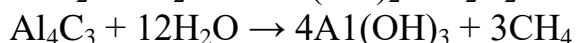
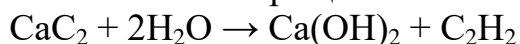
Список рекомендуемой литературы 52

## Лекция 1.

### Общая характеристика нефти и газа

**Ключевые слова:** источники энергии, сырьё для производства, гипотезы происхождения, элементный состав, классификация.

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и органических соединений серы, азота и кислорода. В настоящее время нефть и газ являются основными **источниками энергии** в большинстве стран мира. В России топливно-энергетический комплекс является одной из основ экономики. Из нефти вырабатываются бензины, керосины, дизельное, реактивное и другие виды топлива. Другое важнейшее направление использования нефти и газа – в качестве **сырья для производства** самых разнообразных продуктов нефтехимической, строительной и других отраслей промышленности: полимерных материалов, пластмасс, синтетических волокон и каучуков, смазочных и специальных масел, моющих средств, лаков, красок, растворителей, битумов, кокса и множества других. В этом отношении нефть и газ являются на сегодняшний день незаменимыми *природными объектами*. Важнейшими задачами нефтеперерабатывающей промышленности являются увеличение глубины переработки нефти и повышение качества нефтепродуктов. Нефть и газ – основной экспортный товар и главная статья дохода российской экономики. **Гипотезы происхождения нефти** 1) неорганическая 2) космическая 3) органическая. Автором одной из *неорганических теорий* является Д.И. Менделеев. Согласно этой теории, первые органические соединения образовались в результате взаимодействия карбидов металлов, находящихся в ядре Земли, с водой, проникшей к ним по трещинам:



Под действием высоких температур углеводороды и вода испарялись, поднимались к наружным частям Земли и конденсировались в хорошо проницаемых осадочных породах. Согласно *космической теории*, нефть образовалась из углерода и водорода при формировании Земли. По мере понижения температуры планеты углеводороды поглощались ею и конденсировались в земной коре. Наибольшее распространение получила *органическая теория*. Суть её в том, что нефть является продуктом разложения растительных и животных остатков, отлагающихся первоначально в виде морского ила.

Основным органическим материалом для нефти служат растительные и животные микроорганизмы, развивающиеся в гидросфере. Отмершие остатки таких организмов скапливаются на дне заливов. Одновременно в море сносятся различные минеральные вещества. В конечном итоге органический материал собирается на дне водоема и постепенно погружается все глубже и глубже. Верхний слой такого ила называется *пелоген*, а частично превращенный ил в большей своей толще – *сапропел*. По современным

представлениям, органическое вещество, захороненное в морском иле, и является материнским веществом нефти. К так называемым сапропелитовым каустобиолитам относятся также сланцы, сапропелитовые угли и т.д. Торф, бурый уголь, каменный уголь, антрацит - гумусовые каустобиолиты (гумус-остатки наземной растительности). Разложение погибших растительных и животных организмов в морских илах под воздействием  $O_2$  и бактерий приводит к образованию: 1) жидких и газообразных продуктов; 2) осадков, устойчивых к химическому и бактерицидному воздействию. Эти осадки постепенно накапливаются в осадочных слоях. По своей химической природе они представляют собой смесь продуктов превращения белков. Дальнейшие превращения этого исходного органического материала в нефть происходят уже в отсутствие  $O_2$ . Образование нефти - это очень медленный процесс, протекающий в течение миллионов лет под воздействием повышенной температуры ( $100-250^{\circ}C$ ), повышенного давления ( $50-200$  атм.) и биохимической деятельности микроорганизмов.

**Элементный состав нефти.** Основными элементами, входящими в состав нефти, являются С и Н. Содержание С колеблется в пределах 82-87%, Н-11-14%, S-0,1-5%. Содержание N и O у большинства нефтей не превышает десятых долей процента. Нефть состоит в основном из смеси метановых (алкановых), нафтеновых (циклоалкановых) и ароматических углеводородов. Кроме этого, в нефтях присутствуют кислородные, сернистые и азотистые соединения.

**К кислородным** соединениям нефти относятся нафтеновые кислоты, фенолы, асфальто-смолистые вещества. **Сернистые соединения** – это  $H_2S$ , меркаптаны, сульфиды, тиофены, тиофаны, **азотистые соединения** – гомологи пиридина, гидропиридина и гидрохинолина. Компонентами нефти являются также растворенные в ней газы, вода и минеральные соли. Содержание газов ( $C_1-C_4$ ) в нефти колеблется от десятых долей до 4%,  $H_2O$  от 0,5 до 10% и выше, минеральных солей от 0,1 до 4000 мг/л и выше. Кроме того, минеральные вещества содержатся в нефтях в виде растворов солей органических кислот, в комплексных соединениях и др. Состав минеральных компонентов определяется в золе, получаемой при сжигании нефти. Содержание золы не превышает десятых долей процента, считая на Н. В золе обнаружено до 20 различных элементов (Ca, Fe, Si, Zn, Cu, Al, Mo, Ni, V, Na, Sn, Ti, Mn, Sr, Pb, Co, Ag, Ba, Cr и др.), содержание которых колеблется от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-8}$  %.

В тяжелой части нефти содержатся смолисто-асфальтеновые вещества. Это сложная смесь наиболее высокомолекулярных соединений, представляющих собой гетероорганические соединения со сложной гибридной структурой, включающей серу, кислород, азот и некоторые металлы. Наиболее богаты смолисто-асфальтеновыми веществами молодые нефти с высоким содержанием ароматических соединений. **Классификация нефтей** Нефти могут быть классифицированы по содержанию в них углеводородов различного строения (химическая классификация), по содержанию серы и по качеству получаемых нефтепродуктов

(технологическая классификация). В основу химической классификации нефти положен групповой углеводородный состав фракции, выкипающей в пределах 250-300<sup>0</sup>С. В зависимости от преобладания в этой фракции углеводородов какого-либо одного класса (выше 50%) нефти делятся на 3 основных типа: метановые (М), нафтеновые (Н), ароматические (А). При содержании в этой фракции более 25% углеводородов других классов нефти делятся на смешанные типы: метанонафтеновые (М-Н), нафтенометановые (Н-М), ароматическонафтеновые (А-Н), нафтенно-ароматические (Н-А) и т.д. По технологической классификации нефти в зависимости от содержания в ней серы делятся на 3 класса: 1) *малосернистые*, с содержанием S от 0 до 0,5%; 2) *сернистые*, с содержанием S от 0,5 до 2%; 3) *высокосернистые*, с содержанием S более 2%. Кроме того, нефти подразделяют на *типы* – по выходу светлых фракций, перегоняющихся до 350<sup>0</sup>С; *группы* – по потенциальному содержанию базовых масел; *подгруппы* – по индексу вязкости базовых масел; *виды* - по содержанию парафинов в нефти.

### **Контрольные вопросы**

- 1 Нефть и газ как источники энергии и сырье для переработки.
- 2 Гипотезы происхождения нефти.
- 3 Элементный и групповой состав нефтей.
- 4 Виды классификации нефтей.

### **Список рекомендуемой литературы**

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С.3-15.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.7-16.
- 3 Виржичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сиюшин С.А. Химия и технология нефти и газа: учеб. пособие.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.6-11, 31-44.

## Лекция 2.

### Физические свойства нефтей

**Ключевые слова:** плотность, молекулярная масса, вязкость, температуры застывания, помутнения, кристаллизации, температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, пределы взрываемости, октановое и цетановое числа.

Физические свойства нефтей и их фракций зависят от их химического состава, структуры и соотношения отдельных компонентов. Так как нефть и её фракции состоят из большого числа различных веществ, их свойства могут выражаться лишь усредненными характеристиками. Практические потребности привели к необходимости характеризовать нефть и её фракции значительным числом показателей.

**Плотность** ( $\rho$ ) – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому объёму ( $\text{кг/м}^3$ ). *Относительная плотность* ( $\rho^{20}_4$ ) – отношение плотности рассматриваемого вещества к плотности стандартного вещества (чаще всего воды при  $4^\circ\text{C}$ ). Обычно определение плотности проводят при  $20^\circ\text{C}$  – в России,  $15,56^\circ\text{C}$  ( $60^\circ\text{F}$ ) – в США и в Англии. Если определение плотности проводят при каких-либо других значениях температуры, то используют поправку ( $\gamma$ ):

$$\rho^{20}_4 = \rho^t_4 + \gamma(t - 20),$$

где  $\gamma$  – коэффициент объёмного расширения (справочная информация);  $t$  – температура, при которой определялась плотность.

В среднем относительная плотность нефтей колеблется от 0,82 до 0,90. Обычно плотность уменьшается с ростом температуры, растёт с увеличением геологического возраста и глубины залегания нефти. Плотность парафинов меньше плотности аренов. Содержание в нефти *лёгких* фракций сказывается на плотности *больше*, чем содержание смол. Различие в плотности между *лёгкими* и *средними* фракциями существеннее, чем между *средними* и *тяжёлыми* (смолами).

**Вязкость** – свойство жидкостей (газов) оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой. Различают *динамическую* ( $\text{Па}\cdot\text{с}$ ); *кинематическую* ( $\text{м}^2/\text{с}$ ); *условную* вязкости.

*Динамическая* вязкость ( $\nu$ ) – это сопротивление, оказываемое жидкостью при перемещении относительно друг друга со скоростью 1 м/с двух её слоев площадью 1  $\text{м}^2$  каждый, находящихся на расстоянии 1 м, под действием приложенной силы в 1 Н. Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью* ( $\phi$ ).

*Кинематическая* вязкость ( $\eta$ ) равна отношению динамической вязкости к плотности жидкости при температуре определения.

*Условная* вязкость – это величина, которая выражается отношением времени вытекания определённого объёма нефтепродукта и воды из стандартного прибора (*вискозиметра*).

Вязкость существенно зависит от температуры – с ростом температуры вязкость понижается, поэтому всегда указывается температура, при которой

проведено измерение. Наиболее пологую вязкостно-температурную кривую имеют нормальные алканы, а наиболее крутую - арены. Вязкость разветвлённых алканов незначительно больше вязкости их изомеров нормального строения и мало изменяется при понижении температуры. Наличие в молекулах углеводородов циклических фрагментов увеличивает вязкость и её изменение с изменением температуры. Вязкость алканов имеет наименьшие значения.

**Молекулярная масса** - важнейшая физико-химическая характеристика вещества. Она связана с температурой кипения и входит в состав комбинированных показателей. Молекулярная масса сырых нефтей находится в пределах 220 - 300 г/моль. Молекулярная масса фракций возрастает с ростом их температуры кипения. Молекулярную массу нефтепродуктов определяют различными методами: криоскопическим; эбулиоскопическим; осмометрическим. Используют также эмпирические формулы, в которых молекулярная масса связана с другими характеристиками.

Наиболее распространённая эмпирическая формула - формула *Воинова*:

$$M_{cp} = a + bt_{cp} + ct_{cp}^2,$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  - постоянные для каждого класса углеводородов.

Для алканов она имеет вид  $M_{cp} = 60 + 0,3t_{cp} + 0,001t_{cp}^2$ .

**Температура застывания, помутнения и кристаллизации.** Застывание нефтепродуктов или выпадение в осадок отдельных компонентов при охлаждении – крайне нежелательно.

**Температура кристаллизации** – температура, при которой в одной или многих точках объёма образуются кристаллизационные центры, разрастающиеся за счёт кристаллизации на них материала из окружающей среды. Кристаллизация сопровождается помутнением.

**Температура помутнения** – температура, при которой появляются «облака» мелких кристаллов.

**Температурой застывания** считается температура, при которой охлаждаемая в пробирке фракция не изменяет уровня при наклоне пробирки на 45°.

**Характеристики пожароопасности.**

**Температурой вспышки** называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в неё внешнего источника воспламенения. Вспышка представляет собой слабый взрыв, который возможен в строго определенных концентрационных пределах в смеси углеводородов с воздухом. *Верхний предел* взрываемости характеризуется максимальной концентрацией паров органического вещества в смеси с воздухом, выше которой воспламенение и горение при внесении внешнего источника воспламенения невозможно из-за недостатка кислорода.

*Нижний предел* взрываемости находится при минимальной концентрации органического вещества в воздухе, ниже которой горение невозможно, так как количество теплоты, выделившейся в месте локального воспламенения, недостаточно для протекания реакции во всем объеме.

**Температурой воспламенения** называется минимальная температура, при которой пары испытуемого продукта при внесении внешнего источника воспламенения образуют устойчивое незатухающее пламя. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки, часто довольно значительно - на несколько десятков градусов.

**Температурой самовоспламенения** называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта в смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника воспламенения. Температура самовоспламенения выше температуры вспышки на несколько сот градусов.

*Детонация* – особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе. Детонационная стойкость оценивается **октановым числом** – это условная единица измерения, численно равная процентному (по объёму) содержанию изооктана в его смеси с н-гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания.

Моторные свойства дизельных топлив оцениваются **цетановым числом** – процентное содержание (по объёму) цетана в смеси с  $\alpha$ -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытуемому топливу, при сравнении топлив в стандартных условиях испытания.

### **Контрольные вопросы**

- 1 Плотность нефтей, молекулярная масса, вязкость.
- 2 Температура кристаллизации, помутнения, застывания.
- 3 Характеристика пожароопасности нефтей и нефтепродуктов.
- 4 Октановое и цетановое числа.

### **Список рекомендуемой литературы**

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С.8-11.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.47-55.
- 3 Виржичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сиюшин С.А. Химия и технология нефти и газа: учеб. пособие.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.11-31, 36-38.

### Лекция 3.

#### *Методы разделения углеводородов и определения состава нефти и газа*

**Ключевые слова:** перегонка, ректификация, флегма, экстракция, кристаллизация, молекулярная диффузия, адсорбция, абсорбция, хроматография.

Нефть - это сложная смесь жидких органических веществ, в которой растворены различные твердые углеводороды, смолистые вещества и сопутствующие газы.

Разделение сложных смесей на более простые называется *фракционированием*. Методы разделения базируются на различии физических, поверхностных и химических свойств разделяемых компонентов. Для разделения нефти на узкие однородные группы применяются следующие методы: дистилляционные (атмосферная перегонка и ректификация, перегонка под вакуумом и азеотропная перегонка); адсорбционные (адсорбция и хроматография); абсорбционные (экстракция) и кристаллизационные.

Наиболее распространенные методы фракционирования – дистилляционные. К ним относятся **перегонка и ректификация**. Сущность атмосферной перегонки заключается в том, что смесь непрерывно нагревают, при этом постепенно отгоняются её компоненты от низкокипящих до высококипящих. По мере повышения температуры кипения компонентов повышают и температуру нагревания разделяемой смеси. Отбирая фракции в заранее заданных температурных интервалах и измеряя их количество, можно получить представление о фракционном составе нефти. *Под фракционным составом нефти или нефтепродуктов понимают количественное содержание веществ в нефти, выкипающих в определенных температурных границах.*

Атмосферная перегонка применяется для грубого разделения на широкие фракции. При заводской переработке нефти отбирают следующие фракции или дистилляты:

- 1) бензиновые (нач. кипения до 170-200<sup>0</sup>С);
- 2) лигроиновые (170-200<sup>0</sup>С);
- 3) керосиновые (200-270<sup>0</sup>С);
- 4) газойлевые (270-350<sup>0</sup>С).

Из этих дистиллятов в дальнейшем вырабатывают светлые нефтепродукты. Остаток после отбора фракций до 300-350<sup>0</sup>С называется *мазут*ом. Разгонка мазута на масляные фракции осуществляется под вакуумом для предотвращения его термического разложения. Отбор фракций ведется не по температуре кипения, а по вязкости. Масляные дистилляты по мере возрастания вязкости делятся на *соляровый, трансформаторный, веретенный, машинный, автоловый, цилиндровый*. Остаток после разгонки мазута называется в зависимости от вязкости *гудроном* или *полугудроном*.

В соответствии с элементным составом основная масса компонентов нефти – это углеводороды (RH). В бензиновой фракции практически



присутствуют только три класса углеводородов: алканы, циклоалканы и арены ряда бензола. В керосиновой и газойлевой фракциях значительную долю составляют би- и трициклические углеводороды. Непредельных углеводородов с ненасыщенными связями в сырых нефтях нет. Помимо  $\text{RH}$ , в низкомолекулярной части нефти присутствуют гетероатомные органические соединения: кислородные (фенолы), сернистые (сульфиды, меркаптаны) и иногда азотистые (амины). Количество их невелико в низкокипящей части нефти, в основном они сосредоточены во фракциях, кипящих выше  $350^{\circ}\text{C}$  (мазут).

Для более точного разделения близкокипящих компонентов применяют перегонку с дефлегматором (*ректификация*). Сущность ректификации заключается в том, что жидкая и паровая фазы, стремясь к установлению теплового равновесия, обмениваются теплом. Пары жидкости из колбы (куба) поступают в дефлегматор-конденсатор, где конденсируются, и часть конденсата возвращается по дефлегматору вниз в колбу. Эта часть конденсата называется **флегмой**. В результате теплообмена нагретых паров с более холодной флегмой из жидкой фазы испаряются наиболее летучие компоненты, а из паров конденсируются наименее летучие компоненты. Таким образом, происходит многократное повторение процессов испарения и конденсации на поверхностных выступках дефлегматоров, что обеспечивает высокую степень разделения компонентов исходной смеси.

К дистилляционным методам относится также азеотропная перегонка. Азеотропными называются смеси двух взаимнорастворимых жидкостей, температура кипения которых либо ниже температуры кипения низкокипящего компонента, либо выше температуры кипения высококипящего компонента. Сущность азеотропной перегонки заключается в следующем: к разделяемой смеси добавляют третий, растворимый в воде, неуглеводородный компонент. В присутствии этого вещества первоначальные компоненты азеотропа по-разному меняют свои упругости паров при нагревании, т.е. имеют разные температуры кипения. Если третий компонент по летучести приближается к разделяемой смеси, то он образует азеотроп с одним из компонентов смеси (азеотропная перегонка). Если летучесть третьего компонента мала, то он остаётся в жидкой фазе и удерживает одно из разделяемых веществ (экстрактивная перегонка).

**Молекулярная диффузия** используется для разделения наиболее высококипящих веществ. Метод основан на различии молекулярных весов и зависит от относительной скорости испарения молекул.

**Адсорбционные методы.** Сущность метода заключается в том, что отдельные компоненты смеси могут избирательно и последовательно сорбироваться на том или ином *сорбенте* (поглотителе) и таким путем отделяться от общей смеси. Затем эти компоненты десорбируются в неизменном состоянии в виде отдельных фракций и могут исследоваться раздельно. Десорбция происходит в порядке, обратном адсорбции.

**Хроматография.** Адсорбционной хроматографией называется процесс разделения веществ на твердых адсорбентах по окраске. Существуют

следующие разновидности методов хроматографического анализа: газоадсорбционный, жидкостно-адсорбционный, газожидкостный. *Газо-адсорбционная* хроматография применяется для анализа газов и основана на адсорбции газовых компонентов смеси на твердых поглотителях. *Жидкостная адсорбционная хроматография* – метод разделения жидких смесей с применением твердых адсорбентов (силикагеля). Газожидкостная хроматография отличается от адсорбционной хроматографии тем, что в качестве неподвижной фазы в разделительной колонне применяется не твердый адсорбент, а какая-либо нелетучая жидкость, нанесенная на инертный крупнопористый носитель, не обладающий адсорбционными свойствами.

**Абсорбция.** Сущность метода заключается в объёмном поглощении газов или паров жидкостью (абсорбентом), приводящем к образованию раствора. Абсорбция используется для разделения газов. Для выделения компонента раствор поглотителя (абсорбента) с растворённым в нём газом направляют на десорбцию.

**Экстракцией** называется процесс извлечения из исходного сырья отдельных компонентов путём обработки избирательно действующим растворителем (экстрагентом). В результате экстракции образуются две несмешивающиеся фазы: экстракт и рафинат. В составе экстракта находится растворитель и хорошо растворимые в нём компоненты сырья. Рафинат содержит оставшуюся часть сырья и растворённую в нём небольшую часть растворителя. Экстракт и рафинат должны легко отделяться друг от друга при отстаивании.

**Кристаллизация.** Этот метод используется для отделения веществ с высокими температурами плавления, т.е. твердых углеводородов, растворимых в нефти. Кристаллизацию проводят путем вымораживания из растворов в подходящем растворителе. Растворитель должен являться одновременно и осадителем для отделяемых кристаллизацией веществ. Он должен растворять высокоплавкие компоненты значительно хуже, чем низкоплавкие.

### ***Контрольные вопросы***

- 1 Методы разделения по температурам кипения.
- 2 Методы разделения по различию в растворимости.
- 3 Методы разделения по различию температур замерзания.
- 4 Методы разделения по различию адсорбционной способности.

### ***Список рекомендуемой литературы***

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С.92-96.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.17-47.
- 3 Виржичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сиюшин С.А. Химия и Технология нефти и газа: учеб. пособие.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.59-151.

## Лекция 4.

### *Алканы, содержащиеся в нефтях и газах*

**Ключевые слова:** алканы, парафины, церезины, галогенирование, нитрование, сульфохлорирование, окисление, дегидрирование, термическое расщепление, комплексообразование, клатратные соединения.

**Алканы** – углеводороды ряда  $C_nH_{2n+2}$ . По имени первого члена этого ряда-метана ( $CH_4$ ) алканы часто называют метановыми углеводородами. Присутствуют во всех нефтях и являются одной из составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях, в масляных их содержание резко падает. Алканы обычно представлены в нефти во всех трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

**Газообразные** ( $C1-C4$ : метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2- диметилпропан – неопентан) образуют основную массу природного и попутного газа, сопровождающего нефть, находятся в нефти в растворенном состоянии.

**Жидкие** алканы ( $C5 - C15$ ) составляют основную массу бензиновой и керосиновой фракций нефти, представлены в нефтях углеводородами нормального строения и изомерами с разветвленной цепью.

**Твердые** алканы ( $C16$  и выше) входят в состав нефтяного **парафина** и **церезина**. Содержание их в нефтях колеблется от десятых долей до 5%. Находятся в растворенном либо во взвешенном кристаллическом состоянии. На холоде растворимость их в нефти и нефтяных фракциях невелика, поэтому при подъеме на поверхность парафины отлагаются в скважинах и промысловых и нефтесборных трубопроводах, затрудняя эксплуатацию и транспорт нефти. Нефтяные *парафины* - смесь преимущественно алканов разной молекулярной массы, а основной компонент *церезинов* - нафтеновые углеводороды, содержащие в молекулах боковые цепи как нормального, так и изостроения. При одинаковой температуре плавления церезины отличаются от парафинов большими молекулярными массами, плотностью и вязкостью. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок, церезины- в виде мелких игл.

Метановые углеводороды практически нерастворимы в воде, хорошо растворимы в эфире, ароматических углеводородах (бензоле, толуоле и т.п.), плотность их меньше плотности воды. Температуры кипения и плавления зависят от размеров молекул и возрастают в гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы. Среди изомеров углеводороды нормального строения имеют наиболее высокие температуры кипения и плотности. Алканы обладают большой теплотворной способностью ( $\Delta H_{гор}$ , МДж/кг для  $CH_4 - 56$ ,  $C_4H_{10} - 50$ ,  $C_8H_{18} - 48$ ).

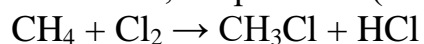
Алканы относятся к наименее реакционноспособным органическим соединениям, однако они не являются химически инертными. При

определенных условиях они вступают в **реакции окисления, алогенирования, нитрования, сульфохлорирования, дегидрирования.**

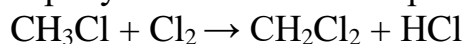
Химические превращения метановых углеводородов могут происходить либо за счет отрыва атомов водорода с последующим замещением их другими атомами или группами, либо за счет разрыва цепи углеродных атомов (реакции замещения и расщепления).

**Галогенирование** – одна из наиболее характерных реакций алканов.

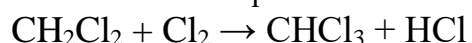
Свободный фтор взаимодействует с алканами со взрывом, хлор – под влиянием света, нагревания (300 °С) или в присутствии катализатора:



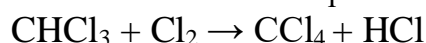
хлористый метил



хлористый метилен



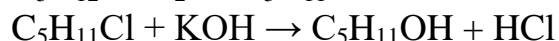
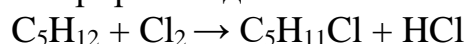
хлороформ



четыреххлористый углерод

Хлорпроизводные низших алканов используют в качестве растворителей жиров, смол, каучуков и т.п. Галоидпроизводные алканов широко используются для алкилирования ароматических углеводородов (реакция Фриделя-Крафтса).

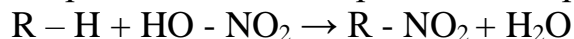
Хлорпроизводные алканов используют для получения спиртов:



амиловый спирт

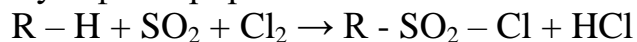
**Нитрование.** При действии разбавленной азотной кислотой на алканы атомы водорода замещаются на нитрогруппу (жидкофазное нитрование).

В промышленности применяют парофазное нитрование (280-500 °С):



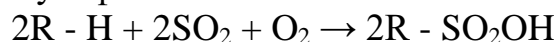
**Сульфохлорирование и сульфоокисление**

Сульфохлорирование:



алкансульфохлорид

Сульфоокисление:

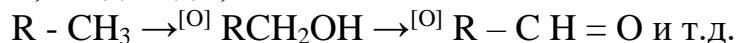


алкансульфоокислота

Реакции протекают на свету или в присутствии катализаторов. Образующиеся соединения используют в синтезе поверхностно-активных веществ типа  $\text{R} - \text{SO}_2 - \text{ONa}$ .

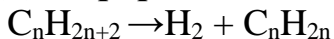
**Окисление.** Высокотемпературное окисление алканов в избытке кислорода приводит к их полному сгоранию до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Такое окисление происходит в двигателях всех типов. При низкотемпературном жидкофазном окислении кислородом в присутствии солей  $\text{Mn}$  образуется смесь предельных кислот. Этот процесс используют в промышленности для получения  $\text{CH}_3\text{COOH}$  из бутана и низкокипящих фракций нефти, а также при производстве жирных кислот  $\text{C}_{12} - \text{C}_{18}$  окислением твердых алканов.

При газофазном окислении при низких температурах образуются спирты, альдегиды, кетоны и кислоты:



При высоких температурах и в присутствии катализаторов алканы дегидрируются и подвергаются термическому расщеплению.

**Дегидрирование:**



**Термическое расщепление:**



**Комплексообразование.** Для метановых углеводородов характерно образование **клатратных** соединений (соединения включения), в которых «гостями» являются молекулы газов ( $CH_4$ ,  $C_3H_8$  и др.), а «хозяевами» - молекулы воды, образующие кристаллический каркас. Молекулы газа размещены в полостях кристаллической решетки из молекул воды и удерживаются в них Ван-дер-ваальсовыми силами. Число молекул воды, приходящееся на одну молекулу газа, колеблется от 6 до 17 ( $C_3H_8 \cdot 17 H_2O$ ).

Алканы нормального строения, начиная с гексана, образуют комплексы с мочевиной ( $NH_2 - CO - NH_2$ ). Молекулы мочевины за счет водородных связей образуют спиралевидные гексагональные каналы диаметром 0,49 нм, в которые попадают молекулы н-алканов, диаметр которых 0,38 – 0,42 нм, что используют в промышленности при карбамидной депарафинизации масел.

**Контрольные вопросы**

- 1 Общая характеристика алканов.
- 2 Физические свойства алканов.
- 3 Химические свойства алканов. Области применения производных алканов.

**Список рекомендуемой литературы**

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. - Уфа:Изд-во УГНТУ, 2002.- С.17-34.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.87-108.
- 3 Химия нефти и газа: учеб.пособие для вузов /под ред. Проскурякова А.Е. и Драбкина Е.Е.- СПб.: Химия, 1996.-Гл.7.

## Лекция 5.

### Циклоалканы нефти

**Ключевые слова:** нафтены, циклоалканы, циклопарафины, реакции замещения, присоединения, окисления.

В нефти содержатся **нафтеновые** углеводороды циклического строения  $C_nH_{2n}$  – **циклоалканы (циклопарафины)**. Марковников В.В. назвал их нафтенами. Например: циклогексан, метилциклопентан. В дальнейшем под нафтенами начали понимать не только моноциклические, но и полициклические углеводороды нефтяного происхождения. Например, бицикло [9,5,1] – нонан.

По общему содержанию нафтены во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В различных нефтях от 25 до 75% циклопарафинов. Нафтены входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание растет по мере утяжеления фракций.

Простейшие циклоалканы - циклопропан, циклобутан, и их гомологи – в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда  $C_nH_{2n}$  широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми производными. Строение их разнообразно, так как для них возможно 4 вида изомеров: изомерия кольца, изомерия местоположения боковых цепей, изомерия строения боковых цепей и стереоизомерия (цис- и транс-). Например: 1,2-диэтилциклопентан и 1,3-диэтилциклопентан; цис-1,4-диметилциклогексан и транс-1,4-диметилциклогексан.

В настоящее время в бензиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 50 индивидуальных представителей этого класса углеводородов. Таким образом, в бензинах и частично в керосинах присутствуют, в основном, моноциклические нафтены рядов циклопентана и циклогексана с короткими боковыми цепями. В среднем циклопентановое кольцо преобладает над циклогексановым. Основная масса полициклических нафтенных имеет *конденсированное строение*. Количество углеродных атомов в боковых цепях нафтенных может быть разнообразным - от 3 до 10 в средних фракциях и от 20 до 28 в высококипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные циклические углеводороды с большим числом атомов углерода в боковой цепи правильнее относить не к нафтенам, а к *парафино-циклопарафиновым углеводородам*.

Полициклические нафтены с длинными парафиновыми цепями имеют высокую температуру плавления и поэтому попадают в состав церезинов.

**Номенклатура.** Название циклоалканов образуются присоединением приставки *цикло-* к названию соответствующего ациклического углеводорода с тем же числом атомов углерода: циклопропан, циклобутан, циклопентан. Заместители и положение двойных связей обозначают цифрами так, чтобы получилась минимальная комбинация цифр: 3 – этилциклопентан.

Для удобства кольца обозначают геометрическими фигурами: треугольник, квадрат и т.д.

Если в молекуле есть изомеры циклов, название можно получить исходя из номенклатуры алифатических углеводородов: дициклопропилметан.

**Физические свойства.** Температура кипения циклопарафинов больше температуры кипения парафинов. Циклоалканы во многом определяют состав нефти и свойства нефтепродуктов, однако нафтенy не выделяют из нефти, а получают синтетически, например по реакции Вюрца, т.е. дегалогенированием дигалогенпроизводных углеводородов в присутствии Zn (125 °C): 1,3 - дихлорпропан → циклопропан.

**Химические свойства.** Циклопентан и циклогексан в химическом отношении ведут себя аналогично пентану и гексану. Циклопропан и циклобутан более активны, они легко вступают в **реакции присоединения** (+H<sub>2</sub>, Ni, 80°C; + Br<sub>2</sub>, + HI) с раскрытием кольца и образованием ациклических (линейных) продуктов.

Циклогексан при нагревании на тех же катализаторах, но без водорода дегидрируется в ароматический углеводород - бензол (реакция Зелинского): -3H<sub>2</sub>; Pd или Pb, 500°C.

Это одна из наиболее важных реакций, протекающих в промышленном процессе ароматизации бензиновых фракций. Для циклоалканов характерны также реакции свободнорадикального **замещения** в цикле: + Br<sub>2</sub> (Cl<sub>2</sub>); 300°C, с образованием бромциклопентана или хлорциклогексана.

При действии сильных окислителей циклопарафины образуют двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода, например, адипиновая кислота - HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH

Продукты **окисления** используются в производстве синтетических волокон, пластификаторов пластмасс.

### **Контрольные вопросы**

- 1 Строение циклоалканов. Номенклатура.
- 2 Физические свойства. Содержание в нефтях.
- 3 Химические свойства.

### **Список рекомендуемой литературы**

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С.34-41.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.113-130.
- 3 Виржичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сиюшин С.А. Химия и технология нефти и газа: учеб. пособие.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.32-33.

## Лекция 6.

### Ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтях

**Ключевые слова:** моноциклические арены, полициклические конденсированные ароматические углеводороды, электрофильное замещение, присоединение, окисление, органический синтез.

Основная масса **моноциклических аренов** представлена в нефти полиметилзамещенными бензола. Общее содержание моноциклических аренов в нефтях:

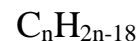
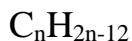
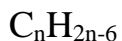
во фракции до 200 °С - 5-25%;

во фракции 200-350 °С - 15-35% (наряду с производными бензола, в керосиногазойлевой фракции присутствует нафталин и его гомологи, то есть бициклические конденсированные ароматические углеводороды);

во фракции > 350 °С – небольшое количество (в основном **полициклические ароматические углеводороды** с 3,4,5-ю конденсированными бензольными кольцами).

Строение аренов, присутствующих во фракциях нефти, следующее:

**Общая формула:**



производные бензола      производные нафталина      производные антрацена и фенантрена

### Физические свойства

По своему агрегатному состоянию моноциклические арены - жидкости с различными температурами кипения. Конденсированные полициклические арены - твердые вещества с различными температурами плавления. Плотности и показатели преломления аренов выше, чем у соответствующих алканов и циклоалканов.

### Химические свойства

I Реакции **электрофильного замещения** в кольце. Протекают сравнительно легко (нитрование, сульфирование, алкилирование, галогенирование).

Существуют определенные правила ориентации в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду: место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Заместители бывают двух типов:

1) электронодонорные;



2) электроноакцепторные.

К электронодонорным заместителям относятся:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{Cl}$  ( $-\text{F}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{I}$ ). Они способствуют электрофильному замещению в орто- и пара-положениях бензольного кольца и называются *заместителями I рода*.

К электроноакцепторным заместителям относятся:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ . Они способствуют электрофильному замещению в мета-положении бензольного кольца и называются *заместителями II рода*.

II Реакции **присоединения** протекают трудно в жестких условиях - давление и освещение ( $+\text{H}_2$ ,  $+\text{Cl}_2$ ).

III Реакции **окисления**. Незамещенные бензолы окисляются трудно в жестких условиях. Алкилбензолы окисляются легко, по  $\alpha$ -звену боковой цепи, образуя соответствующие карбоновые кислоты.

#### **Применение аренов в органическом синтезе**

Моноциклические арены, а также нафталин и его производные - ценное химическое сырье для нефтехимического и **органического синтеза**. Из них производят синтетические каучуки, пластмассы, синтетические волокна, взрывчатые, анилино-красочные и фармацевтические вещества.

#### ***Контрольные вопросы***

- 1 Распределение ароматических углеводородов по фракциям нефти.
- 2 Основные представители аренов в нефтях.
- 3 Физические и химические свойства аренов.

#### ***Список рекомендуемой литературы***

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С.41-52.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.132-143.
- 3 Виржичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сиюшин С.А. Химия и технология нефти и газа: учеб. пособие.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.33-36.

## Лекция 7.

### *Алкены, алкадиены и алкины, образующиеся при переработке нефти*

**Ключевые слова:** ненасыщенные углеводороды, алкены, диены, алкины, крекинг, реакция полимеризации, полимеры, бромное число.

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

Ненасыщенные углеводороды (алкены и диолефины) содержатся в продуктах термической и термокаталитической переработки нефтяных фракций (в газах и жидких продуктах термического и каталитического крекинга, пиролиза, коксования и т.д.).

**Алкены** - ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь  $C=C$ . Раньше эти соединения называли *олефинами*. Общая формула алкенов  $C_nH_{2n}$ . Простейшим представителем алкенов является этилен  $C_2H_4$ . Ненасыщенные циклические углеводороды с одной двойной связью называются **циклоалкенами** или циклоолефинами (общая формула  $C_nH_{2n-2}$ ).

**Диеновые углеводороды** (диолефины) имеют две двойные связи (общая формула  $C_nH_{2n-2}$ ).

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

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

При наличии двух или трёх двойных связей в молекуле углеводорода в окончании указывается **-диен** или **-триен** с указанием положения каждой из этих связей.

В названии алкинов окончание **-ан** заменяется на **-ин**. Для первого члена гомологического ряда сохраняется тривиальное название “ацетилен”. Иногда некоторые алкины называют как производные ацетилена: метилацетилен, диметилацетилен. При прочих равных условиях по номенклатуре ИЮПАК наименьший номер дают атомам при двойной, а не при тройной связи.

**Физические свойства.** Алкены  $C_2-C_4$  при нормальных условиях - газы, алкены  $C_5-C_{17}$  - жидкости, а следующие - твёрдые вещества. Плотность алкенов несколько выше, чем соответствующих алканов. Алкены

в воде растворяются мало, но лучше, чем алканы. Хорошо растворяются в органических растворителях.

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

Алкины C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> - газы, C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> - жидкости, высшие - твёрдые вещества. Температура кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов. Это связано с повышенным межмолекулярным взаимодействием в ряду алкинов, поскольку они обладают некоторым дипольным моментом. По этой же причине растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов, однако она всё же очень мала. Плотность и показатель преломления алкинов значительно выше, чем у алкенов и, тем более, алканов.

**Химические свойства.** Химические свойства алкенов определяются наличием двойной связи, углерод при двойной связи находится в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации. При действии на двойную связь различных реагентов разрывается менее прочная -связь и образуются две прочные -связи. Для алкенов характерны реакции присоединения: гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, сульфирование.

Гидрогалогенирование, гидратация и сульфирование протекают по правилу *Марковникова*, по которому *в реакциях присоединения полярных молекул (галогенводородов, воды, серной кислоты и др.) к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи.*

Особым типом реакций присоединения является **полимеризация этиленовых углеводов**. Непредельные соединения с сопряжёнными двойными связями обладают рядом специфических особенностей. Они очень легко вступают в реакции полимеризации. В алкадиенах с сопряжёнными связями происходит присоединение к крайним атомам углерода, и в середине молекулы возникает вместо одинарной двойная связь.

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.

*Непредельные углеводороды* вследствие высокой реакционной способности *легко окисляются* кислородом воздуха (особенно диены). В результате окисления образуются осадки и смолы, которые могут привести к нарушению работы двигателей. Поэтому для получения стабильных к окислению нефтепродуктов их либо подвергают очистке от непредельных углеводородов, либо добавляют антиокислители. Содержание ненасыщенных соединений в нефти и продуктах её переработки оценивают бромным или йодным числом. Бромное или йодное число – это количество граммов соответственно брома или иода, поглощённое 100 г исследуемого продукта.

**Применение ненасыщенных углеводородов в органическом синтезе**

Непредельные углеводороды являются важнейшим сырьём для нефтехимической промышленности. На их основе производят большую часть всех нефтехимических продуктов: полиэтилен, полипропилен, этиловый спирт, каучуки, бензол, этилбензол, стирол, кумол, фенол, ацетон, ацетальдегид, уксусную кислоту, окись этилена и т.д.

### ***Контрольные вопросы***

- 1 Присутствие непредельных углеводородов в сырой нефти. Основные источники и пути получения алкенов, диенов и алкинов.
- 2 Определение, общие формулы и номенклатура алкенов, диенов и алкинов.
- 3 Перечислить непредельные углеводороды, являющиеся основным сырьём для нефтехимического синтеза. Пути их переработки, промежуточные и конечные продукты синтеза.
- 4 Физические и химические свойства непредельных углеводородов.
- 5 Что такое бромное число? Йодное число? Для чего они введены?

### ***Список рекомендуемой литературы***

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа.-Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С.54-62,96-103,107.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.144-152.
- 3 Химия нефти и газа: учеб.пособие для вузов /под ред.Проскурякова А.Е. и Драбкина Е.Е.- СПб.: Химия, 1996.-С.169-185.

## *Лекция 8.*

### *Кислородсодержащие соединения нефти*

**Ключевые слова:** нафтеновые, жирные, нефтяные кислоты, фенолы, нейтральные соединения, кетоны, эфиры, кислотное число.

Кислородсодержащие соединения в нефтях составляют не более 10%. Эти компоненты могут быть разделены на классы: **нафтеновые кислоты, жирные кислоты, фенолы, нейтральные соединения.**

Содержание кислорода в нефтяных фракциях возрастает с повышением их температуры кипения, причем до 95% кислорода приходится на смолы и асфальтены.

Большинство кислородсодержащих соединений имеет кислый характер и может быть выделено из нефти или нефтяных фракций щелочью. Суммарное количество их обычно оценивают **кислотным числом** – количеством мг КОН, пошедшего на титрование 1г нефтепродукта.

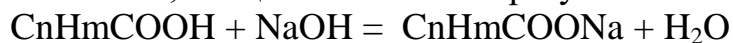
По **физическим свойствам нафтеновые кислоты** представляют собой либо жидкости, либо кристаллические вещества. Плотность их близка к единице. Большинство нафтеновых кислот содержит пятичленное нафтеновое кольцо и строение их может быть представлено формулой



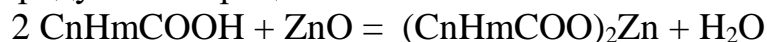
где  $n = 1-5$ .

Из ряда нефтей были выделены кислоты с шестичленным циклом, би- и трициклические кислоты, а также кислоты, имеющие ароматическое и гибридное строение, поэтому кислоты, выделенные из нефти, называют в последнее время не нафтеновыми, а нефтяными.

По **химическим свойствам нафтеновые кислоты** сходны с жирными карбоновыми кислотами. Так, со щелочами они образуют соли:



Реакция позволяет выделять кислоты из нефтяных фракций. Образующиеся соли щелочных металлов этих кислот, хорошо растворимые в воде, переходят в водный слой, а при подкислении этого слоя слабой серной кислотой нефтяные кислоты регенерируются. Нефтяные кислоты образуют соли также и с оксидами металлов Pb, Zn, Cu, Fe, Al, корродируя, таким образом, металлическую аппаратуру, поэтому все нефтяные кислоты удаляют из нефтепродуктов в процессе очистки:



Со спиртами нефтяные кислоты дают эфиры, например этилкарбоксилат. Получены также амиды, хлорангидриды и галоидпроизводные этих кислот.

**Фенолы.** Содержание их (в пересчете на кислые продукты) может достигать от 20% (в старых-палеозойских нефтях) до 70% (в молодых-кайнозойских).

*фенол                      о -крезол                      м -крезол                      п -крезол*

*ксиленол                      о-этилфенол                      β- нафтол*

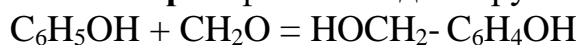
Фенолы обладают весьма реакционноспособными гидроксильной группой и ароматическим ядром. **При обработке щелочью фенолы**, подобно кислотам, образуют соли (феноляты). Вследствие этого фенолы отделяются от нефти или нефтяных фракций вместе с нафтеновыми кислотами.

**Галогенирование фенола** под действием растворов галогенов протекает по ароматическому кольцу (трибромфенол).

**Нитрование** концентрированной азотной кислотой приводит к образованию тринитрофенола - пикриновой кислоты.

**При сульфировании** фенолов концентрированной серной кислотой получают о- и п- фенолсульфоокислоты. При комнатной температуре преобладает орто-изомер, при 100<sup>0</sup>С – пара-изомер (о- фенолсульфоокислота и п – фенолсульфоокислота).

**В присутствии катализаторов** фенол конденсируется с альдегидами:



Реакция имеет большое практическое значение, так как лежит в основе получения пластических масс (фенолформальдегидных смол).

**Нейтральные соединения.** Одним из представителей этого класса соединений являются **кетоны**. Из бензиновой фракции калифорнийской нефти выделено 6 индивидуальных кетонов: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны. В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа флуоренона:

К нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти относят также *сложные и простые эфиры*, которые содержатся в высококипящих фракциях или нефтяных остатках. Простые эфиры, обнаруженные в нефтях, носят циклический характер:

*сложный эфир*

*алкилдигидробензофуран (простой эфир)*

Также обнаружены ди- и трибензофураны.

Промышленное значение из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты и их соли - нафтенаты. Нафтеновые кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и масляных фракций, применяют для пропитки шпал, регенерации каучука и т.п. Отходы щелочной очистки – соли щелочных металлов (мылонафт) используют при изготовлении моющих средств для текстильного производства. Водный раствор (40%) натриевых солей нефтяных кислот применяют как высокоэффективное ростовое вещество (НРВ), стимулирующее рост сельскохозяйственных культур.

### ***Контрольные вопросы***

- 1 Общая характеристика, состав, строение кислородсодержащих соединений. Физические свойства.
- 2 Химические свойства. Области применения производных кислородсодержащих соединений.

### ***Список рекомендуемой литературы***

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа.- Уфа:Изд-во УГНТУ, 2002.- С.64-71.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа.- М.: ИД «ФОРУМ», 2009.- С.172-176.
- 3 Химия нефти и газа: учеб.пособие для вузов /под ред.Проскурякова А.Е. и Драбкина Е.Е.- СПб.: Химия, 1996.-Гл.11.-§11.1.

## **Лекция 9.**

### **Сернистые и азотистые соединения, содержащиеся в нефтях**

**Ключевые слова:** меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, тиюфаны, амины, анилин, пиридин, порфирины, пиррол.

В смеси природных углеводородов (нефть) присутствуют органические гетероатомные соединения, в которых валентно или координационно с атомом углерода связаны атомы серы, азота, кислорода и ряда металлов. Например, в нефтях Волго - Уральского региона соотношение содержания (% масс.) серы, кислорода и азота примерно составляет 10:2:1 соответственно. В лабораторных условиях органические соединения серы могут быть выделены из нефти экстракцией ацетонитрилом или другими растворителями. Кроме того, в нефти может присутствовать свободная (элементарная) сера и сероводород. Суммарное содержание серы в нефтях находится в пределах 0,1-7,5% (до 0,5% - малосернистые, до 1% - сернистые, выше 1% - высокосернистые).

**Сероорганические соединения** главным образом представлены меркаптанами (тиолы), общая формула  $C_nH_{2n+1}SH$  ( $n=2,3,4,\dots$ ), сульфидами  $(C_nH_{2n+1})_2S$ , дисульфидами  $(C_nH_{2n+1})_2S_2$  и гетероциклическими соединениями, среди которых наиболее важными являются тиофены и тиюфаны (гидрированные тиофены):

#### **тиофен**

#### **тиофан**

Как правило, соотношение между сульфидами, тиофенами и тиолами (% масс.) 10:20:1 соответственно. В частности, в бензиновую фракцию попадают тиолы C5-C9, сульфиды C6-C10, а в тяжелых фракциях и остаточных продуктах концентрируются алкилбензотиофены, дибензотиофены и другие полиалкилполициклические соединения.

**Меркаптаны** активно реагируют с гидроксидами металлов и на этом основана технология их удаления смешиванием сырой нефти с водными растворами щелочей с последующим разделением слоев и осушкой. **Сульфиды** легко окисляются неорганическими окислителями, в частности перекисью водорода, до сульфоксидов и сульфонов:

#### **сульфо-оксиды**

#### **сульфоны**

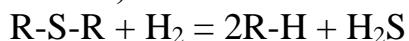


Эти продукты в ряде случаев представляют интерес как эффективные флотореагенты, комплексообразователи и др.

Тиофены, и в первую очередь бензотиофены являются наиболее устойчивыми сероорганическими соединениями, и при обработке щелочью и нагревании их молекулы не разрушаются. Тиофены и бензотиофены содержатся преимущественно в средне- и высококипящих фракциях и нефтяных остатках. Количество атомов углерода в молекуле определяет температуру кипения и соответствующие сероорганические соединения попадают в бензиновую, керосиновую, дизельную фракции, масляные дистилляты.

При добыче нефти сероводород и низшие (газообразные) меркаптаны представляют основную угрозу, поскольку они многократно ускоряют коррозию оборудования. Широко применяют добавки в буровые и промывочные жидкости, поглощающие эти соединения, а также подавляющие деятельность микроорганизмов, продуцирующих сероводород (так называемые сульфатовосстанавливающие бактерии). Сероорганические соединения крайне негативно влияют на процессы нефтепереработки и свойства в первую очередь светлых нефтепродуктов и масел. Это связано с их окислением и образованием кислот, вызывающих коррозию. Особо вредное воздействие меркаптаны, сульфиды и тиофены оказывают на гетерогенные катализаторы важнейших процессов нефтепереработки (крекинг, платформинг и др.), приводя к их дезактивации и разрушению.

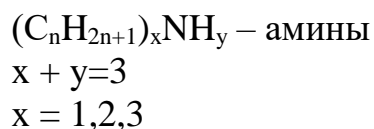
Сероорганика в топливах сгорает с образованием оксидов, попадающих в окружающую среду, что совершенно недопустимо. Для разрушения и удаления содержащихся в дистиллятах сернистых соединений используют их реакцию с водородом на гетерогенных катализаторах при температуре 280-380°C (процесс гидрообессеривания):



Образующийся сероводород окисляют кислородом воздуха до элементарной (свободной) серы, которая используется в качестве сырья в химической промышленности. Сернистые и высокосернистые нефти требуют масштабной гидроочистки, и это определяет их меньшую ценность (отечественная сернистая нефть на международном рынке стоит на 8-12 \$/т дешевле, чем малосернистые нефти Персидского залива, Карибского бассейна и др.).

Ряд сероорганических соединений находит применение в нефтепереработке и нефтехимии. Так, тиомочевина –  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  в отличие от мочевины, образует прочные межмолекулярные комплексы с изоалканами, что используется при их выделении из углеводородных фракций.

**Азотсодержащие соединения** в нефтях представлены главным образом алифатическими и ароматическими **аминами**, а также гетероароматическими соединениями (производные пиридина, пиррола и др.):



### *пиридин*

### *пиррол*

Суммарное содержание азота в нефтях колеблется в интервале от 0,05 до 0,5%. Амины и **производные пиридина** проявляют основные свойства, пиррол и его полициклические производные (**порфирины**) являются нейтральными соединениями. Отметим, что последние способны образовывать прочные комплексы с металлами, в первую очередь с никелем и ванадием. Содержание ванадия в нефтях достигает 1 кг/т, что обусловило создание специальной технологии деметаллизации.

В лабораторных и опытно-промышленных масштабах азотистые соединения извлекают из нефтей или нефтяных фракций экстракцией серной кислотой. Затем из кислоты их выделяют в свободном виде в результате нейтрализации щелочами. Плохо растворимые в кислотах нейтральные азотистые соединения связывают в прочные комплексы хлорным железом ( $FeCl_3$ ) и экстрагируют водой, затем комплексы разрушают щелочами и азотистые соединения (пирролы, индолы, порфирины и др.) извлекают в свободном виде.

### **Контрольные вопросы**

- 1 Классификация нефтей по содержанию серы.
- 2 Основные типы сероорганических соединений нефти.
- 3 Способы удаления сероорганических соединений из нефтяных фракций.
- 4 Основные типы азотсодержащих соединений нефти.
- 5 Азотсодержащие соединения, обладающие свойствами оснований.

### **Список рекомендуемой литературы**

- 1 Галимов Ж.Ф. Химия природных энергоносителей: учеб. пособие.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007. - С.217-232.
- 2 Ляпина Н.К., Марченко Г.Н., Парфенова М.А. и др. Сероорганические соединения нефти Архангельско-Танайского месторождения //Нефтехимия.- 2010.- Т.50, №1.- С.33-42.
- 3 Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: ИД «Форум», 2009.- С. 176-188.

## Лекция 10.

### *Смолы, асфальтены, содержащиеся в нефтях*

**Ключевые слова:** смолы, асфальтены, мальтены, карбены, карбоиды, асфальтогеновые кислоты, металлы в нефти.

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.

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 тяжелых остатках, где в основном они концентрируются, составляет от 9:1 до 7:1.

**Смолы.** Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Несмотря на различную природу нефтей различных месторождений, содержание углерода и водорода в смолах колеблется в сравнительно узких пределах (в % масс.): С – от 79 до 87; Н – от 9 до 11. В смолах нефтей различных месторождений 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. Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует *асфальтогеновые кислоты*. Они представляют собой вязкие, темные смолы, растворимые в спирте, бензоле, хлороформе.

**Нейтральные** смолистые вещества подразделяют по отношению к различным растворителям. На схеме представлена классификация и разделение смолисто-асфальтеновых веществ.

*Смолы* представляют собой очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твердые аморфные вещества от темно-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 сульфидируются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой.

Изучение смол и асфальтенов идёт по пути упрощения состава путём экстрагирования и концентрирования узких фракций, имеющих общие свойства:

## Смолы и асфальтены

Петролейный эфир  
или гексан (пентан)

Остаток

Раствор - **Мальтены**

Бензол, CCl<sub>4</sub>

Остаток

Раствор-**Асфальтены**

CS<sub>2</sub>, пиридин

Остаток - **Карбоиды**

Раствор-**Карбены**

Попытки создать их «среднюю» молекулу привели к следующим структурам:

**Смолы**

**Асфальтены**

***Асфальтены*** являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол несколько меньшим содержанием водорода и более высоким содержанием гетероатомов. Считают, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Асфальтены образованы циклическими, полиядерными конденсированными структурами, похожими на графит.

***Асфальтены*** – порошкообразные вещества бурого или чёрного цвета. При нагревании они размягчаются, но не плавятся. При нагревании выше 300°C асфальтены превращаются в кокс и газы. Асфальтены химически активны. Они окисляются, сульфатуются, галогенируются, нитруются,

вступают в конденсацию с формальдегидом. При хранении на свету и при доступе воздуха они переходят в карбены, теряя растворимость.

**Асфальтены** подвергают окислению до кислот, превращают в кокс и гудрон. Используют для гидрофобизации различных поверхностей. Смолы и асфальтены идут на переработку в более лёгкие традиционные нефтепродукты путём гидрокрекинга. Однако они сами тоже находят применение в качестве антисептиков, ингибиторов биоразрушения (пропитка шпал) и др.

### **Неорганические компоненты нефти**

В нефтях встречаются соли и комплексы более 40 **металлов** и некоторых неметаллов. Минеральные компоненты принято разделять на три группы.

1-я группа: металлы переменной валентности – V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Zn, Ti, Pb, Ag и др.

2-я группа: щелочные и щелочноземельные металлы – Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg.

3-я группа: галогены и другие элементы – Cl, Br, I, Si, Al, Ge и др.

Небольшие количества минеральных составляющих создают трудности их определения. В заметных количествах обнаруживаются ванадий и никель, причём ванадия больше в сернистых, а никеля – в азотистых частях нефтей. Чаще всего металлы находятся в виде порфириновых комплексов – реликтов органического происхождения (хлорофилл, гемоглобин).

Металлов в нефтях немного, но большинство из них каталитически активны (часто ингибиторы), поэтому их состав и содержание необходимо контролировать во избежание проблем при очистке и переработке, особенно термokatалитической. К тому же, высшие оксиды некоторых металлов (ванадий, хром, вольфрам) являются окислителями, имеют кислотный характер и усиливают коррозию металлов.

### **Контрольные вопросы**

- 1 Общая характеристика смол и асфальтенов.
- 2 Фракции нефти, в которых они присутствуют.
- 3 Особенности асфальтогеновых кислот.
- 4 Фракции, которые получают при экстракции смолисто-асфальтеновых веществ.
- 5 Группы, на которые подразделяют минеральные компоненты нефти.

### **Список рекомендуемой литературы**

- 1 Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа.-Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.- С.84-89.
- 2 Пузин Ю.И. Химия нефти и газа: электронный учебно-методический комплекс. – Уфа: УГНТУ, 2009.- Гл. 5.4; 5.5.

## Лекция 11.

### Основы нефтепереработки

**Ключевые слова:** термический крекинг, каталитический крекинг, пиролиз, коксование, деалкилирование, дегидрирование, циклизация, ароматизация, изомеризация.

Простейшим промышленным методом превращения тяжёлых углеводородов нефти в лёгкие является **термический крекинг** – расщепление больших молекул этих углеводородов под действием тепла и образование меньших молекул более лёгких углеводородов.

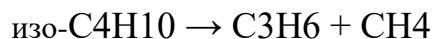
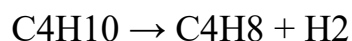
Крекинг является в химическом отношении сложным процессом, так как сырьё представляет собой смесь многих углеводородов, и они подвергаются превращениям в различных направлениях.

Алканы при высоких температурах (400÷550 °C) в основном подвергаются реакции расщепления с разрывом связи между углеродными атомами:



У низших алканов наблюдается также дегидрирование и распад с разрывом связи в конце углеродной цепи.

Изоалканы термически менее устойчивы, чем алканы нормального строения:



При крекинге циклоалканов происходят реакции:

1. **Деалкилирование** (отщепление алкильных боковых цепей):

2. **Распад кольца** с образованием алкенов и диеновых углеводородов, а также алканов:

3. **Дегидрирование** шестичленных нафтен с превращением в арены:

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

В результате дегидрирования при  $600\div 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинают появляться очень реакционноспособные диеновые углеводороды, например бутадиен-1,3:



При взаимодействии диенов с олефинами происходит **циклизация** углеводородов с прямой цепью и **ароматизация** образующихся циклоолефинов:



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.

Кроме того, они могут вступать в реакции алкилирования, изомеризации, циклизации как друг с другом, так и с другими углеводородами с образованием углеводородов изостроения, нафтен и аренов.

С повышением температуры место разрыва связи С-С сдвигается к краю цепи с образованием углеводородов с короткими цепями вплоть до метана, однако и метан при температурах выше  $820\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинает разлагаться на углерод и водород. С ростом температуры, ввиду разной зависимости свободной энергии от температуры, термодинамическая стабильность углеводородов с одинаковым числом атомов углерода неодинакова и образует ряд:

арены > олефины > нафены > парафины.

Следовательно, повышение температуры способствует накоплению аренов в продуктах крекинга.

Термический крекинг подразделяется на жидкофазный (переработка тяжёлых фракций и остатков от переработки нефти, а также лёгких фракций - лигроина, керосина, газойля при  $460\text{-}560\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении  $2\text{-}7\text{ МПа}$ ) и паровфазный (переработка гудрона, битума и крекинг-остатков при  $550\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$  и нормальном давлении).

Газы термического крекинга - смесь предельных и непредельных углеводородов: этана, этилена, пропана, пропилена, бутанов, бутиленов,

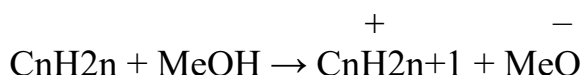
пентанов и др. - служат сырьём для химических синтезов. Крекинг-остаток используется главным образом как котельное топливо.

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

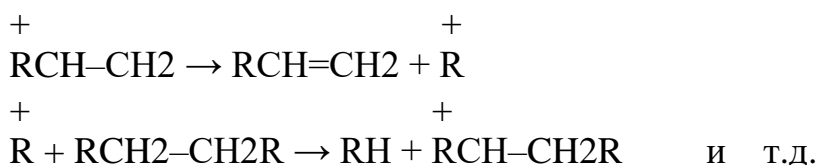
В отличие от термического крекинга при **пиролизе** расщепление углеводородов происходит в паровой фазе при атмосферном давлении и повышенной до (670-720 °C) температуре. В результате глубокого распада и вторичных реакций синтеза из керосина или легкого газойля получают до 50 % газа, ароматические углеводороды и смолу. Газы пиролиза отличаются от газов крекинга повышенным содержанием этилена, пропилена, бутадиена. Из жидких продуктов пиролиза получают бензол, толуол, ксилол, 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 °C. 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.

При **каталитическом крекинге** расщепление углеводородов осуществляется на алюмосиликатах – типичных катализаторах ионных реакций. В их присутствии реакции идут не по свободнорадикальному механизму, как при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию положительно заряженных карбониевых ионов. Последние образуются из олефинов:



Ионы карбония неустойчивы и способны распадаться на молекулу олефина и ион карбония с более короткой углеродной цепью. Кроме того, они могут отнимать водород в виде гидрид-иона от других нейтральных молекул, также превращая их в ионы карбония. Благодаря этому развивается ионно-цепной процесс расщепления парафинов:



Каталитический крекинг характеризуется, помимо реакции расщепления, реакциями **изомеризации** и перераспределения водорода (дегидрирование и гидрирование). Алканы крекируются с образованием



более лёгких предельных и непредельных углеводородов. Алкены изомеризуются в углеводороды с разветвлённой цепью, а также замыкаются в цикл с последующим гидрированием, что приводит к образованию аренов. Циклоалканы в результате дегидрирования также превращаются в арены.

### **Контрольные вопросы**

- 1 Основные процессы термической переработки нефти.
- 2 Химические реакции, сопровождающие термический крекинг.
- 3 Отличие термического крекинга от каталитического и пиролиза.
- 4 Примеры реакций дегидрирования, циклизации, ароматизации и изомеризации.

### **Список рекомендуемой литературы**

- 1 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов.- Уфа: Гилем, 2002. - С. 332 – 389.
- 2 Рябов В.Д. Химия нефти и газа: учеб. пособие. –М.: ИД «Форум», 2009. - С. 171–210.