

665

P98

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

# ХИМИЯ нефти и газа



В.Д. Рябов



585  
134

В. Д. Рябов

# ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

*Руководство Учебно-методическим объединением вузов  
Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве  
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по направлению подготовки дипломированных  
специалистов 130400 «Нефтегазовая доля»*



Москва  
ИД «ФОРУМ»  
2009

665.6/.7(075.8)

УДК 54(075.8)  
ББК 24я73  
P98

*Рецензенты:*

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,  
заведующий кафедрой «Химия и технология нефти и газа»  
Тюменского государственного нефтегазового  
университета *Р. З. Магарил*;  
доктор химических наук, профессор института нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева РАН *О. П. Паренаго*

**Рябов В. Д.**

P98 Химия нефти и газа: учебное пособие. — М.: ИД «ФОРУМ»,  
2009. — 336 с.: ил. — (Высшее образование).

ISBN 978-5-8199-0390-2

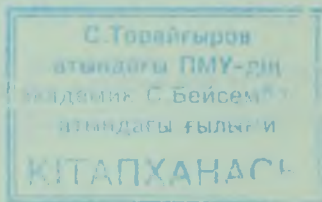
Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа.

Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти.

Излагаются основные гипотезы неорганического и органического происхождения нефти.

Книга предназначена в качестве учебного пособия по курсу «Химия нефти и газа» для подготовки бакалавров, магистров и дипломированных специалистов по направлению 130500 «Нефтегазовое дело». Книга может быть использована для подготовки специалистов по другим направлениям в вузах нефтегазового профиля и может представлять интерес для специалистов, работающих в области химии и технологии переработки нефти и в других областях нефтяной и газовой промышленности.

602178



УДК 54(075.8)  
ББК 24я73

ISBN 978-5-8199-0390-2

© В. Д. Рябов, 2009  
© ИД «ФОРУМ», 2009

## Предисловие

---

---

Химия нефти как наука получила свое развитие в конце XIX в. и по мере накопления знаний о нефти, ее составе и свойствах окончательно сформировалась в первые десятилетия XX в.

Как учебная дисциплина «Химия нефти» была впервые в мире включена в учебные планы подготовки инженеров-технологов по переработке нефти С. С. Наметкиным в 1927 г. в Московской горной академии, а затем в Московском нефтяном институте им. И. М. Губкина. С 1930 г. преподавание «Химии нефти» было начато также в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета А. Ф. Добрянским. По мере развития и дифференциации химии вообще и химии нефти в частности изменялись ее цели, задачи и содержание. В первой половине XX в. химия нефти занималась не только вопросами изучения химического состава нефтей, свойств углеводородов и других компонентов нефти, но также проблемами переработки нефти — первичной, термокаталитической, химической; вопросами химической очистки нефтепродуктов. В соответствии с этим и составлялись учебные программы и готовились учебные пособия по химии нефти.

После создания учебных курсов «Технология переработки нефти» (с 1933 г.) и «Технология нефтехимического синтеза» (в 60-х гг.) из программы курса «Химия нефти» были исключены вопросы технологии переработки нефти и нефтехимического синтеза. В связи с развитием инструментальных физико-химических методов исследования потеряли значение многие химические методы выделения, количественного определения и идентификации компонентов нефти, которые раньше излагались в курсе «Химия нефти».

В настоящее время «Химия нефти и газа» как наука решает следующие задачи:

1. Исследование химического состава нефтей, нефтепродуктов, газоконденсатов и газов с помощью современных физико-химических методов анализа.



2. Исследование физико-химических свойств углеводородов и других компонентов нефти и их влияния на свойства нефтепродуктов, установление связи между строением молекул и надмолекулярных структур компонентов нефти и свойствами нефтепродуктов.

3. Исследование химизма и механизма термических и каталитических превращений компонентов нефти, в том числе взаимных превращений углеводородов как высокотемпературных (в процессах переработки нефти), так и низкотемпературных, что важно как с аналитической, так и с геохимической (превращение нефтей в природе) точек зрения.

4. Исследование проблемы происхождения нефти.

В соответствии с этим находится и содержание курса «Химия нефти и газа» как учебной дисциплины.

На рис. 1 приведена логическая схема и структура курса «Химия нефти и газа» в связи с другими дисциплинами учебного плана.

Во вводной части курса приводятся краткие сведения о роли нефти и газа в современном мире, об основных нефтедобывающих странах и нефтяных месторождениях, предварительные данные о химическом и фракционном составе нефтей, химической классификации нефтей. Эти данные необходимы при изучении I главы «Физико-химические методы исследования нефти и газа». На основании этой главы рассматривается материал II главы «Углеводороды нефти и продуктов ее переработки». Из химических свойств компонентов нефти рассматриваются только те, которые имеют либо аналитическое значение, либо необходимы при изучении процессов термической и каталитической переработки нефтяного сырья.

Методы определения состава различных фракций нефти и нефтепродуктов обобщены в отдельном разделе II главы курса.

В III главе «Гетероатомные соединения и минеральные вещества нефти» рассматриваются данные о составе, строении, свойствах и анализе кислородных, сернистых, азотистых, смолисто-асфальтеновых, минеральных компонентов нефти.

IV глава посвящена термическим и каталитическим превращениям углеводородов и других соединений нефти в условиях основных процессов термокаталитической переработки нефтяного сырья. В этой главе приводятся также данные о превращениях углеводородов в условиях реакций алкилирования и сту-

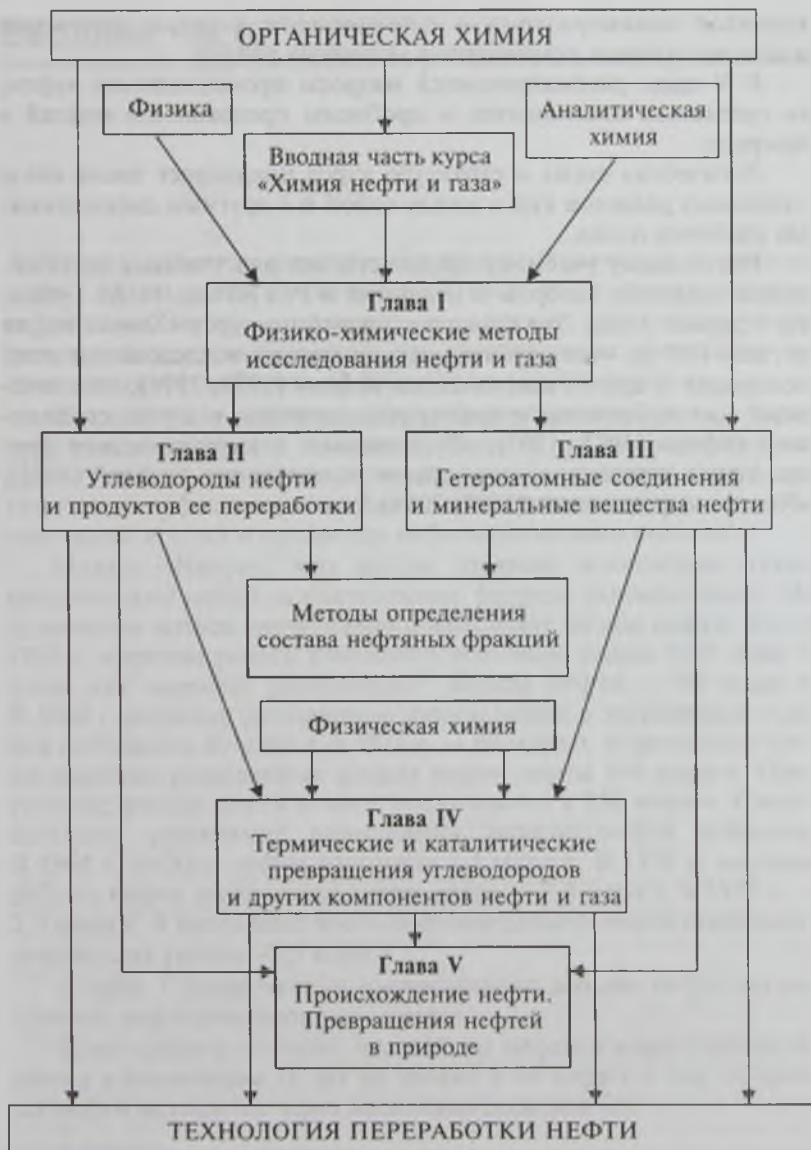


Рис. 1. Логическая схема и структура курса «Химия нефти и газа» в связи с другими дисциплинами учебного плана

пенчатой полимеризации и изомеризации с целью получения высокооктановых компонентов моторных топлив.

В V главе рассматриваются вопросы происхождения нефти, ее отдельных компонентов и проблемы превращения нефтей в природе.

Логическая схема и структура курса показывает также связь отдельных разделов курса между собой и с другими дисциплинами учебного плана.

Настоящему учебнику предшествовал ряд учебных пособий, подготовленных автором и изданных в РГУНГ им. И. М. Губкина в разные годы. Это конспект лекций по курсу «Химия нефти и газа» (1976), «Физико-химические методы исследования углеводородов и других компонентов нефти» (1979; 1996), «Химический состав, свойства и анализ углеводородов и других соединений нефти» (1983; 1997), «Термические и каталитические превращения углеводородов и других компонентов нефти» (1982), «Химия нефти и газа» (1998; 2004).

## Вводная часть

---

---

Нефть является горючим ископаемым наряду с каменным углем, бурым углем и сланцами. В отличие от других горючих ископаемых нефть — жидкость и содержит очень мало минеральных негорючих примесей, что обуславливает ее высокую теплотворную способность 42 000 кДж/кг (10 000 ккал/кг).

Несмотря на высокую теплотворную способность, сырая нефть не используется в качестве топлива, так как представляет собой богатый источник углеводородов — ценного сырья для получения нефтепродуктов (бензина, дизельных топлив, смазочных масел и т. д.) и продуктов нефтехимического синтеза<sup>1</sup>.

Нужно отметить, что другие горючие ископаемые также представляют собой потенциальные ресурсы углеводородов. Их природные запасы значительно превосходят запасы нефти. Так, в 1958 г. мировые запасы каменного угля были равны 7500 млрд т, тогда как мировые разведанные<sup>2</sup> запасы нефти — 33 млрд т. В 1964 г. мировые разведанные запасы нефти в зарубежных странах составляли 40 млрд т, в 1971 г. — 60 млрд т. В настоящее время мировые разведанные запасы нефти равны 100 млрд т. Прогнозные запасы нефти в мире оцениваются в 250 млрд т. Следовательно, увеличение разведанных запасов нефти невелико. В 1964 г. добыча нефти составила 1,4 млрд т. В 1970 г. мировая добыча нефти увеличилась почти вдвое — 2,3 млрд т, в 1971 г. — 2,5 млрд т. В настоящее время мировая добыча нефти стабилизировалась на уровне ~3,5 млрд т.

В табл. 1 представлено распределение добычи нефти по основным нефтедобывающим странам.

Если принять условно, что добыча нефти в мире стабилизируется в ближайшие 10 лет на уровне 3—4 млрд т в год, то запасы нефти истощатся через несколько десятков лет.

---

<sup>1</sup> В настоящее время только 5—7 % добываемой нефти и газа используется для получения продуктов нефтехимического синтеза.

<sup>2</sup> По зарубежным странам.



Таблица 1. Крупнейшие нефтедобывающие страны

№	Страна	Добыча нефти, млн т/г					
		1987	1993	1996	2000	2004	2006
1	СССР	625	390 (СНГ)	351 (СНГ)	316 (Россия)	459	480
2	США	460	340	322	290	268	255
3	Саудовская Аравия	209	402	390	402	441	446
4	Иран	112	181	183	177	194	191
5	Китай	133	145	156	162	173	184
6	Мексика	143	155	142	151	169	163
7	ОАЭ*	—	—	—	—	122	129
8	Венесуэла	90	116	147	151	107	126
9	Нигерия	64	94	100	99	113	110
10	Канада	86	97	90	99	121	124
11	Норвегия	—	—	157	160	146	122
12	Кувейт	61	93	90	88	101	109
13	Бразилия	—	—	—	—	97,7	103

\* Объединенные Арабские Эмираты.

Так как мировые запасы других горючих ископаемых, в частности каменного угля, велики, то на первый взгляд истощение запасов нефти не должно бы вызывать особой тревоги. Но на самом деле это не так. Дело в том, что нефть состоит из готовых углеводородов, тогда как для получения углеводородов из твердых горючих ископаемых (уголь, сланцы) необходима их специальная термическая обработка — нагревание без доступа воздуха, в результате получается смесь жидких продуктов углеводородного характера и значительные количества остатка. Общий выход углеводородов при их получении из нефти намного выше, чем из других горючих ископаемых. Это объясняется различием элементного состава нефти и других горючих ископаемых (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав различных горючих ископаемых

Горючие ископаемые	С, %	Н, %
Антрацит	95	2,5
Каменный и бурый уголь	85	5,4
Нефть	84–87	12–13
Газ	75	25

Из табл. 2 видно, что нефть значительно богаче водородом; следовательно, выход углеводов из нефти выше. Таким образом, нефть является более ценным сырьем для химической переработки, и в связи с ограниченными запасами нефти большое значение приобретает исследование путей ее наиболее рациональной переработки<sup>1</sup>. Например, предположим, что открыто новое месторождение нефти, сразу же возникает проблема ее переработки. Что можно получать из этой нефти? Топлива, или масла, или то и другое? Представляет ли эта нефть интерес как источник углеводов — сырья для химической переработки?

Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо детальное исследование химического состава нефти с применением современных методов физико-химического анализа. Таким образом, изучение состава нефтей является одной из важнейших задач химии нефти.

В разработке научных основ исследования нефтей выдающаяся роль принадлежит трудам российских и советских ученых: Ф. Ф. Бейльштейна, Д. И. Менделеева, А. А. Курбатова, В. В. Марковникова, М. И. Коновалова, Л. В. Гурвича — по изучению химического состава кавказских нефтей; С. С. Наметкина, А. В. Топчиева, Ал. А. Петрова, А. Ф. Добрянского, П. И. Санина — по исследованию состава ряда нефтей и природных газов нашей страны; А. М. Бутлерова, В. Н. Ипатьева, Н. Д. Зелинского, С. С. Наметкина, Б. А. Казанского, А. Ф. Платэ — в области каталитических превращений углеводов. Существенный

<sup>1</sup> Важное значение имеет также решение проблемы уменьшения потерь нефти при транспортировке; эти потери составляют около 2 % в год от мировой добычи нефти (Экология. 1999. 19–20 окт.).

вклад в развитие химии углеводородов нефти внесли работы зарубежных исследователей. Это прежде всего работы немецкого химика К. Шорлеммера по исследованию алканов нефтей, ученых Американского нефтяного института: Э. Вошборна, Ф. Россини, Б. Мейра, А. Стрейфа, а также исследования Г. Вотермана, К. ван Неса и Х. ван Вестена.

Рассмотрим теперь кратко понятие о нефти как природном объекте. Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и органических соединений серы, азота, кислорода. Это маслянистая жидкость, обычно темно-бурого цвета, хотя встречаются нефти и светлые. Относительные плотности нефтей колеблются обычно между 0,8 и 0,9, а молекулярная масса в пределах 200—300. Нефть обычно залегает в пористых породах — песках, песчаниках, известняках (коллекторы). Часто в нефтяном месторождении вода и большие количества газа сопутствуют нефти (рис. 2).

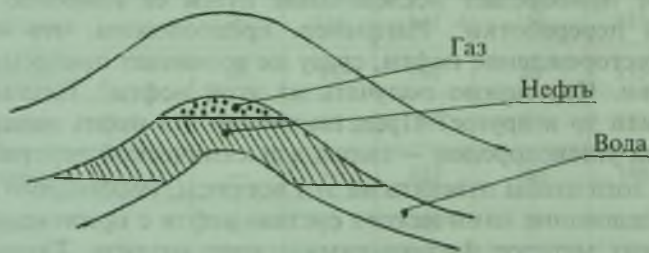


Рис. 2. Схема нефтяного месторождения

Вода, имеющая большую плотность, чем нефть, занимает в нефтяном месторождении нижнюю часть, а газ — верхнюю. Нефть обычно залегает на больших глубинах — от 2 до 5 км, иногда и на большей глубине, и вследствие этого она находится в довольно жестких условиях. Температура в пласте может достигать больших значений — 200 °С и более. Давление в нефтяном пласте зависит от глубины залегания и температуры (упругость паров углеводородов); оно обычно составляет 10,0—15,0 МПа, но может достигать и более высоких значений.

В газовых месторождениях значения температуры и давления также высоки. В некоторых газовых месторождениях с высокими давлением и температурой (20,0—40,0 МПа и 100—200 °С), соответствующими надкритической области, в газе может содержаться значительное количество углеводородов, являющихся жидки-

ми при нормальных условиях. В процессе добычи газа при его выходе на поверхность давление снижается и происходит выделение жидких углеводородов из газовой фазы (так называемая обратная, или ретроградная, конденсация). Образующаяся при этом жидкая углеводородная фаза называется конденсатом. Такие месторождения называются конденсатными. Конденсаты представляют собой смесь алканов, нафтенов и аренов с концом кипения 300—350 °С.

Сравнительно жесткие условия, в которых находятся нефти и газоконденсаты, обуславливают практически полное отсутствие таких химически активных соединений, как алкины, алкадиены, альдегиды, спирты.

Как уже говорилось, основными элементами, входящими в состав нефти, являются углерод и водород. Содержание углерода в нефти обычно колеблется в пределах 82—87 %, а водорода 12—13 %. На долю серы, кислорода и азота приходится обычно 1—5 %. Чаще всего встречается в нефтях сера. Ее содержание в отдельных нефтях может достигать 5—6 %. Содержание азота и кислорода обычно не превышает нескольких десятых процента, но может достигать иногда 1,5—2 %. Таким образом, нефть содержит главным образом углерод и водород. Следовательно, основными соединениями, входящими в состав нефти, являются углеводороды. Кроме углеводородов, нефть содержит другие соединения. Рассмотрим предварительно в общих чертах химический состав нефти, ее основные компоненты и фракционный состав.

## Краткая характеристика компонентов нефти

### *Алканы (парафиновые, или метановые, углеводороды)*

Эти углеводороды составляют основную часть нефти. Обычно содержание алканов в нефтях колеблется от 20 до 50 %. Некоторые нефти, так называемые слабопарафинистые или беспарафинистые, содержат не более 1—2 % этих углеводородов, другие могут содержать их до 80 %, и они носят название парафинистых нефтей.

### *Циклоалканы (нафтены, цикланы)*

Моноциклические нафтены представлены в нефтях в основном производными циклопентана и циклогексана. Производные



низших циклов в нефтях не найдены; в небольших количествах в некоторых нефтях найдены производные высших циклоалканов. Кроме моноциклических нафтенов нефти содержат бициклические, трициклические и полициклические углеводороды. Обычно содержание нафтенов в различных нефтях составляет 30—50 %. Однако в некоторых нефтях (слабопарафинистых и беспарафинистых) может быть до 80 % нафтенов.

### *Ароматические углеводороды (арены)*

Этот тип углеводородов слабо представлен в нефтях. Обычно нефти содержат 15—20 % аренов. В некоторых нефтях их содержание может достигать 35 %. Кроме ароматических углеводородов ряда бензола в нефтях содержатся производные полициклических аренов. Отдельную группу составляют углеводороды смешанного строения. Молекулы таких углеводородов содержат ароматические и нафтеновые кольца и парафиновые цепи.

### *Кислородные соединения*

Эти соединения представлены в основном фенолами, жирными и нафтенowymi кислотами. Кислоты содержатся главным образом в средних нефтяных погонах в количестве 1—2 %.

### *Азотистые соединения*

Эти вещества представлены в нефтях в основном гетероциклическими соединениями, например производными пиррола, пиридина.

### *Сернистые соединения*

В нефтях содержатся меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, гетероциклические сернистые соединения (производные тиофана, тиофена).

### *Смолисто-асфальтеновые вещества*

Эти вещества по своей природе представляют собой многокольчатые соединения, содержащие нафтеновые, ароматические циклы и гетероциклы с атомами кислорода, азота и серы. Их содержание в нефтях может изменяться от нескольких процентов до 10—40 % (в случае смолистых нефтей).

### *Минеральные вещества*

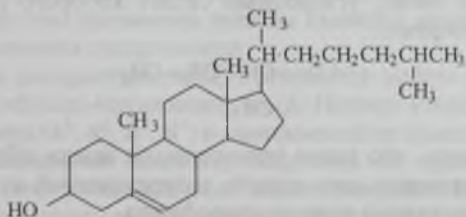
К этим веществам относится вода (до 4 %) и различные минеральные соли, которые находятся в растворенном в воде со-

стоянии. В нефтях также содержатся соли различных металлов и органических кислот, называемых нефтяными, металлы, входящие в состав некоторых комплексных соединений, а также сера и сероводород.

Кроме перечисленных соединений, в нефтях найдены вещества, которые, как доказано в настоящее время, образовались из продуктов животного и растительного происхождения. Эти вещества получили название «биологических меток» или «биомаркеров», так как указывают на связь нефти с живой природой. К «биологическим меткам» относятся следующие группы веществ.

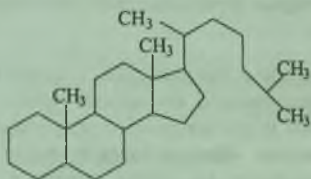
#### *Оптически активные вещества*

В высококипящих фракциях нефти, имеющих температуру кипения порядка 450—500 °С, (300—320 °С при 6—8 мм рт. ст.), содержатся вещества, присутствие которых в этих фракциях вызывает вращение плоскости поляризации поляризованного луча света. Было установлено, что такие соединения относятся к полициклическим нафтеновым углеводородам (3—5 и более циклов в молекуле). Эти оптически активные соединения не могли образоваться путем превращения углеводородов нефти, так как при синтезе соединений с асимметрическим углеродным атомом всегда существует рацемическая смесь, не обладающая оптической активностью. Поэтому предполагают, что оптически активные соединения перешли в нефть из органического вещества вымерших десятки и сотни миллионов лет назад живых организмов. Таким веществом может быть, например, содержащийся в живых организмах холестерин:



Холестерин вращает плоскость луча поляризованного света влево (против часовой стрелки). Интересно отметить, что продукты превращения холестерина являются правовращающими. Так, из нефтей выделен холестан — углеводород, структура кото-

рого соответствует структуре холестерина и который является правовращающим,  $[\alpha]_D^{20} = 24^\circ$



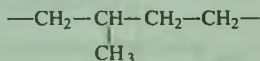
Оптическая активность органических соединений с точки зрения термодинамики является маловероятным состоянием, так как это состояние требует повышенной свободной энергии. Процессы в природе стремятся к уменьшению свободной энергии. Однако для очень сложных оптически активных соединений процесс образования рацемической смеси с минимумом свободной энергии является крайне медленным процессом (хотя он протекает). Примером служит уменьшение оптической активности нефтей с увеличением их геологического возраста (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость оптической активности нефтей от их возраста

Нефть	Возраст	$[\alpha]_D^{20}$
Нефть третичного периода	30 млн лет	+0,63°
Нефть силурийского периода	430 млн лет	+0,12°

### Изопреноидные углеводороды (изопрены)

Это разветвленные алканы, содержащие повторяющееся углеводородное звено, углеродный скелет которого соответствует структуре изопрена:



Установлено, что такие углеводороды могли образоваться из фитола — непредельного спирта изопреноидной структуры, являющегося составной частью хлорофилла.

### Порфирины

Порфирины являются производными гетероциклического соединения — пиррола. В виде комплексов с металлами они входят в состав гемина — красящего вещества крови — и в состав хлоро-

филла. В нефтях найдены как свободные порфирины, так и комплексы порфиринов с металлами (ванадием, никелем).

Подробно о «биомаркерах» см. в гл. II.

### Химическая классификация нефтей

Химическая классификация нефтей строится в зависимости от преобладания в них углеводородов различных рядов; иногда учитывается содержание гетероатомных соединений. Предложен ряд методов химической классификации нефтей. В 1967 г. А. Э. Конторович с сотрудниками предложили классификацию, которая строится в соответствии с групповым углеводородным составом фракции нефти, выкипающей при 250—300 °С, т. е. содержанием в этой фракции аренов, нафтенов и алканов<sup>1</sup>. В зависимости от преобладания в этой фракции углеводородов одного ряда (выше 50 %) нефти делятся на 3 основных типа:

- метановые — нефти грозненские парафинистые, бакинская, сураханская и некоторые румынские, нефти Западной Украины, Татарии, Самотлора, полуострова Мангышлак;
- нафтеновые — эмбенские, некоторые бакинские (нефть месторождения Грязевая Сопка), калифорнийские нефти США;
- ароматические — нефть месторождения Чусовские Городки, майкопская, нефти Зондских островов.

При содержании во фракции 250—300 °С более 25 % углеводородов других рядов нефти относят к смешанному типу: метано-нафтеновому, нафтено-метановому, ароматическо-нафтеновому и т. д. В этих названиях первым ставится название углеводородов с меньшим содержанием.

Наиболее распространенными являются нефти метано-нафтеновые и нафтено-метановые. Ал. А. Петров подразделяет все нефти на 4 типа (А<sup>1</sup>, А<sup>2</sup>, Б<sup>2</sup>, Б<sup>1</sup>) в зависимости от концентрации алканов, разветвленных алканов, нафтенов во фракции нефти 200—430 °С. Нефти типов А<sup>1</sup> и А<sup>2</sup> характеризуются высокой концентрацией *n*-алканов и изопренанов; нефти типов Б<sup>1</sup> и Б<sup>2</sup> — высоким содержанием нафтенов. В нефтях типа А<sup>1</sup> содержание *n*-ал-

---

<sup>1</sup> Конторович А. Э. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л.: Недра, 1967.



канов выше, чем в нефтях типа А<sup>2</sup>. Подробно о классификации (химической типизации) нефтей Ал. А. Петрова см. в гл. II, § 1.

Кроме химической имеется технологическая классификация нефтей, в соответствии с которой нефти подразделяются на ряд классов в зависимости от таких характеристик, как содержание серы, содержание фракций, выкипающих до 350 °С, содержание масляных фракций, парафина и т. д.

### **Фракционный состав нефтей**

Перегонкой нефть разделяют на следующие фракции:

1) бензиновую (от температуры начала кипения нефти до 150 °С или 180 °С или до 200 °С);

2) керосиновую (от конца кипения бензиновой фракции до ~250 °С);

3) керосино-газойлевую, или легкий газойль (от конца кипения бензиновой фракции до 350 °С). Остаток от перегонки >350 °С называется мазутом. Мазут перегоняют в вакууме и получают вакуумный газойль (350—550 °С) и остаток выше 550 °С (гудрон).

## Глава I

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТИ И ГАЗА

---

---

## § 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ГАЗА

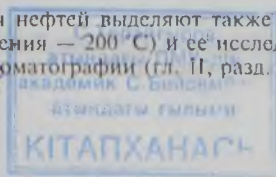
Исследование химического состава нефти имеет большое значение, так как оно позволяет научно подойти к решению вопроса о наиболее рациональных путях переработки нефти. Рассмотрим кратко общую методику исследования химического состава нефти.

В результате работ по исследованию нефтей, проведенных в различных странах за последние 50 лет, разработана общая методика исследования состава нефти.

Вначале определяют содержание растворенных в нефти газов (до  $C_4$ ) и их состав. Затем нефть обезвоживают и обессоливают, определяют ее основные константы (плотность, температуру застывания, молекулярную массу, вязкость при различных температурах, давление насыщенных паров, содержание парафина, смол, асфальтенов), элементный состав. Затем проводят перегонку нефти для получения узких бензиновых, керосиновых, газойлевых и масляных фракций (интервалы кипения 30—50 °С) и остатка<sup>1</sup>. Перегонка проводится вначале при атмосферном давлении до 200 °С, а затем в вакууме, чтобы понизить температуру перегонки и избежать возможных химических превращений

<sup>1</sup> В современных схемах исследования нефтей выделяют также широкую бензиновую фракцию (начало кипения — 200 °С) и ее исследуют методом капиллярной газожидкостной хроматографии (гл. II, разд. 5.1).

602178



компонентов нефти под действием тепла. Остаток анализируется отдельно.

Каждая из полученных фракций подвергается раздельному исследованию. Например, углеводороды бензиновой фракции разделяют на две части — ароматическую и нафтено-алкановую — с помощью адсорбции на силикагеле (жидкостно-адсорбционная хроматография, см. разд. 1.2.1). Это разделение возможно потому, что ароматические углеводороды прочнее адсорбируются на поверхности адсорбента, чем нафтены и алканы. Если пропускать бензиновую фракцию через стеклянную колонку, наполненную мелкоизмельченным силикагелем ( $\text{SiO}_2$ ), то ароматические углеводороды адсорбируются в первую очередь и задерживаются в верхней части колонки, а смесь нафтенов и алканов проходит в нижнюю часть и по мере накопления вытекает снизу.

С помощью специальных растворителей можно вытеснить из колонки раздельно нафтено-алкановую и ароматическую части, причем разделение удастся осуществить количественно. Этот метод разделения неоднократно проверялся на искусственных смесях. В книге<sup>1</sup>, представляющей отчет о работе 6-го Американского нефтяного института, приводятся следующие данные по исследованию адсорбционного разделения искусственной смеси углеводородов. Была приготовлена искусственная смесь из 17 чистых углеводородов массой 1752 г, в которой 625 г составляли 7 различных ароматических углеводородов (выкипающих до  $160^\circ\text{C}$ ), а остальную часть — 6 алканов и 4 нафтена. Разделение этой смеси на силикагеле дало 618 г ароматической части (потери 1,15 %) и 1099 г нафтено-парафиновой части (потери 2,34 %).

После разделения ароматическая и нафтено-алкановая части подвергаются четкой ректификации на специальных ректификационных колонках с высокой разделительной способностью (100—200 теоретических тарелок).

В процессе перегонки строят кривую перегонки в координатах температура кипения—объем дистиллята (рис. 3). Площадки на этой кривой могут соответствовать либо индивидуальным углеводородам, либо смесям близкикопящих углеводородов или постоянно кипящим азеотропным смесям.

<sup>1</sup> Россини Ф. Д., Мэйр Дж., Стрейф А. Дм. Углеводороды нефти. М.: Гостоптехиздат, 1957.

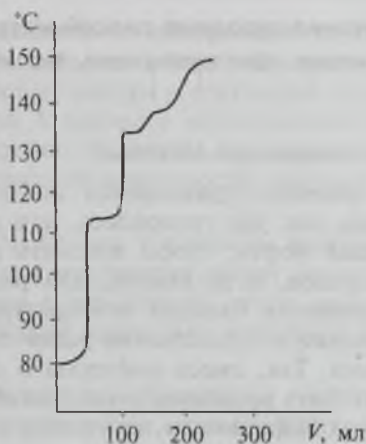


Рис. 3. Кривая перегонки ароматической части бензиновой фракции

После четкой ректификации ароматической и нафтно-парафиновой части отдельно изучают узкие фракции ароматических углеводородов и узкие фракции смесей нафтен и алканов. Если постоянно кипящая фракция является индивидуальным углеводородом<sup>1</sup>, то определяют константы этого углеводорода и проводится его идентификация физико-химическими методами.

Если же какая-либо узкая фракция, отвечающая площадке на кривой, представляет собой смесь двух или нескольких веществ, то для разделения этих веществ можно использовать один из следующих методов:

- 1) перегонку при пониженном давлении;
- 2) азеотропную и экстрактивную перегонку;
- 3) кристаллизацию;
- 4) экстракцию;
- 5) термическую диффузию;
- 6) хроматографию.

Некоторые из этих методов часто применяются также для разделения и анализа нефтяных углеводородов различных широких фракций нефти. Рассмотрим существо этих методов.

<sup>1</sup> Это можно определить с помощью газожидкостной хроматографии (гл. 1, разд. 1.2.2).



### 1.1. Разделение углеводородных смесей методами перегонки, экстракции, кристаллизации, термической диффузии

#### Перегонка при пониженном давлении

Пониженное давление применяется для перегонки в двух случаях: во-первых, как уже говорилось, для перегонки высококипящих фракций нефти, чтобы избежать возможного разложения углеводородов, и во-вторых, для разделения смесей углеводородов, имеющих близкие температуры кипения при атмосферном давлении и существенно различающихся при пониженном давлении. Так, смеси нафтен и слаборазветвленных алканов могут быть разделены этим способом, так как они имеют различные коэффициенты изменения упругости пара с температурой (рис. 4).

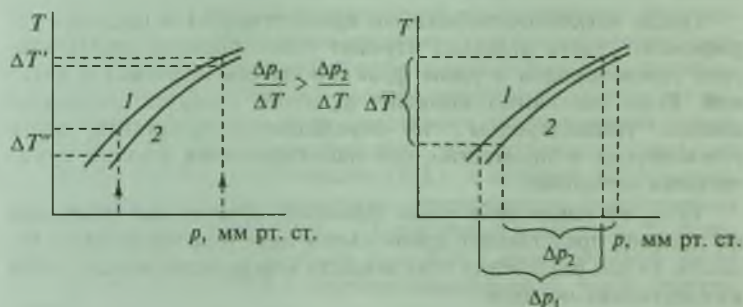


Рис. 4. Зависимость упругости паров от температуры:  
1 — нафтен; 2 — алкан

При пониженных давлениях температуры кипения этих углеводородов могут различаться настолько, что возможно их разделение перегонкой.

Для разделения высококипящих углеводородов (температура кипения выше 350—400 °С) нефти следует применять перегонку при глубоком вакууме с остаточным давлением 0,1—0,001 мм рт. ст. или молекулярную перегонку (ост. давл. < 0,001 мм рт. ст.).

Прибор для молекулярной перегонки состоит из специальной перегонной колбы, в которой поверхность, охлаждающая пары

углеводородов, находится от поверхности перегоняемой жидкости на расстоянии, меньшем длины свободного пробега молекул, и системы, создающей вакуум и состоящей из диффузионного и вакуумного насоса. В процессе молекулярной перегонки проходит процесс испарения; молекулы отрываются от поверхности и, достигнув охлаждающей поверхности, оседают на ней, образуя конденсат.

Однако даже перегонка в глубоком вакууме не может обеспечить разделения компонентов нефти без их частичного разложения, особенно в тех случаях, когда вакуумной перегонке подвергаются тяжелые нефти или нефтяные остатки типа гудрона.

Эффективным методом разделения высококипящих компонентов нефти является метод, основанный на ступенчатой экстракции компонентов тяжелого нефтяного сырья с помощью растворителя (например, *n*-пентана), находящегося в сверхкритических условиях. При взаимодействии такого растворителя, например, с гудроном последний частично растворяется в растворителе. Если отделить раствор и снизить давление, то из раствора выпадает растворившаяся часть гудрона (это явление называется ретроградной (обратной) конденсацией (см. вводную часть, где рассматривается это явление в связи с образованием газовых конденсатов)). Если повышать давление в системе ступенчато, тем самым повышая растворяющую способность растворителя, удастся постепенно извлекать новые порции компонентов гудрона со все возрастающей молекулярной массой. Такой метод разделения позволяет отобрать от гудрона до 90 % углеводородов и получить остаток с температурой кипения выше 1000 °С, в то время как обычной перегонкой удастся извлечь из нефти без разложения фракции с температурой кипения <350 °С, что составляет лишь 40—50 % тяжелой нефти.

Основная часть аппарата сверхкритической жидкостной фракционной экстракции, разработанной китайскими учеными (Ян-Гуан-Хуа и Вэнг Рен Ан)<sup>1</sup>, состоит из экстракционной (нижней) части, где происходит смешение гудрона с пентаном, и ректификационной (верхней) части, где происходит разделение.

<sup>1</sup> Китайский патент ZL 93117577.1.

*Азеотропная и экстрактивная перегонка*

Легкость разделения двух компонентов при перегонке определяется величиной коэффициента относительной летучести

$$\alpha = \frac{\gamma_1 p_1}{\gamma_2 p_2},$$

где  $p_1, p_2$  — упругости паров компонентов;

$\gamma_1, \gamma_2$  — коэффициенты активности, характеризующие отклонения раствора от идеального.

Если  $\alpha = 1$ , то мы имеем нераздельно кипящую смесь. Если добавить к этой смеси третий компонент, то можно изменить соотношение между  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  и увеличить  $\alpha$ . Третий компонент должен быть подобран так, чтобы разделяемые вещества обладали различной растворимостью в нем. Если третий компонент по летучести приближается к разделяемой смеси, то он образует азеотропную смесь с одним из компонентов. Перегонка в присутствии такого вещества называется азеотропной. Обычно в качестве третьего компонента при разделении углеводородных смесей методом азеотропной перегонки используют спирты (метиловый, этиловый), уксусную кислоту, кетоны, простые и сложные эфиры. С помощью спиртов можно разделять близки кипящие смеси аренов и алканов, например смесь бензола ( $T_{\text{кип}} 80^\circ\text{C}$ ) и 2,2,3-триметилбутана ( $T_{\text{кип}} 80,9^\circ\text{C}$ ); бензол образует азеотропную смесь с этиловым спиртом с  $T_{\text{кип}} 68,1^\circ\text{C}$ .

Для разделения смеси бензола ( $T_{\text{кип}} 80^\circ\text{C}$ ) и циклогексана в промышленности применяют метилэтилкетон с 10 % воды. Метилэтилкетон образует азеотропную смесь с циклогексаном ( $T_{\text{кип}}$  смеси  $74^\circ\text{C}$ ). Для разделения алканов и нафтендов применяют уксусную кислоту, простые и сложные эфиры.

Если летучесть третьего компонента мала, то перегонка в его присутствии называется экстрактивной. Третий компонент остается в жидкой фазе и удерживает одно из разделяемых веществ, которое лучше растворяется в нем. С помощью экстрактивной перегонки можно разделить близки кипящие смеси аренов и нафтендов. В качестве третьего компонента используют фенол или фурфурол. Они преимущественно растворяют ароматические углеводороды.

### Кристаллизация

Смесь близкокипящих компонентов можно разделить кристаллизацией, которая проводится одним из двух методов.

1. Вымораживают фракцию в чистом виде; один из компонентов выделяется в виде кристаллов, которые можно отделить центрифугированием. Процедуру повторяют многократно. Таким образом можно разделить смесь ксилолов, имеющих следующие константы:

	Температура кристаллизации, °С	Температура кипения, °С
o-Ксилол	-25	144
m-Ксилол	-48	139
p-Ксилол	+13	138,3

2. Если смесь, которую нужно разделить кристаллизацией, обладает повышенной вязкостью, снижающей скорость кристаллизации, к этой смеси добавляют подходящий растворитель. Растворитель должен хорошо растворять примеси при температуре кристаллизации углеводорода и быть летучим (например, бензол, ацетон, диэтиловый эфир, метанол), что обуславливается необходимостью его последующего удаления. Примером кристаллизации с растворителем может служить выделение алканов нормального строения из масляных фракций с применением в качестве растворителей смесей толуол—метилэтилкетон и бензол—ацетон. С помощью кристаллизации с растворителями при низких температурах удается разделить изоалканы и нафтены нефтяных фракций.

Для очистки углеводородов от примесей с помощью кристаллизации эффективным является метод зонной плавки, разработанный Н. Пфанном. Метод состоит в том, что вещество помешают в трубку, которая медленно движется вперед и назад через чередующиеся зоны нагрева и охлаждения. Каждая зона вещества при этом подвергается многократной перекристаллизации; очищенное вещество концентрируется в одной части трубки, а примеси — в другой. Методом зонной плавки *n*-нонан ( $T_{\text{крист}} -53^\circ\text{C}$ ) был очищен от *n*-гексана<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Kiffer R. Bull. Soc. Chim. France. 1967. P. 1024.



### *Экстракция*

Смесь углеводородов можно разделить путем селективного (избирательного) растворения одного из компонентов смеси в подходящем растворителе. Этот процесс избирательного растворения и называется экстракцией.

При экстракции растворитель должен образовывать отдельную фазу, т. е. не должен полностью растворяться в углеводородной смеси. Массовое отношение между углеводородной смесью должно быть также строго определенным, так как при избытке растворителя разделяемая смесь может полностью раствориться в растворителе, а при избытке разделяемой смеси в ней полностью может раствориться сам растворитель. С помощью экстракции можно:

- а) отделить арены от алканов и нафтендов;
- б) разделить моноциклические, бициклические и трициклические арены;
- в) отделить алканы от нафтендов.

Для извлечения ароматических углеводородов используют в качестве растворителей диэтиленгликоль, жидкий сернистый ангидрид, фенол, фурфурол, сульфолан.

Для разделения нафтендов и алканов применяют сложные эфиры, так, например, при разделении нафтендов и алканов кerosиновых фракций можно использовать метиловый эфир муравьиной кислоты.

### *Термическая диффузия*

Принцип разделения углеводородов методом термической диффузии состоит в следующем: если смесь двух веществ поместить между двумя стенками, одна из которых холодная, другая — горячая, то молекулы одного вещества перемещаются к холодной стенке и в силу конвекции опускаются вниз, молекулы другого вещества направляются к горячей стенке и поднимаются вверх. Таким образом, происходит разделение: один компонент собирается наверху колонки, другой — внизу. Термической диффузии препятствует обычная диффузия, происходящая за счет разности концентраций. Установлены следующие закономерности термической диффузии:

1. Из членов гомологического ряда тенденцию двигаться по направлению к холодной стенке имеет компонент с наибольшим числом атомов углерода и наибольшей температурой кипения.



2. В случае смесей с одинаковой температурой кипения по направлению к холодной стенке будет перемещаться компонент с наименьшим молекулярным объемом.

3. В смесях веществ с одинаковыми молекулярными объемами и температурами кипения будет двигаться к холодной стенке компонент, молекулы которого имеют наименьшую поверхность.

4. В смесях молекул, имеющих одинаковую молекулярную массу, молекулярный объем и одинаковую площадь поверхности, компонент с более высокой температурой кипения будет двигаться к холодной стенке.

В процессе термодиффузионного разделения происходит образование концентратов углеводородов. Одна группа углеводородов концентрируется в верхней части колонки, другая — в нижней. Однако провести полное количественное разделение углеводородов невозможно: в средней части колонки всегда остается значительное количество неразделенной смеси. В этом состоит основной недостаток метода термической диффузии. Другой недостаток заключается в малой скорости термодиффузионного разделения — равновесие в колонке устанавливается в течение нескольких суток. С помощью термической диффузии можно:

- отделить моноциклические нафты (перемещаются к горячей стенке и концентрируются в верхней части колонки) от полициклических (перемещаются к холодной стенке и концентрируются в нижней части колонки);
- выделить из смеси алканов и нафенов концентрат *n*-алканов, которые собираются в верхней части колонки; в средней части колонки находятся смесь изопарафинов и нафенов, а в нижней концентрируются нафты;
- получить концентрат изопреноидных углеводородов (до 50 %) из средних фракций нефтей нафенового основания, в которых содержание изопреноидных углеводородов изменяется несколькими процентами.

## 1.2. Хроматографические методы разделения и анализа углеводородных смесей

Хроматография — это процесс разделения смесей веществ, основанный на их различной сорбционной способности. Сорбцией называется явление концентрирования вещества в одной из смежных фаз. Можно привести примеры самого различного

сочетания фаз. В случае если смежными фазами являются газ и твердое тело или жидкость и твердое тело, то происходит концентрирование вещества на поверхности твердой фазы, происходит поглощение вещества твердой фазой. Такой процесс называется адсорбцией. В случае если смежными фазами являются газ и жидкость и газ поглощается жидкостью, то такой процесс называется абсорбцией. Адсорбция подразделяется на физическую, которая обуславливается силами притяжения, и химическую, которая происходит за счет валентно-химического воздействия. Существует аналогичное подразделение и процессов абсорбции.

Так как в результате химического взаимодействия может измениться структура сорбируемых молекул, хроматографическое разделение углеводородов нужно проводить в условиях, исключаящих или сводящих до минимума химическую адсорбцию между молекулами углеводородов и сорбентом.

Так, например, аналитическую адсорбционную хроматографию нужно проводить с использованием инертных, специально обработанных адсорбентов, таких как силикагель, оксид алюминия, активированный уголь. Такие адсорбенты, как алюмосиликаты, нельзя использовать при аналитическом разделении, так как в их присутствии возможны химические превращения углеводородов. Температура, при которой проходит адсорбционное разделение углеводородов, не должна быть повышенной (скорость химической адсорбции возрастает с температурой).

Углеводороды отличаются различной адсорбционной способностью в зависимости от их химической природы и строения. Наибольшей адсорбционной способностью отличаются ароматические углеводороды. Значительно ниже адсорбционная способность нафтенов и алканов. Адсорбционная способность углеводородов нефти увеличивается в ряду: алканы < нафтены << моноциклические арены < полициклические арены.

Таким образом, хроматография представляет собой физический метод разделения смесей веществ. В процессе хроматографии разделяемые вещества распределены между двумя фазами, одна из которых — неподвижный слой с большой поверхностью, другая — подвижна.

В зависимости от характера неподвижной фазы хроматография подразделяется на следующие виды:

1) адсорбционная хроматография: неподвижная фаза — твердое пористое вещество; подвижная — газ или жидкость;

2) распределительная хроматография: неподвижная фаза — жидкость, которая находится на поверхности твердого носителя; подвижная фаза — жидкость, газ или пар.

Адсорбционная и распределительная хроматографии могут быть также подразделены в зависимости от характера подвижной и неподвижной фаз. Всего имеется 4 вида хроматографии.

<p>Неподвижная фаза — твердое тело (адсорбционная хроматография)</p>	<p>1. Подвижная фаза — жидкость. <i>Жидкостно-адсорбционная хроматография.</i> Пример: разделение нефтяных фракций на ароматическую и нафтен-парафиновую части на силикагеле. 2. Подвижная фаза — газ. <i>Газоадсорбционная хроматография.</i> Пример: разделение газообразных углеводородов на твердых адсорбентах (гиперсорбция), а также разделение газов на молекулярных ситах</p>
<p>Неподвижная фаза — жидкость на твердом носителе (распределительная хроматография)</p>	<p>1. Подвижная фаза — жидкость. <i>Жидкостно-распределительная хроматография.</i> Пример: хроматография жидких и твердых компонентов нефти на бумаге в тонком слое адсорбента. Неподвижной жидкой фазой служит пленка воды на поверхности бумаги или оксида алюминия. 2. Подвижная фаза — газ (пар). <i>Газожидкостная хроматография</i> (см. разд. 1.2.2)</p>

Для каждого из видов хроматографии возможны 3 методики анализа. Рассмотрим методики анализа для случая жидкостно-адсорбционной хроматографии на примере разделения бинарной смеси из вещества сильно адсорбирующегося **A** (например, смесь аренов) и слабо адсорбирующегося **B** (например, смесь нафтенов и алканов — так называемая нафтенно-алкановая часть нефтяной фракции).

### Фронтальный анализ (ФА)

В колонку с адсорбентом заливают смесь вещества **A** и **B**. Вначале из колонки выходит вещество **B**, затем смесь **A + B** (рис. 5). Основная масса вещества **A** остается в колонке и занимает ее верхнюю часть.

В этом случае можно выделить в чистом виде только слабо адсорбирующийся компонент **B**. Этот метод применяется для отделения продукта от примеси какого-либо вещества, которое сильно адсорбируется, например для обесцвечивания органиче-

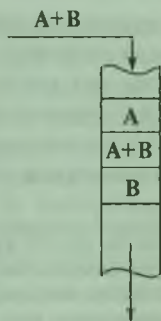


Рис. 5. Распределение компонентов по высоте колонки при ФА

ских соединений, отделения смол от нефтепродуктов. Фронтальный метод используют иногда для выделения нафтено-алкановой части бензинов в небольшом количестве, необходимом для определения ее основных констант. Однако при разделении нефтяной фракции отделить полностью нафтено-алкановую часть от ароматической этой методикой нельзя.

#### Проявительный анализ (ПА)

В колонку заливают смесь  $A + B$ , которая пропитывает адсорбент, а затем добавляют проявитель (растворитель  $E$ ), который адсорбируется слабее, чем компоненты смеси, но при продолжительном добавлении его в колонку он может сместить вниз (вымыть) слабо адсорбирующийся компонент  $B$ . После добавления проявителя происходит четкое разделение зон  $A$  и  $B$ ; образуются полосы этих компонентов, разделенные полосой проявителя  $E$  (рис. 6). При последующем добавлении растворителя можно вы-

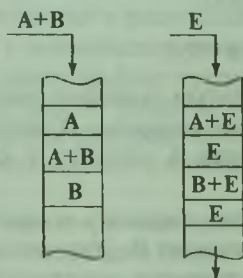


Рис. 6. Распределение компонентов по высоте колонки при ПА



мыть компонент **В** полностью. Положительная особенность этой методики: можно выделить полностью только компонент **В**. Недостаток: компонент **А** остается в колонке.

### Вытеснительный анализ (ВА)

В колонку заливают смесь **А + В**; она пропитывает адсорбент, затем пропускают жидкость **Д**, которая адсорбируется сильнее, чем компоненты смеси, и вытесняет их из колонки. Происходит следующее. Вначале из колонки выходит слабоадсорбирующийся компонент **В** (чистый), затем смесь **А** и **В**, следом прочно адсорбирующийся компонент **А**, затем вытеснитель (рис. 7). Недостаток этой методики: зоны веществ не разделены зонами растворителя. Поэтому полное разделение веществ **А** и **В** невозможно. Но можно получить определенное количество чистых компонентов **А** и **В**.

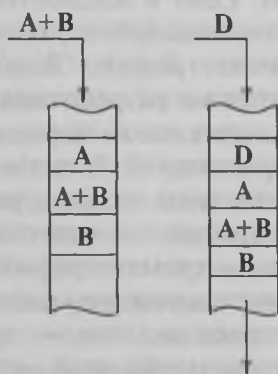


Рис. 7. Распределение компонентов по высоте колонки при ВА

Для избежания недостатков каждой методики анализа их комбинируют. Так, например, если скомбинировать проявительную и вытеснительную методики анализа (проявительно-вытеснительный анализ), то можно количественно выделить каждый компонент. В этом случае порядок выхода из колонки будет следующий: **Е**, **В + Е**, **Е**, **А + Е**, **Д** (рис. 8). Таким образом, из 4 видов хроматографии и 3 методик анализа можно получить 12 вариантов. Однако далеко не все эти 12 вариантов находят применение на практике.

Рассмотрим важнейшие из методов хроматографического анализа в соответствии с характером подвижной фазы.



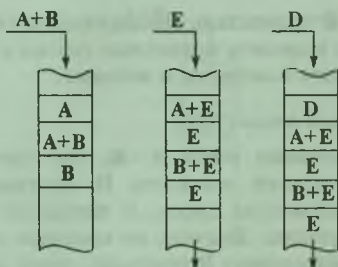


Рис. 8. Распределение компонентов по высоте колонки при ПВА

### 1.2.1. Жидкостно-адсорбционная хроматография

Подвижная фаза — жидкость. В этом случае хроматография называется жидкостной. Если в жидкостной хроматографии неподвижной фазой является адсорбент, то имеем случай жидкостно-адсорбционной хроматографии. Жидкостно-адсорбционная хроматография была впервые разработана в 1903 г. русским ботаником Цветом<sup>1</sup> в проявительном варианте для разделения отдельных компонентов растительных пигментов. При этом в колонке получались окрашенные полосы разделенных пигментов (отсюда слово «хроматография» — «цветопись»). В химии нефти жидкостно-адсорбционная хроматография применяется широко в проявительно-вытеснительном варианте, когда используется комбинированная методика анализа — проявительно-вытеснительная. Рассмотрим применение этой методики для разделения углеводов бензиновой фракции. Аналогично, с некоторыми модификациями, можно разделить углеводороды других нефтяных фракций.

Стеклянную колонку плотно заполняют мелкоизмельченным силикагелем, который предварительно высушивают при 150 °С 3—4 часа. Количество фракции (в мл), необходимое для анализа, определяют по формуле

$$X = \frac{agk}{b} 100,$$

где  $g$  — масса силикагеля, г;

<sup>1</sup> Цвет М. С. Хроматографический адсорбционный анализ. Избранные работы. М.: Изд-во АН СССР, 1946. С. 9—39.

$a$  — активность силикагеля (мл бензола, поглощенных 1 г силикагеля);

$b$  — содержание ароматических углеводородов в бензине, определенное методом сульфирования (об %);

$k$  — коэффициент использования силикагеля (для проявительно-вытеснительного варианта равен 0,8).

Рассчитанное количество бензина  $X$  заливается в колонку. После пропитывания всего силикагеля осторожно добавляют в колонку проявитель или смешивающую жидкость (обычно изопентан) в количестве 0,35 мл на 1 г силикагеля. После поглощения изопентана приливают вытесняющую жидкость — этиловый спирт (0,3—0,4 мл на 1 г силикагеля), а затем, после его поглощения, дистиллированную воду. Объем выходящей по каплям из колонки жидкости (элюата) измеряют градуированным цилиндром: через определенные промежутки времени определяют объем и показатель преломления элюата.

Из колонки вытекает вначале изопентан 1, затем смесь алканов и нафтенов с изопентаном 2, снова чистый изопентан 3, смесь изопентана с ароматическими углеводородами 4, чистые ароматические углеводороды 5, их смесь с этиловым спиртом 6 и, наконец, этиловый спирт 7. В процессе отбора фракций строят хроматограмму в координатах объем элюата—показатель преломления (рис. 9). Полученные фракции (число их достигает большой величины) объединяют по типам углеводородных молекул. Удалив растворители (изопентан отгонкой, а спирт — растворением в воде), получают отдельно нафтено-алкановую и ароматическую части бензиновой фракции.

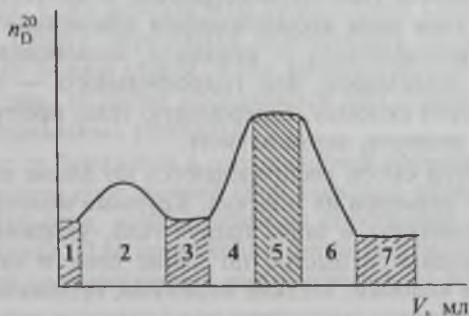


Рис. 9. Хроматограмма бензиновой фракции

В практике разделения смесей углеводородов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии применяют жидкостные хроматографы высокого давления. В них скорость хроматографии высока. Из хроматографической колонки компоненты смеси выходят вместе с подвижной жидкой фазой (элюентом) и поступают в детектор. Так как углеводороды бензиновой фракции бесцветны, для их обнаружения (детектирования) на выходе из колонки необходимо определение их констант, например показателя преломления (детектор-рефрактометр). В жидкостной хроматографии высокого давления обычно применяются ультрафиолетовые детекторы, основанные на различии в поглощении ультрафиолетового излучения компонентами смеси и элюентом (последний не поглощает ультрафиолетовое излучение), и рефрактометрические детекторы, основанные на различии показателей преломления компонентов разделяемой смеси и элюента. Сигналы от детектора поступают к устройству, которое записывает хроматограмму. Если в колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии, проводимой при атмосферном давлении в колонке длиной 50 см и диаметром 1—2,5 см, наполненной адсорбентом с размером частиц 100 мкм, эффективность разделения, проходящего в течение нескольких часов, составляет примерно 50 т. т., то в высокоэффективной жидкостной хроматографии высокого давления (длина колонок 10—20 см, диаметр 2—4 мм, размер частиц адсорбента 2—10 мкм, скорость потока элюента 0,2—2 мл/мин под давлением до  $40 \cdot 10^6$  Па) эффективность разделения составляет 10 000 т. т. Разновидностью жидкостно-адсорбционной хроматографии является гель-хроматография. В качестве неподвижной фазы в этом виде хроматографии применяют слой набухшего геля (гидрофобного — крахмала, полиакриламида, сульфированных полимеров, или гидрофильного — полистирола, каучуков). Через колонку, содержащую гель, пропускают смесь разделяемых веществ, затем элюент.

Компоненты смеси распределяются по длине колонки в зависимости от размеров их молекул. Крупные молекулы, которые не могут проникнуть в поры гранул геля, удерживаются гелем слабо, перемещаются быстро по длине слоя и оказываются в нижней части колонки. Мелкие молекулы, проникающие в поры геля, очень медленно смешиваются под влиянием элюента и задерживаются в верхней части колонки.

Компоненты смеси покидают хроматографическую колонку в порядке убывания молекулярных масс, т. е. первым покидает колонку компонент с наибольшей молекулярной массой  $M$ , затем компоненты с меньшей молекулярной массой  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  и т. д. ( $M > M_1 > M_2 > M_3$  и т. д.).

Если в жидкостной хроматографии неподвижной фазой служит тонкий слой жидкости на поверхности твердого носителя, то в этом случае имеем жидкостно-распределительную хроматографию.

Этот вид хроматографии, открытый в 1941 г. А. Мартином и Р. Синжем<sup>1</sup>, получил в дальнейшем широкое распространение в виде хроматографии на бумаге и в тонком слое адсорбента (тонкослойная хроматография). И тот и другой вид хроматографии имеют ограниченное применение в химии нефти: их используют при исследовании олефинов и гетероатомных соединений (кислородных, сернистых, азотистых).

В бумажной хроматографии роль подвижной фазы выполняет тонкий слой воды, находящийся на поверхности целлюлозы. Бумажная хроматография применяется в проявительном варианте. На лист бумаги (ватман или специальной бумаги для хроматографии) наносят микрокаплю раствора исследуемой смеси в подходящем растворителе на расстоянии 1—2 см от края (линия старта). Лист бумаги опускают в ванночку с элюентом и закрепляют вертикально или наклонно, так чтобы нижний край листа, ближе к которому располагается пятно пробы, касался элюента. Под действием капиллярных сил элюент поднимается вверх, смачивая лист бумаги, и смещает компоненты разделяемой смеси снизу вверх. Если компоненты разделяемой смеси имеют окраску, то на бумаге образуются окрашенные пятна на разных расстояниях от линии старта. Если компоненты анализируемой смеси бесцветны, то пятна проявляются при обработке бумаги с помощью специальных реагентов.

В отличие от бумажной в тонкослойной хроматографии вместо бумаги используют тонкий слой порошка оксида алюминия или оксида кремния, находящийся на стеклянной или металлической пластинке. Для проявления пятен бесцветных веществ в тонкослойной хроматографии часто используют пары йода, ко-

<sup>1</sup> *Martin A. I. P., Synge R. L. M. // Biochem. J. 1941. V. 35. P. 1358.*

торый, растворяясь в разделенных веществах, окрашивает соответствующие им зоны сорбента.

В последнее время разработаны инструментальные методы тонкослойной хроматографии. Так, в одном из вариантов вместо пластинки используется набор тонких стержней из адсорбента. Стержни закрепляются в специальной вертикальной прямоугольной рамке. На каждый стержень (в его нижней части на расстоянии 1—2 см от конца) наносится по капле раствора анализируемых веществ (например, тяжелых нефтяных фракций). Нижняя часть рамки опускается в растворитель — элюент, который, поднимаясь по стержням, смещает компоненты анализируемой смеси и разделяет нефтяную фракцию на насыщенную (верхняя часть стержня), ароматическую (средняя часть стержня) и смолистую части (нижняя часть стержня). Затем рамку помещают в специальную ячейку, в которой водородное пламя выжигает адсорбированные вещества поочередно на каждом стержне, а записывающее устройство записывает хроматограмму. На рис. 10 представлена хроматограмма образца фракции вакуумного газойля одной из китайских нефтей.

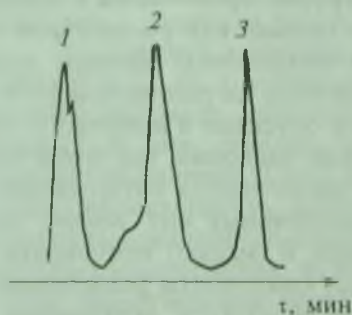


Рис. 10. Хроматограмма образца фракции вакуумного газойля: 1 — смесь алканов и нафтенов; 2 — ароматические углеводороды; 3 — смолы

### 1.2.2. Газовая хроматография

Если подвижная фаза — газ (пар), то в этом случае хроматография называется газовой. Газовая хроматография была открыта в 1952 г. А. Мартином и А. Джеймсом<sup>1</sup>. Если в газовой

<sup>1</sup> James A. T., Martin A. I. P. Biochem. J. 1952. V. 50. P. 679.



хроматографии неподвижной фазой является жидкость на поверхности твердого носителя, то имеем случай газожидкостной хроматографии, если адсорбент, то газоадсорбционной хроматографии.

Газовая хроматография осуществляется в проявительном варианте. Анализ проводится на специальных приборах — хроматографах. Рассмотрим принцип работы простейшего хроматографа с детектором по теплопроводности (рис. 11).

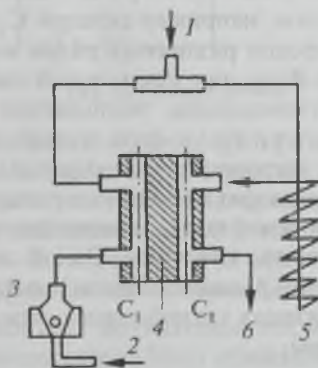


Рис. 11. Принципиальная схема газового хроматографа: 1 — ввод образца в испаритель; 2 — ввод газа-носителя (элюента); 3 — счетчик газового потока (ротамер); 4 — детектор (катарометр); 5 — колонка (колонка, детектор и испаритель термостатированы; температура в испарителе и детекторе на  $\sim 50^\circ\text{C}$  выше, чем в колонке);  $C_1$ ,  $C_2$  — каналы детектора

### Насадочная хроматографическая колонка

Колонка представляет собой металлическую (иногда стеклянную) трубку длиной до 3 м и диаметром 2—4 мм, изогнутую в спираль. Такая колонка называется набивной, или насадочной. В случае газоадсорбционной хроматографии колонку заполняют порошком адсорбента (активированным углем, оксидом кремния, оксидом алюминия и др.) В случае газожидкостной хроматографии в колонку засыпают порошок твердого носителя, на поверхности которого находится тонкий слой неподвижной жидкой фазы. В качестве твердого носителя используют обычно огнеупорный кирпич, глины, крупно-пористые стекла.

Перед заполнением колонки носитель пропитывают раствором малолетучей жидкости в легком растворителе. После отгон-

ки растворителя жидкость остается на поверхности твердого носителя и играет роль неподвижной жидкой фазы (количество неподвижной жидкой фазы может составлять от 5 до 40 % от массы носителя).

Неподвижная жидкая фаза может быть неселективной и селективной. Неселективная фаза разделяет вещества независимо от химической природы, только в соответствии с их температурами кипения. В качестве неселективной фазы используют неполярные или малополярные жидкости (вазелиновое масло, высшие алканы, например сквалан  $C_{30}H_{62}$ ). Для разделения смеси углеводородов различных рядов необходимо использовать селективную фазу, так как в такой смеси углеводородов могут находиться углеводороды, температуры кипения которых очень близки. Селективная фаза должна обладать способностью избирательно удерживать углеводороды различного типа. В качестве селективных фаз используют полярные вещества, например фталаты (дибутилфталат, диоктилфталат), трикрезилфосфат, полиэтиленгликоль, глицерин. Одной из активных селективных фаз является  $\beta, \beta$ -дицианодиэтиловый эфир. Эта фаза в 20 раз сильнее удерживает алкилбензолы, чем алканы, и в 10 раз сильнее, чем нафтенy.

Анализируемая смесь поступает в колонку следующим образом: небольшая ее проба (0,1 мкл жидкости или 0,5 мл газа) вводится в испаритель хроматографа с помощью шприца (место ввода пробы под номером 1 на схеме), подхватывается потоком газа-носителя (элюента) и входит в колонку. Скорость газа-носителя (мл/мин) постоянна и измеряется ротаметром 3. Двигаясь в колонке, компоненты смеси распределяются по ее длине в зависимости от их растворимости в неподвижной жидкой фазе и их летучести, образуя в колонке отдельные зоны; отделенные друг от друга зонами газа-носителя, они выходят из колонки через различные промежутки времени и поступают в детектор.

### *Детектор*

Детектор 4 по теплопроводности (рис. 11) основан на измерении разности теплопроводности газа-носителя и компонентов смеси. В его корпусе имеются два канала, по осям которых натянута проволочка (платиновые или вольфрамовые) с одинаковым сопротивлением. Эти проволочки  $C_1$  и  $C_2$  входят в схему

моста Уитстона (рис. 12), по ветвям которого идет постоянный ток.

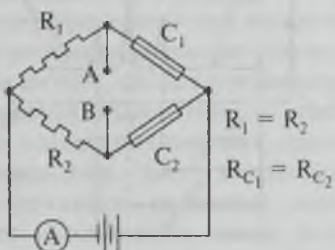


Рис. 12. Мост Уитстона

Пока по обоим каналам детектора протекает только газ-носитель (в качестве которого используют обычно водород, гелий, азот, аргон — газы с высокой теплопроводностью), от каждой проволочки тепло отводится с одной и той же скоростью, температуры проволочек одинаковы, и они имеют одинаковое сопротивление ( $R_{C_1} = R_{C_2}$ ). Так как в мосте Уитстона  $R_1 = R_2$ , то в каждой ветви мостика идет одинаковый ток и между точками А и В нет разности потенциалов. Мост сбалансирован. Но как только в канал  $C_2$  из колонки поступает компонент разделяемой смеси (например, углеводород, обладающий меньшей теплопроводностью, чем газ-носитель), то тепло от проволочки  $C_2$  отводится медленнее, она накаляется сильнее, чем  $C_1$ , увеличивается ее сопротивление и по ней идет ток меньшей силы. Тогда между точками А и В возникает разность потенциалов, она усиливается, передается на записывающее устройство и фиксируется в виде пика. Через некоторое время из колонки выходит второй компонент, которому соответствует второй пик и т. д.

#### *Характеристика хроматограммы и хроматографического пика*

На рис. 13 представлена хроматограмма трехкомпонентной смеси. Хроматограмма состоит из следующих частей:

- 1 — начало хроматограммы, соответствующее времени ввода пробы в хроматограф;
- 2 — нулевая линия, которая записывается при прохождении через детектор чистого газа-носителя;
- 3 — пики компонентов анализируемой смеси;
- 4 — пик несорбирующегося компонента (воздух).

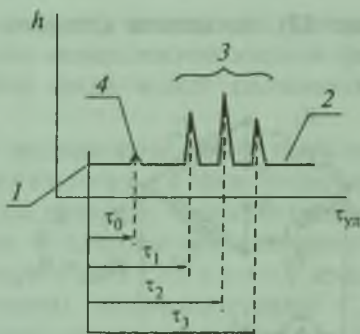


Рис. 13. Хроматограмма трехкомпонентной смеси

Появлению каждого пика на хроматограмме соответствует определенное время, называемое временем удерживания ( $\tau_{уд}$ ). Это время от момента ввода пробы в хроматограф до появления максимума пика —  $\tau_0$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ , соответственно для каждого пика. Чем больше сорбционная способность или температура кипения компонента (в случае неселективной фазы), тем больше время удерживания.

Времени удерживания соответствует объем газа-носителя, называемый объемом удерживания ( $V_{уд}$ ):

$$V_{уд} = v \tau_{уд},$$

где  $v$  — объемная скорость газа, мл/мин. Удерживаемое время и удерживаемый объем несорбирующегося компонента обозначают соответственно  $\tau_0$  и  $V_0$ . Время удерживания и объем удерживания являются постоянными величинами при постоянных условиях хроматографирования. В газовой хроматографии широко используется понятие относительного объема удерживания ( $V_{отн}$ ):

$$V_{отн} = \frac{V_{уд} - V_0}{V_{уд.ст} - V_0} = \frac{\tau_{уд} - \tau_0}{\tau_{уд.ст} - \tau_0}.$$

В этой формуле  $\tau_{уд.ст}$  и  $V_{уд.ст}$  — соответственно время и объем удерживания специально подобранного стандартного вещества.

Относительный объем удерживания является более надежной элюционной характеристикой компонентов разделяемой

смеси, так как в меньшей мере, чем  $\tau_{уд}$  и  $V_{уд}$ , зависит от условий хроматографирования:  $V_{отн}$  зависит только от температуры колонки и природы неподвижной фазы.

По виду хроматографической пик может быть широким и узким в зависимости от природы соответствующего ему компонента, скорости газа-носителя, свойств неподвижной фазы.

Пик ограничивается «фронтом» и «тылом» (рис. 14); на рис. 14 представлен симметричный пик, для которого  $h$  — высота,  $b$  — ширина основания. Часто в практике хроматографического анализа встречаются размытые асимметричные пики. Асимметрия бывает «фронтальной», когда размыт фронт пика, и «хвостовой», когда размыт «тыл» пика. Фронтальная асимметрия обычно появляется при разделении веществ с низкой упругостью пара; «хвостовая» асимметрия свидетельствует о сорбционной неоднородности поверхности неподвижной фазы.



Рис. 14. Симметричный пик

### *Особенности современных газовых хроматографов*

В современных газовых хроматографах, например в приборах «Цвет», ЛХМ-8МД, «Хром», «Кристалл 4000Л», кроме набивных колонок имеются капиллярные хроматографические колонки. Капиллярная колонка представляет собой металлический или стеклянный капилляр, достигающий обычно длины 50 м (иногда до 80 м) с диаметром 0,25—0,35 мм. Неподвижная жидкая фаза наносится на внутреннюю поверхность этого капилляра. Разделительная способность капиллярных колонок велика, она соответствует 50—100 тыс. т. т., т. е. в 30—50 раз больше, чем набивных. С помощью капиллярных колонок можно разделить любые углеводороды, выкипающие до 500 °С.

В современных хроматографах наряду с катарометрами используют более чувствительные детекторы, в частности пламен-



но-ионизационные, действие которых основано на следующем принципе. При обычных условиях газы не проводят ток, но если под действием пламени или излучения в газе образуются ионы и электроны, он становится проводимым. За счет сгорания водорода в детекторе (рис. 15) возникает пламя. Как только в пламя попадает компонент, образуются заряженные частицы, и между электродами, к которым прилагается напряжение  $\sim 200$  В, возникает ток; он усиливается и подается на записывающее устройство.

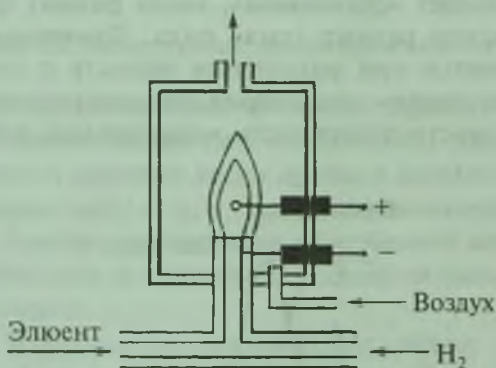


Рис. 15. Схема пламенно-ионизационного детектора

Кроме пламенно-ионизационных, используются другие детекторы, в частности, ионизационные, в которых ионизация осуществляется с помощью источников радиоактивного излучения — изотопов  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ .

#### *Программирование температуры*

В газовых хроматографах анализ может проводиться как в изотермическом режиме (температуры колонки и детектора являются постоянными в течение всего анализа), так и при переменном температурном режиме с постоянным подъемом температуры. Этот температурный режим необходим тогда, когда анализируемая смесь веществ имеет широкий интервал температур кипения (например, фракция нефти). Если такую смесь анализировать в изотермическом режиме при температуре, близкой к нижнему пределу температуры кипения смеси, то будут хорошо разделяться только легкокипящие компоненты смеси; время

удерживания высококипящих компонентов будет большим, поэтому общая продолжительность анализа существенно возрастет. При более высокой температуре, близкой к концу кипения смеси, будут плохо разделяться легкие компоненты. Четкое и быстрое разделение компонентов и получение хроматограммы с симметричными пиками достигается в том случае, когда в процессе анализа температура повышается по заданному режиму (ступенчато или плавно). Такой метод называют газовой хроматографией с программированием температуры. Скорость подъема температуры может изменяться в широком интервале (от 0,5 до 30 °С/мин).

### *Адсорбенты в газовой хроматографии*

В газоадсорбционной хроматографии в качестве неподвижной фазы используются адсорбенты. К адсорбенту предъявляются следующие требования: он должен быть химически инертен к компонентам разделяемой смеси, обладать развитой поверхностью, характеризоваться линейной изотермой адсорбции. Адсорбенты, применяемые в газовой хроматографии, подразделяются:

- 1) на неполярные (активированный уголь, сажа);
- 2) полярные (оксид алюминия, оксид кремния, алюмосиликаты);
- 3) органические полимеры.

Часто в практике хроматографического анализа используются модифицированные адсорбенты. Модификация адсорбентов необходима по следующим причинам. Поверхность обычных адсорбентов неоднородна и состоит из участков с сильно различающейся адсорбционной способностью. Наличие участков с повышенной адсорбционной активностью обуславливает размывание зоны компонента в колонке за счет более прочной адсорбции какой-то части компонента. В результате пик компонента на хроматограмме оказывается несимметричным, с так называемой «хвостовой» асимметрией. Модификацию таких адсорбентов проводят с целью выравнивания адсорбционной активности различных участков поверхности. В качестве модификаторов используют в небольшом количестве (несколько процентов) малолетучие органические жидкости (например, вазелиновое масло). Модификатор адсорбируется на наиболее активных участках поверхности (блокирует их), и активность поверхности адсорбента выравнивается. Такая модификация называется *физической*.

Некоторые адсорбенты (силикагель, оксид алюминия, алюмосиликаты) содержат каталитически активные центры, на которых возможны превращения углеводородов в процессе хроматографии. Цель модификации в случае таких адсорбентов состоит в подавлении каталитически активных центров с помощью химических реагентов. В качестве модификаторов в этом случае используются щелочи и другие химические реагенты. Так, например, для модификации поверхности силикагеля применяют триметилхлорсилан; в процессе модификации происходит замена протонов гидроксильных групп поверхности на триметилсилильные группы:



В настоящее время в хроматографическом анализе широко используются специальные адсорбенты, называемые молекулярными ситами.

Рассмотрим, что же собой представляют молекулярные сита и каково их значение для разделения и анализа углеводородов.

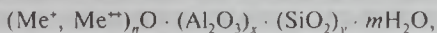
Обычный адсорбент содержит огромное число различных пор (мелких и крупных), однако не все поры участвуют в процессе адсорбции. Если размеры молекул адсорбируемого вещества больше размеров мелких пор, то молекулы не проникают в эти поры. Следовательно, не вся поверхность такого адсорбента участвует в процессе адсорбции. С помощью такого адсорбента можно разделить молекулы, обладающие различной способностью адсорбироваться, но нельзя разделить смесь углеводородов одного и того же ряда, имеющих одинаковую способность к адсорбции. Хотя их молекулы имеют различные размеры, любой молекуле может соответствовать пора определенного размера, так что каждая молекула будет задерживаться адсорбентом. Возникает вопрос, можно ли приготовить адсорбент, в котором диаметры всех пор были бы одинаковы? Ведь если бы удалось приготовить такой адсорбент, то можно было бы разделить углеводороды одного типа, но с разными размерами молекул. Одни молекулы, т. е. молекулы одного размера, задерживались бы в порах адсорбента, а более крупные проходили бы между гранулами, не задерживаясь, т. е. просеивались бы.

Таким адсорбентом может быть кристаллическое вещество с определенной кристаллической решеткой, так как только в нем возможно существование объемов одного размера, соответствующих одинаковым по размерам порам. Так как в кристалле, как известно, нет пустот, то, чтобы они образовались, нужно удалить из него какие-то химические составные части вполне определенного размера, тогда в кристалле образуются пустоты — поры.

Например, если вода входит в структуру кристаллической решетки, то, удалив воду, можно образовать поры, однако при этом основная структура кристалла не должна нарушаться. Нельзя, скажем, получить такой адсорбент из кристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , так как удаление воды приводит к полному разрушению кристаллической решетки. Нужно иметь такое вещество, в образовании кристаллической решетки которого вода не играла бы основной роли. Такими веществами являются некоторые минералы из группы цеолитов, например шабазит  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В 1925 г. О. Вейгель и Е. Штейнгоф обнаружили, что обезвоженный шабазит очень легко и быстро сорбирует пары воды, метилового, этилового спирта и пропускает пары ацетона и бензола. В дальнейшем было установлено, что диаметр всех пор в шабазите равен 3,9 Å. Примерно такой же диаметр имеют молекулы метилового и этилового спирта, а диаметр молекул ацетона и бензола больше, поэтому последние не адсорбируются. Способность цеолитов сорбировать молекулы, проникающие в их поры, и пропускать, не задерживая, более крупные молекулы обуславливает так называемый молекулярно-ситовый эффект. Этот эффект противоположен обычному ситовому эффекту.

В 1938 г. была установлена принципиальная возможность разделения углеводородных газов на цеолитах, или молекулярных ситах. Все цеолиты представляют собой полигидраты алюмосиликатов, состав которых в общем виде следующий:



где  $\text{Me}^+$ :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ;  $\text{Me}^{++}$ :  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  и т. д.

Природных цеолитов мало, поэтому их получают в промышленности синтетическим путем. Для приготовления цеолита с катионом  $\text{Na}^+$  смешивают растворы силиката, алюмината и гид-



роксид натрия. Соотношение этих веществ зависит от того, какого типа цеолит нужно приготовить. Смесь вводят в кристаллизатор и выдерживают при 100 °С несколько часов. Затем образующиеся кристаллы промывают водой, добавляют глину в качестве связующего агента и формируют. Гранулированный цеолит прокачивают при 650 °С. По своей кристаллической структуре цеолит можно рассматривать как соль поликремневой кислоты, в которой часть атомов кремния заменена на атомы алюминия. Пористость цеолитов может достигать 50 %, поверхность 800—1000 м<sup>2</sup>/г. В зависимости от природы катиона и от типа кристаллической решетки цеолиты подразделяют на следующие марки: NaA, CaA, NaX, CaX, NaY и др., различающиеся соотношениями SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Цеолиты обозначают еще так: 3A, 10X и т. д.; цифра указывает на размер пор, Å. Для цеолитов типа A молярное соотношение оксида кремния и оксида алюминия равно 2, для цеолитов типа X — 2,5—3; Y — 4—6.

Молекулярные сита обладают рядом интересных свойств.

1. Вследствие малых размеров пор адсорбированная молекула очень прочно удерживается (проявляется роль противоположной стенки поры). Этим объясняется высокая адсорбционная способность цеолитов даже при повышенных температурах.

2. Молекулярные сита имеют большое сродство к ненасыщенным соединениям. Поэтому с их помощью можно отделить этилен от этана, хотя размеры молекул этих углеводородов одинаковы.

3. Высокая адсорбционная способность молекулярных сит обеспечивает полное поглощение вещества даже при его малой концентрации в смеси. Это их свойство используется для глубокой осушки газов и очистки их от примесей. С этой целью применяются молекулярные сита марок 3A и 4A.

4. С помощью молекулярных сит можно количественно отделить алканы от изоалканов, аренов и нафтенов. В настоящее время цеолиты широко используются как катализаторы и в качестве фазы в хроматографии. Разделение углеводородов с помощью молекулярных сит проводят статическим и динамическим методами. По статическому методу обезвоженный в вакууме цеолит смешивают с веществом, по динамическому — вещество пропускают через слой цеолита. Для выделения адсорбированного вещества цеолит нагревают в вакууме при 300—350 °С в течение нескольких часов.



### 1.2.3. Аналитические задачи в химии нефти, решаемые с помощью газовой хроматографии

С помощью газовой хроматографии решается ряд аналитических задач: качественный и количественный анализы, разделение смесей углеводородов нефти и других соединений, выделение в чистом виде отдельных углеводородов.

#### *Качественный анализ*

Задача качественного анализа углеводородных смесей с помощью газовой хроматографии состоит в определении числа компонентов смеси и в идентификации каждого компонента. Чтобы определить число компонентов, необходимо подобрать условия для разделения всех компонентов смеси и получить хроматограммы с четкими пиками. Для идентификации пиков на хроматограмме в хроматограф вводят индивидуальные углеводороды (эталонные) при тех же условиях, при которых проводился анализ смеси. Если время или объем удерживания эталонного углеводорода совпадает с таковыми для какого-то пика анализируемой смеси, то пик идентифицируется.

#### *Количественный анализ*

Количественный состав анализируемой смеси определяют исходя из того, что содержание компонентов в смеси пропорционально параметрам их пиков (высота, площадь). Имеется несколько методов расчета хроматограмм с целью определения количественного состава.

##### 1. Метод внутренней нормализации.

По этому методу процентное содержание какого-либо компонента в смеси определяют как отношение приведенной площади его пика к сумме приведенных площадей всех пиков:

$$C_i = \frac{S'_i}{\sum S'_i} 100 (\%).$$

Площадь пика определяют как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты пика (рис. 16):

$$S_i = ha.$$

Приведенная площадь пика компонента  $S'_i$  — это произведение его площади  $S_i$  на поправочный коэффициент  $K$ , учитывающий чувствительность детектора по отношению к данному ком-

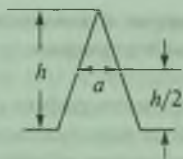


Рис. 16. Параметры пика

поненту (в случае детектора по теплопроводности этот коэффициент учитывает различие в теплопроводности компонентов разделяемой смеси):  $S'_i = S_i K = h a K$ .

Если анализ сложной смеси углеводородов (например, ароматической части бензиновой фракции 60—150 °С) проводится с использованием капиллярной колонки и в режиме программирования температуры, то пики на хроматограмме могут быть очень узкими. В этом случае расчет содержания углеводородов в смеси проводят, измеряя только высоты пиков, не определяя площади пиков.

### 2. Метод абсолютной калибровки.

В соответствии с этим методом процентное содержание компонента в смеси можно найти с помощью калибровочного графика в координатах площадь пика (высота пика) — процентное содержание компонента в смеси. Калибровочные графики строятся на основании данных хроматографического анализа искусственных смесей, в которых содержание каждого компонента известно. По хроматограммам определяют параметры каждого пика (площадь или высоту) и строят графики.

### 3. Метод внутреннего стандарта.

Но этому методу в анализируемую смесь вводят стандартное вещество, пик которого на хроматограмме должен четко отделяться от других пиков. Концентрацию любого компонента смеси рассчитывают по формуле

$$C_i = \frac{S'_i}{S'_{ст}} R \cdot 100 (\%),$$

где  $S'_i$  — приведенная площадь пика компонента;

$S'_{ст}$  — приведенная площадь пика стандартного вещества;

$R$  — отношение массы стандартного вещества к массе смеси.

### *Выделение веществ в чистом виде*

Эта задача решается с помощью препаративной хроматографии. При этом используют хроматографические колонки боль-

шого диаметра (10—100 мм). Объем жидкой пробы от 1 до 20 мл; объем пробы газа 100—200 мл. Из хроматографической колонки небольшая часть потока идет к детектору, а основная часть направляется на разделение. Компоненты разделяемой смеси извлекаются из подвижной фазы глубоким охлаждением с помощью жидкого азота ( $-196^{\circ}\text{C}$ ).

Продолжительность разделения и выделения в чистом виде компонентов смеси зависит от размера пробы. Например, разделение смеси *изопентана* и *n*-пентана при пробе 20 мл проходит около 2 часов.

## **§ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ГАЗА**

Ранее мы рассмотрели в основном методы разделения углеводородов нефтяных фракций, включая выделение индивидуальных углеводородов в чистом виде.

После выделения углеводородов в чистом виде следующим этапом исследования является их идентификация. Идентификация может быть химической (установление строения углеводорода путем его синтеза, так называемый встречный синтез, и изучение свойств его производных) и физико-химической, которая основана на определении физико-химических констант углеводорода (плотности, показателя преломления, рефракции) или исследовании его спектральных характеристик.

Рассмотрим основные физико-химические методы идентификации углеводородов нефти.

### **2.1. Физико-химические константы углеводородов нефти и их роль в идентификации компонентов и анализе углеводородных смесей**

Для характеристики индивидуальных углеводородов или нефтяных фракций необходимо определение их относительной плотности и показателя преломления. Определение этих кон-

стант для индивидуальных углеводородов позволяет идентифицировать их путем сравнения найденных констант с литературными данными для предполагаемого углеводорода. Совпадение найденных и литературных данных подтверждает предполагаемую структуру углеводорода.

Относительная плотность представляет собой отношение плотности углеводорода при 20 °С к плотности воды при 4 °С:

$$\rho_4^{20} = \frac{\rho_{\gamma}^{20}}{\rho_{\kappa}^4}.$$

Относительные плотности углеводородов возрастают в ряду: алканы < олефины < нафтены < ароматические углеводороды. В одном гомологическом ряду относительные плотности повышаются с увеличением молекулярной массы.

Относительную плотность определяют с точностью до 0,0001 с помощью пикнометров, представляющих собой стеклянные ампулы объемом обычно от 0,5 до 5 мл, в которых взвешивают одинаковые объемы исследуемого углеводорода и воды при 20 °С. Вначале находят относительную плотность углеводорода к воде при 20 °С  $\rho_{20}^{20}$ , а затем пересчитывают это значение и находят  $\rho_4^{20}$  по формуле, учитывающей также величину потери веса пикнометра в воздухе:

$$\rho_4^{20} = 0,99703 \cdot \rho_{20}^{20} + 0,0012.$$

Показатель преломления характеризует степень преломления луча света при его прохождении через границу раздела двух сред различной плотности.

Показатель преломления данного вещества представляет собой, строго говоря, отношение скорости распространения света в вакууме к скорости света в веществе:

$$n_1 = \frac{c}{v}.$$

Это абсолютный показатель преломления. На практике обычно изучают преломляющую способность среды  $n_2$  относительно воздуха, для которого  $n_1 = 1,00027$ :

$$n = \frac{n_2}{n_1}.$$

Согласно закону Снеллиуса (рис. 17),

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1} = n.$$

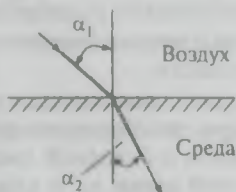


Рис. 17. Преломление луча на границе воздух—среда

Если заменить направление света на противоположное, то при некотором критическом угле  $\alpha_2$  наблюдается явление полного внутреннего отражения (рис. 18). Для каждого вещества имеется вполне определенный угол  $\alpha_2$ . На измерении этого угла и основано определение показателя преломления вещества.

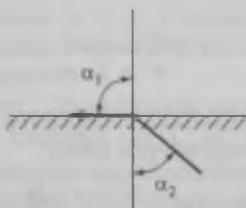


Рис. 18. Полное внутреннее отражение луча

Действительно, так как

$$\sin \alpha_1 = \sin 90^\circ = 1 \text{ и } n_1 \cong 1,$$

то

$$\frac{1}{\sin \alpha_2} \cong n_2 = n.$$

Показатели преломления измеряются с помощью рефрактометров. Показатель преломления для данного вещества зависит от длины волны луча света и температуры. Для большинства уг-



лководородов нефти с увеличением длины волны  $n$  уменьшается. Обычно определяют показатель преломления  $n_D$  для желтой линии спектра натрия D ( $\lambda = 5896 \text{ \AA}$ ), реже  $n_C$  и  $n_F$  для C и F — красной и голубой линий спектра водорода ( $\lambda_C = 6563 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_F = 4681 \text{ \AA}$ ). Показатель преломления уменьшается для углеводородов в последовательности: ароматические углеводороды > нафтенy > олефины > алканы. В одном и том же гомологическом ряду  $n$  возрастает с увеличением плотности.

Показатель преломления подчиняется правилу аддитивности для смесей углеводородов, что позволяет определить содержание того или иного компонента в бинарной смеси, если известен показатель преломления этой смеси  $n_{см}$  и каждого компонента:

$$n_{см} \cdot 100 = n_1x + n_2(100 - x).$$

Кроме простых констант, таких как  $\rho$  и  $n$ , для характеристики углеводородов и нефтяных фракций используют сложные константы, являющиеся функцией простых. Так, широко используются, например, сложные константы — удельная и молекулярная рефракции. Удельная рефракция является функцией  $n$  и  $\rho$  (формула Лоренца — Лорентца):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}.$$

Молекулярной рефракцией называется произведение удельной рефракции на молекулярную массу:

$$R = rM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}.$$

Удельная и молекулярная рефракции связаны с поляризуемостью молекул  $\alpha$  следующими зависимостями:

$$r = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \alpha;$$

$$R = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = 2,52 \cdot 10^{24} \alpha.$$

Таким образом, молекулярная рефракция по Лоренцу — Лорентцу является мерой средней поляризуемости молекул. В электромагнитном поле видимого света поляризуемость моле-

кул обусловлена смещением электронов и равна сумме смещений отдельных электронов. Поэтому и молекулярная рефракция носит аддитивный характер. Она является суммой атомных рефракций для насыщенных соединений:

$$R_{C_nH_{2n}} = 10 R_C + 22 R_H.$$

Атомная рефракция углерода равна 2,418, и атомная рефракция водорода — 1,100.

Для ненасыщенных соединений к сумме атомных рефракций необходимо прибавить инкременты рефракций для кратных связей:

Связь	Инкремент (D-линия)
C=C	1,733
C≡C	2,397

Полученная таким путем (т. е. путем сложения атомных рефракций и инкрементов), молекулярная рефракция является теоретической величиной в отличие от экспериментально найденной по формуле Лоренца — Лорентца на основании экспериментального определения  $n$  и  $\rho$ . Совпадение теоретической и найденных молекулярных рефракций позволяет идентифицировать органическое соединение.

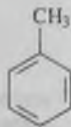
Рассмотрим пример<sup>1</sup>. Из нефтяной фракции выделен углеводород с температурой кипения 110 °С;  $n_D^{20} = 1,4955$  и  $\rho_4^{20} = 0,866$ .

Константы углеводорода почти совпадают с константами толуола. Однако для полной идентификации этого углеводорода необходимо вычислить молекулярную рефракцию и сопоставить ее с теоретической для толуола:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1,4955^2 - 1}{1,4955^2 + 2} \cdot \frac{92}{0,866} = 30,528.$$

Теоретическая молекулярная рефракция:

$$\begin{aligned} R_T &= 7R_C + 8R_H + 3R_{C=C} = \\ &= 7 \cdot 2,418 + 8 \cdot 1,100 + 3 \cdot 1,733 = 30,925. \end{aligned}$$



<sup>1</sup> Пример взят из кн.: Исагулянц В. И., Егорова Г. М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. М.: Химия, 1965.

Совпадение является удовлетворительным, следовательно, углеводород идентифицирован. Это толуол.

Разницу в 0,2—0,5 относят к ошибкам эксперимента.

Атомные рефракции, или рефракции связей (инкременты), могут быть найдены по экспериментальным рефракциям  $R_{\text{экс}}$  химически чистых соединений. Например, для нахождения атомных рефракций С и Н поступают следующим образом.

Находят вначале атомную рефракцию группы  $-\text{CH}_2-$ :

$$R_{\text{СН}_3(\text{СН}_2)_3\text{СН}_3}^{\text{экс}} - R_{\text{СН}_3(\text{СН}_2)_4\text{СН}_3}^{\text{экс}} = R_{-\text{СН}_2-}$$

Затем находят  $R_{\text{H}}$ :

$$R_{\text{H}} = \frac{1}{2} (R_{\text{СН}_3(\text{СН}_2)_3\text{СН}_3} - 7R_{-\text{СН}_2-})$$

и  $R_{\text{C}}$ :

$$R_{\text{C}} = R_{-\text{СН}_2-} - 2R_{\text{H}}$$

Другой сложной константой, применяемой при анализе углеводородов нефти, является интерцепт рефракции. Это разность между показателем преломления и половиной плотности:

$$r_i = n - \frac{\rho}{2}$$

Значения этой функции для углеводородов одного и того же ряда близки. Это позволяет отнести исследуемый углеводород к определенному гомологическому ряду. Так, алканы, нафтены и ароматические углеводороды, выкипающие до 200 °С, имеют следующие значения  $r_i$ :

Углеводороды	$r_i$
Алканы	1,046
Нафтены	1,040
Арены	1,063

Ряд аналитических задач решается в химии нефти с помощью дисперсионных методов, основанных на измерении рефракционной дисперсии. Дисперсией называют зависимость показателя лучепреломления от длины волны. В качестве

меры дисперсии может служить разность показателей преломления для двух длин волн:

$$n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}.$$

Для удобства эту разность умножают на  $10^4$ . Углеводороды с близкими значениями показателей преломления могут иметь сильно различающиеся значения дисперсии. Это позволяет иногда провести идентификацию углеводородов.

Так,  $n_D^{20}$  для *n*-ксилола и 1,3-диэтилбензола равны 1,49141 и 1,49146, а значения дисперсии  $(n_F^{20} - n_C^{20}) \cdot 10^4$  для этих углеводородов значительно отличаются: 157,1 и 144,2<sup>1</sup>.

Если  $(n_F - n_C) \cdot 10^4$  разделить на плотность, то получим удельную дисперсию:

$$\delta_{F,C} = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4.$$

У углеводородов ароматического ряда величина удельной дисперсии намного выше, чем у алканов и нафтенев, например, у углеводородов ряда бензола она достигает 200 (170—200), а у нафтенев и алканов — 99. Удельные дисперсии аддитивны, поэтому, зная удельную дисперсию бензиновой фракции ( $\delta_{фр}$ ), можно рассчитать содержание ароматических углеводородов в этой фракции (*x*):

$$\delta_{фр} \cdot 100 = \delta_{ар} x + \delta_{алк+наф} (100 - x).$$

Другой сложной константой является относительная дисперсия:

$$\omega_{F,C,D} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3;$$

$$\omega_{F,C} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} \cdot 10^3.$$

Относительная дисперсия может быть применена для идентификации углеводородов. Зная относительную дисперсию угле-

<sup>1</sup> Барковский В. Ф., Горелик С. М., Горденцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. М.: Высш. шк., 1972. С. 110.

водорода  $\omega_{F,C,D}$  и его  $n_D$ , можно с помощью специальных таблиц определить, к какому ряду углеводородов он относится. Относительная дисперсия  $\omega_{F,C,D}$ , как указывает Б. В. Иоффе<sup>1</sup>, для легких ароматических углеводородов колеблется в пределах 29—33 ед.

Легкие алканы и нафтены имеют  $\omega_{F,C,D}$  примерно одинаковую, равную 17,5. Для тяжелых нафтеновых углеводородов, выделенных из высококипящих фракций различных нефтей, значение этой константы равно 18—19 ед. Величина относительной дисперсии сложных углеводородных смесей связана с содержанием ароматических углеводородов следующим образом:

$$A = K_{F,C,D} (\omega_{F,C,D} - 0,015i - 17,55),$$

где  $i$  — йодное число;

$K_{F,C,D}$  — величина, характерная для ароматических углеводородов узкой фракции:

$$K_{F,C,D} = \frac{100}{(\omega_{F,C,D})_{\text{аром}} - 17,55};$$

17,55 — средняя величина дисперсии для нафтенено-парафиновой части.

Метод относительной дисперсии требует для анализа малых количеств фракции (0,5—1 мл) и является быстрым и удобным. Вместо  $\omega_{F,C,D}$  используется также другая константа — дисперсионметрический коэффициент:

$$D_{F,C} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4,$$

величина которого постоянна для деароматизированных бензиновых фракций и равна 194,4 (кроме бензольной фракции 60—95 °С, для которой эта величина равна 193,9). Дисперсионметрический коэффициент является аддитивной функцией<sup>2</sup>, позволяющей определить процентное содержание ароматических углеводородов  $x$  в бензиновых фракциях:

$$D_{F,C}^{\text{фрак}} \cdot 100 = D_{F,C}^{\text{аром}} \cdot x + D_{F,C}^{\text{алк+наф}} \cdot (100 - x).$$

<sup>1</sup> Иоффе Б. Ф. Журнал общей химии. 1946. Т. 16. С. 121.

<sup>2</sup> Иоффе Б. Ф., Баталин О. Е. Журнал прикладной химии. 1959. Т. 32. С. 2723.



$D_{F.C}^{\text{аром}}$  ароматических углеводородов находят с помощью специальных таблиц в зависимости от температуры кипения фракции.

## 2.2. Спектральные методы идентификации углеводородов и других компонентов нефти и газа

### 2.2.1. Молекулярная спектроскопия

Известно, что при прохождении электромагнитного колебания от источника излучения через вещество последнее поглощает лучи только определенной длины волны. В спектре поглощения этого вещества имеются характерные полосы поглощения, соответствующие частотам поглощенных лучей.

В чем заключается причина способности органических веществ, в частности углеводородов, поглощать лучи электромагнитного спектра?

Молекула углеводорода обладает определенным запасом внутренней энергии. Эта энергия складывается из энергии взаимодействия электронов с ядрами, из энергии колебательного движения атомов и энергии вращательного движения атомов или групп атомов. Энергия взаимодействия электронов с ядрами (энергия электронных переходов) в 10—20 раз превышает энергию колебательных движений внутри молекулы и в 1000 раз — энергию вращательных движений.

В зависимости от того, какие лучи электромагнитного спектра проходят через вещество, могут возбуждаться вращательные или колебательные движения, либо электронные переходы, либо все движения одновременно. Возбуждение того или иного движения в молекуле происходит тогда, когда его частота совпадает с частотой электромагнитного колебания. Таким образом, в основе молекулярной спектроскопии лежит физическое явление резонанса.

Энергия электромагнитных колебаний уменьшается с увеличением длины волны  $\lambda$  в следующей последовательности: рентгеновские лучи ( $\lambda = 0,01—10 \text{ \AA}$ ), ультрафиолетовые ( $10—4000 \text{ \AA}$ ), видимый свет ( $4000—8000 \text{ \AA}$ ), инфракрасные лучи ( $0,8—300 \text{ мкм}$ ), микроволны ( $0,03—100 \text{ см}$ ), волны радиодиапазона. Энергия ра-

диоволн слишком мала, чтобы возбуждать органические молекулы.

Микроволны и длинные инфракрасные волны могут возбуждать только вращательные движения в молекулах. Если частоты колебаний этих волн совпадают с частотами вращения отдельных частей молекулы, то происходит резонансное поглощение энергии этих волн, что отразится в спектре поглощения. Такого рода спектры применяются для тонкого структурного анализа органических веществ.

Основополагающими законами молекулярной спектроскопии являются законы Бугера, Ламберта и Бера.

**Закон Бугера — Ламберта:** относительное количество поглощенного слоем вещества света не зависит от интенсивности падающего света, и каждый последующий слой среды одинаковой толщины поглощает одну и ту же долю проходящего через него света.

**Закон Бера:** поглощение монохроматического света пропорционально числу молекул поглощающего вещества в единице объема раствора.

Оба закона могут быть выражены уравнением Бугера — Ламберта — Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где  $D$  — оптическая плотность;

$I_0$  — интенсивность падающего излучения;

$I$  — интенсивность излучения, прошедшего через слой вещества;

$\varepsilon$  — молекулярный коэффициент поглощения;

$C$  — концентрация анализируемого вещества, моль/литр;

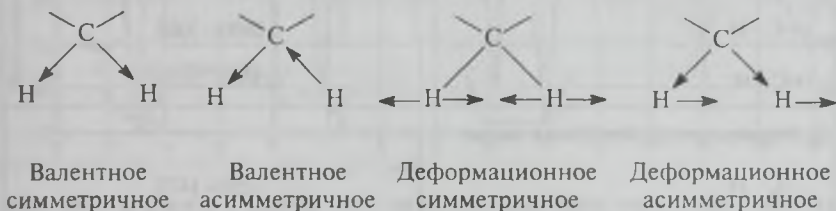
$l$  — толщина слоя вещества, см.

### *Инфракрасная спектроскопия*

Обычно инфракрасные спектры (ИК-спектры) органических соединений изучают в диапазоне 1—25 мкм. При этом линии поглощения в спектре появляются вследствие колебательных движений в молекулах исследуемого вещества.

Колебательные движения могут быть линейными (валентными), деформационными и групповыми.

Линейные колебания проходят вдоль связи; при деформационном колебании меняются углы между валентностями. Ниже приводятся некоторые типы колебаний С—Н-связи в группе =СН<sub>2</sub>:



Групповые колебания — это колебания скелета органической молекулы. Например, колебания цепочки из метиленовых групп в молекуле *n*-алкана, колебания третичной бутильной, изопропильной и других групп. Энергия и частота линейных колебательных движений выше, чем у деформационных колебаний.

Колебательные движения в молекулах характеризуются частотой, т. е. числом колебаний в секунду (с<sup>-1</sup>); в практике инфракрасной спектроскопии обычно используют вместо частоты волновое число  $\bar{\nu}$  — величину, обратную длине волны (см<sup>-1</sup>).

Если частота какого-либо колебательного движения в молекуле совпадает с частотой какого-либо луча, то такой луч поглощается веществом (резонансное поглощение) и в спектре появляется полоса поглощения.

Каждой функциональной группе, группе атомов и связи в молекуле исследуемого вещества в спектре соответствует несколько линий, отвечающих частотам поглощенных лучей. В химии нефти задача качественного анализа углеводородов с помощью ИК-спектров состоит в обнаружении характеристических частот выделенных из нефти индивидуальных соединений.

В табл. 4 приводятся значения волновых чисел валентных и деформационных колебаний связей С—С и С—Н в молекулах углеводородов.

Групповым колебаниям скелета органических молекул соответствуют полосы поглощения в области 700—1500 см<sup>-1</sup>. Эта часть спектра органических молекул очень чувствительна к малейшим изменениям в их структуре. В этой области, называемой «отпечатком пальцев», каждое соединение имеет только свойственный ему набор полос поглощения. Колебаниям углеродного скелета ароматических ядер соответствует полоса при 1600 см<sup>-1</sup>,

Таблица 4. Интервалы волновых колебаний С—С- и С—Н-связей углеводородов

Тип колебаний и связь	Интервалы волновых чисел, см <sup>-1</sup>
Валентные колебания связи:	
—С—Н	2800—3000
=С—Н	3000—3100
Деформационные колебания связи:	
—С—Н	1350—1470
=С—Н	600—1000
Валентные колебания связи:	
С—С	600—1200
С=C	1500—1680

колебаниям углеродного скелета нафтеновых циклов — полосы при 970 и 1030 см<sup>-1</sup>.

Колебания полиметиленовых цепочек в зависимости от их длины проявляются в области 720—790 см, колебания изопропильной группы — при 1170 и 1145 см<sup>-1</sup>, трет-бутильной группы — при 1255 и 1210 см<sup>-1</sup>, для монозамещенного бензольного кольца характерна полоса при 700 см<sup>-1</sup>.

ИК-Спектры записываются в координатах: процент пропускания (или поглощения) излучения—волновое число (рис. 19 и 20).

$$\text{Процент пропускания: } \frac{I}{I_0} \cdot 100.$$

$$\text{Процент поглощения: } 100 - \frac{I}{I_0} \cdot 100.$$

Механизм записи ИК-спектра в спектрофотометре в упрощенном виде можно представить следующим образом.

В приборе имеется два потока ИК-лучей. Один — основной, который проходит через кювету с анализируемым веществом, другой поток такой же интенсивности — поток сравнения, который проходит через пустую кювету. Выйдя из кювет, оба потока с помощью призм или дифракционных решеток разлагаются на



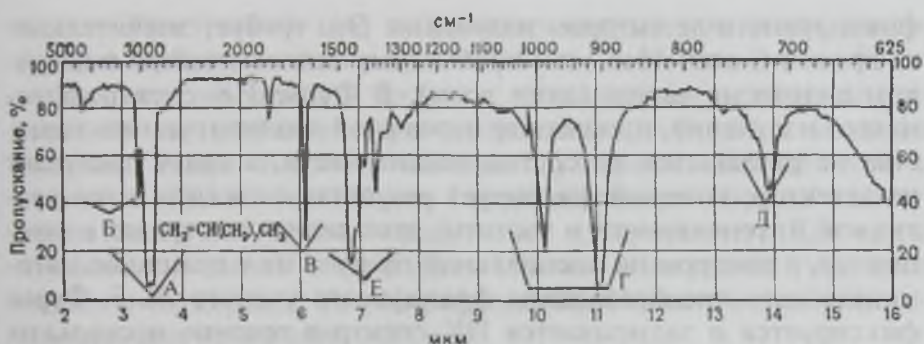


Рис. 19. ИК-Спектр 1-децена: А — валентное колебание  $=C-H$  (см. табл. 4); Б — валентное колебание  $=C-H$  при  $3049\text{ см}^{-1}$ , характерное для олефинов; В — валентное колебание  $C=C$ ,  $1645\text{ см}^{-1}$  (см. табл. 4); Г — внеплоскостные деформационные колебания  $=C-H$ ,  $986$ ,  $907\text{ см}^{-1}$ ; Д — колебание группы  $(CH_2)_7$   $720\text{ см}^{-1}$ ; Е — деформационные колебания  $-C-H$  в группах  $-CH_2-$  и  $-CH_3$

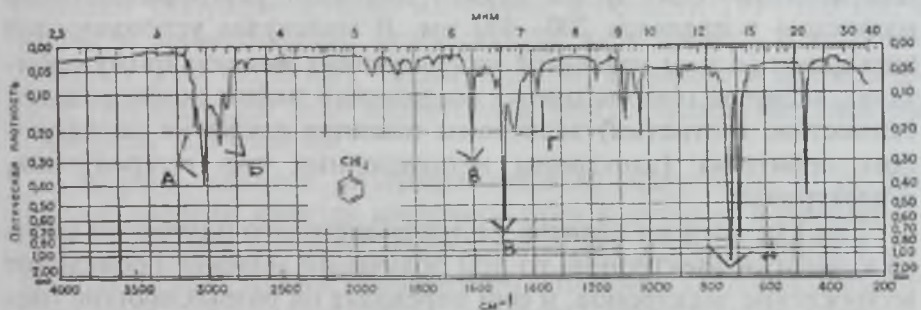


Рис. 20. ИК-Спектр толуола: А — валентные колебания  $=C-H$  бензольного кольца; Б — валентные колебания  $C-H$ -группы в  $CH_3$ ; В — валентные колебания  $C=C$  бензольного кольца; Г — деформационные колебания  $C-H$  в  $CH_3$ ; Д — деформационные колебания  $C-H$  бензольного кольца

составляющие их лучи, которые поочередно и одновременно направляются на детектор (болومتر), который работает по принципу мостика Уитстона. Отдельные, одинаковые по частоте лучи, в основном потоке и потоке сравнения одновременно падают на терморезисторы детектора. Если какой-либо луч в основном потоке частично поглощается веществом, а в потоке сравнения не поглотился, то терморезисторы нагреваются в различной степени, сопротивления их различаются и наступает разбаланс мостика Уитстона, что фиксируется прибором в виде пика.

Запись ИК-спектра в обычных спектрофотометрах проводится последовательно при непрерывном изменении частоты



фиксируемого детектором излучения. Это требует значительно-го времени, особенно если необходима запись спектра в широком диапазоне частот (длин волн). В Фурье-ИК-спектрофотометрах излучение, прошедшее через слой анализируемого вещества не разлагается на составляющие части, а сразу поступает на детектор, который фиксирует результат сложения волн различной интенсивности и частоты; этот сигнал поступает в компьютер, в котором по специальной программе с помощью математического преобразования французского ученого Ж. Б. Фурье фиксируется и записывается ИК-спектр в течение нескольких секунд.

### Ультрафиолетовая спектроскопия

УФ-Спектроскопия позволяет исследовать взаимодействие ультрафиолетового излучения с электронным облаком молекул. Для аналитических целей служит диапазон ультрафиолетового излучения в пределах 200—400 нм. В молекулах углеводородов электроны ( $\sigma$  и  $\pi$ ) находятся на связующих молекулярных орбиталях; в случае гетероатомных соединений нефти (кислородных, сернистых, азотистых) электроны имеются также на несвязующих орбиталях (электроны неподеленных пар гетероатомов,  $n$ -электроны).

Так как энергия квантов ультрафиолетового излучения близка к энергии электронов, то при облучении молекул происходит возбуждение электронов, и они переходят на разрыхляющие (нестабильные) молекулярные орбитали с более высокой энергией ( $E$ ). На диаграмме (рис. 21) показаны переходы  $\sigma$ -,  $n$ - и  $\pi$ -электронов на разрыхляющие орбитали. Через  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  обозначается переход  $\sigma$ -электронов со связующей на разрыхляющую  $\sigma^*$ -орби-

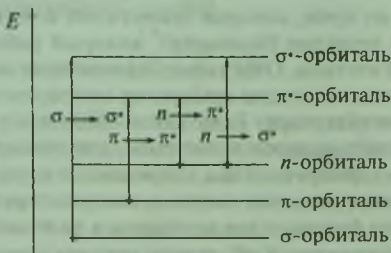


Рис. 21. Переходы  $\sigma$ -,  $n$ -,  $\pi$ -электронов на разрыхляющие орбитали

таль.  $\sigma$ -Электроны — это гибридные электроны, участвующие в образовании простых C—C- и C—H-связей. Они близко расположены к ядру, прочно с ним связаны, поэтому для их перехода на разрыхляющую  $\sigma$ -орбиталь необходима большая энергия. Такой энергией обладают ультрафиолетовые лучи с длиной волны менее 160 нм (труднодоступная область ультрафиолетового излучения — вакуумный ультрафиолет). Так как в образовании связей в молекулах алканов и нафтенатов участвуют только  $\sigma$ -электроны, то ультрафиолетовые спектры для этих углеводородов не характерны.

Через  $\pi \rightarrow \pi^*$  обозначается переход  $\pi$ -электронов двойных связей непредельных и ароматических углеводородов на разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали;  $\pi$ -электроны слабее, чем  $\sigma$ -электроны, связаны с ядром, и для их возбуждения и перехода на разрыхляющие орбитали требуется меньшая энергия. Так, олефины поглощают ультрафиолетовое излучение в области 170—180 нм, а диены и ароматические углеводороды — в области еще более длинных волн (>200 нм). Таким образом, диеновые и ароматические углеводороды дают характерные ультрафиолетовые спектры в пределах 200—400 нм.

Энергия квантов ультрафиолетового излучения в 20 раз больше энергии квантов инфракрасного излучения и приближается к величине энергии, необходимой для разрыва связей в молекулах органических соединений. Поэтому ультрафиолетовое излучение сильно возбуждает молекулы органических соединений, и ультрафиолетовые спектры представляют собой довольно грубую картину в отличие от тонкой структуры инфракрасных спектров.

Ультрафиолетовые спектры записываются в форме зависимости логарифма молярного коэффициента поглощения  $\lg \epsilon$  от длины волны  $\lambda$ . Молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  является коэффициентом в уравнении Бугера — Ламберта — Бера. Кривая УФ-спектра имеет один или несколько максимумов поглощения, которые характеризуются соответствующими длинами волн  $\lambda_{\max}$ . Из рис. 22, на котором приведен УФ-спектр нафталина и антрацена, видно, что  $\lambda_{\max}$ , соответствующие максимумам поглощения антрацена, смещены в длинноволновую часть спектра по сравнению с нафталином. Это объясняется тем, что в антраcene число сопряженных двойных связей больше, чем в молекуле нафталина. Известно, что с увеличением длины цепи со-

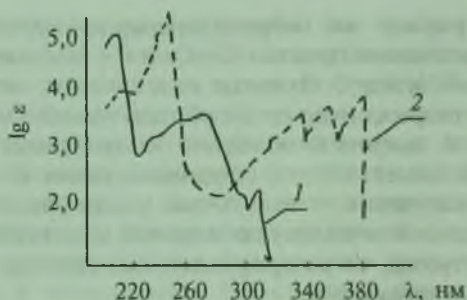


Рис. 22. УФ-Спектр поглощения нафталина в спирте (1) и антрацена в циклогексане (2)

пряжения в молекуле облегчается переход  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Так как для такого перехода требуется меньшая энергия, поглощается волна большей длины.

В табл. 5 приведены значения длин волн, соответствующие максимумам поглощения в УФ-спектрах для углеводородов, молекулы которых содержат различное число сопряженных двойных связей.

Таблица 5. Значения  $\lambda_{\max}$  для углеводородов с различным числом сопряженных двойных связей

Углеводород	Число сопряженных связей	Длина волны, соответствующая максимумам поглощения, нм
Этилен	1	162
Бутадиен	2	217
Бензол	3	203, 255
Нафталин	5	228, 286, 314
Антрацен	7	258, 356, 380

Введение алкильных групп в бензольное ядро вызывает сдвиг обеих полос поглощения для бензола в длинноволновую область спектра. Для смесей алкилбензолов максимум поглощения лежит в области 255—275 нм. Для алкилнафталинов максимум поглощения находится в области 275—290 нм; в области 310—330 нм имеются также два характерных максимума. Для алкилпроизводных антрацена и фенантрена характерны широкие

полосы поглощения с несколькими максимумами, соответственно в области 310—380 нм и 280—310 нм.

В случае гетероатомных соединений нефти (кислородные, сернистые, азотистые соединения) алифатического ряда УФ-спектры возникают в результате  $n \rightarrow \sigma^*$  перехода неподеленных пар электронов гетероатомов. Полосы поглощения находятся в коротковолновой области (<200 нм).

Если гетероатом находится рядом с двойной связью или ароматическим ядром, то поглощение происходит в области 200—300 нм (переход  $n \rightarrow \pi^*$ ).

Спектры комбинационного рассеяния образуются, если вещество облучать монохроматическим светом, причем частота монохроматического света должна значительно отличаться от частоты ультрафиолетовых лучей, так как они поглощаются электронами. Эффект комбинационного рассеяния света открыт советскими учеными Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом и индийским ученым Ч. В. Раманом в 1928 г. Обычно используют луч видимого света, например луч, соответствующий синей линии спектра ртутной лампы (4358 Å). В современных спектрографах в качестве возбуждающего луча используют луч лазера. Часть лучей монохроматического света проходит через вещество без изменения, другая часть поглощается электронным облаком молекулы, вызывая его деформацию. Часть энергии деформированного электронного облака идет на возбуждение колебательных движений в молекуле. Остаток энергии поглощенных лучей испускается в пространство в виде вторичного излучения меньшей частоты. Таким образом, в спектре наряду с линией возбуждающего луча частоты  $\nu_0$  появляется ряд линий слева от нее, соответствующих лучам вторичного излучения (стоксовы линии) (рис. 23).

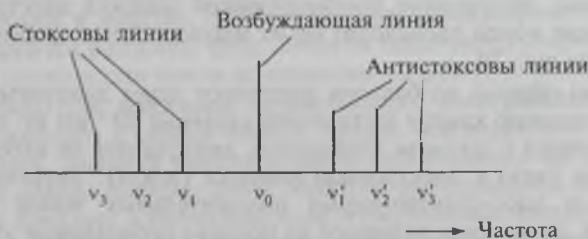


Рис. 23. Спектр комбинационного рассеяния света

Энергия, поглощенная за счет возбуждения какого-то колебательного движения, равна

$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu_1).$$

Разность  $\nu_0 - \nu_1$  соответствует частоте какого-либо колебательного движения в молекуле. Таким образом, по спектрам комбинационного рассеяния света можно определить частоты колебания в молекуле вещества без необходимости работать в инфракрасной области. Иногда на спектрах появляются симметрично расположенные линии, смещенные в сторону больших частот относительно частоты возбуждающего света  $\nu_0$  (антистоксовы линии), возникающие вследствие того, что в веществе есть возбужденные молекулы, которые, переходя в нормальное состояние, излучают энергию, суммирующуюся с энергией возбуждающего луча.

В настоящее время определены частоты и интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния света большого числа индивидуальных углеводородов и других органических соединений. Линии с волновыми числами от 0 до  $1500 \text{ см}^{-1}$  зависят от колебаний средних и тяжелых атомов относительно друг друга (С, О, N, S, галогенов). Линии между  $1500$  и  $1800 \text{ см}^{-1}$  объясняются наличием двойной связи в молекуле, волновые числа от  $2000$  до  $2500 \text{ см}^{-1}$  — наличием тройной связи. Линии с волновыми числами от  $2000$  до  $3300 \text{ см}^{-1}$  вызываются колебаниями водорода по отношению к другим атомам.

### 2.2.2. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометр — это прибор, который позволяет разделять ионы, полученные бомбардировкой молекул электронами: разделение ионов происходит по их массам. Схема прибора приведена на рис. 24.

Пары образца из баллона поступают через диафрагму в вакуумированную камеру (остаточное давление  $10^{-6}$  мм рт. ст.), где сталкиваются с потоком электронов, движущихся от катода (накаленная нить) к электронной ловушке (земля). Энергия электронов в масс-спектрометрии положительных ионов велика ( $\sim 70$  эВ). Электроны выбивают из молекул орбитальные электроны и превращают молекулы в ионы.





Рис. 24. Схема масс-спектрометра

Кроме электроударного метода ионизации молекул в химии нефти для анализа высокомолекулярных нефтяных компонентов, обладающих низкой термической стабильностью, применяется метод полевой ионизации (ионизация под действием сильного неоднородного электрического поля). Развитием полевой ионизации является метод полевой десорбции: образец наносится на острие вольфрамового эмиттера, помещенного в сильное неоднородное электрическое поле. Эмиттер медленно нагревается электрическим током. Ионизация молекул происходит вследствие туннелирования наиболее подвижных электронов в эмиттер, а образующиеся молекулярные ионы десорбируются в газовую фазу. Энергия таких молекулярных ионов мала, поэтому они почти не подвергаются фрагментации.

Ионы под действием возрастающего электрического поля, приложенного к сеткам ионной пушки, втягиваются в нее и ускоряются. Диаметр диафрагм сеток увеличивается по ходу движения ионов; поэтому ионы образуют расходящийся пучок, который попадает в магнитное поле. Нейтральные молекулы выводятся из камеры с помощью вакуумного насоса. Магнитное поле отклоняет ионы от прямолинейного движения, и они начинают

двигаться по круговым орбитам под влиянием центростремительной силы магнитного поля:

$$F = Hzv,$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля;

$z$  — заряд иона;

$v$  — скорость иона.

Эта сила уравновешивается центробежной силой:

$$F = HZv = \frac{mv^2}{r},$$

где  $r$  — радиус кривизны траектории.

Отсюда

$$r = \frac{mv^2}{Hzv} = \frac{v}{H} \cdot \frac{m}{z}.$$

Следовательно, радиус кривизны зависит от отношения массы к заряду (при постоянных  $v$  и  $H$ ). Изменяя  $H$  или  $v$  ( $v$  зависит от прикладываемого к сеткам ионной пушки потенциала  $V$ ), можно поочередно фокусировать ионы различной массы на коллектор (с помощью щели  $\sim 0,1$  мм). Образующийся при этом ионный ток усиливается и подается на записывающее устройство.

На рис. 25 приведен общий вид масс-спектрограммы. Последний пик соответствует самому тяжелому молекулярному иону, который образуется при отщеплении от молекулы одного электрона. Остальные пики соответствуют осколочным ионам, образующимся при распаде молекулярного иона.

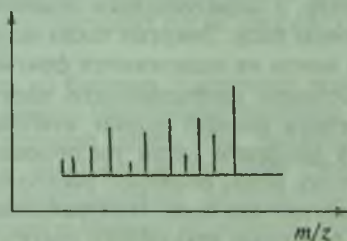
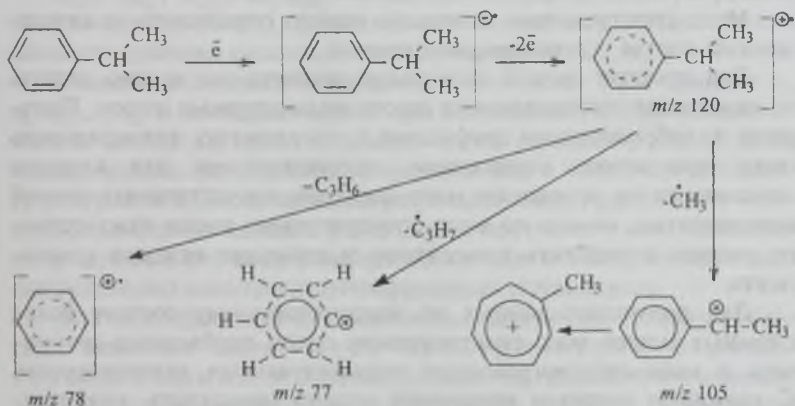


Рис. 25. Общий вид масс-спектрограммы

Ниже приведена упрощенная схема масс-спектрального распада изопрропилбензола:



Молекула изопрропилбензола под действием электронного удара превращается в анион-радикал, затем — в катион-радикал (молекулярный ион), распад которого приводит к положительным осколочным ионам различной массы.

С помощью масс-спектроскопии в химии нефти решается ряд задач.

1. По массе молекулярного иона можно с большой точностью определить молекулярную массу углеводорода или гетероатомного соединения, выделенного из нефти. Для этого достаточно иметь очень малые количества вещества, вплоть до  $10^{-12}$  г.

2. По массе молекулярного иона с помощью ЭВМ по специальной программе можно определить элементный состав вещества. Для этого необходимо иметь приборы с высокой разрешающей способностью и определить молекулярную массу вещества с точностью до  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ . Разрешающая способность прибора определяется степенью разделения двух соседних пиков  $R = m/\Delta m$ . Здесь  $m$  — массовое число одного из ионов;  $\Delta m$  — разность масс соседних ионов. У лучших современных приборов эта величина может быть от 10 до 150 тыс. По масс-спектру вещества можно определить его структурную формулу. Для этого необходимо идентифицировать осколочные ионы по их массам, а затем по фрагментам молекулы воссоздать ее структуру.





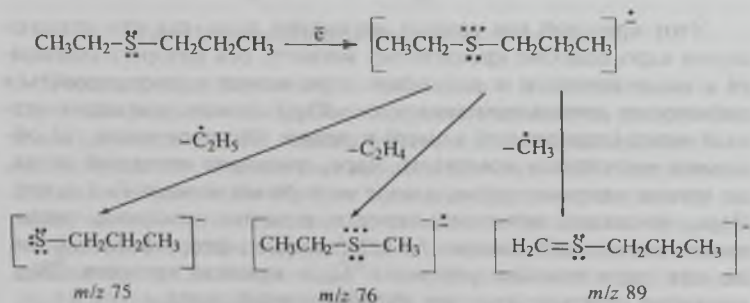
$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  — парциальные давления компонентов смеси, мм рт. ст.;

$h_{1m_1}, h_{2m_1}, h_{1m_2}, \dots, h_{nm_n}$  — высоты пиков на спектрограммах чистых компонентов, приходящиеся на единицу их давления и соответствующие массовым числам  $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$ .

Решением системы уравнений с помощью ЭВМ находят  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ . В последнее время при исследовании нефтей применяется метод хромато-масс-спектрометрии. В этом методе используется газовый хроматограф в блоке с масс-спектрометром и ЭВМ. В хроматографе происходит разделение углеводородов, затем каждый углеводород поступает в масс-спектрометр; данные его масс-спектра поступают в ЭВМ, которая расшифровывает спектр и идентифицирует углеводород.

Для исследования гетероатомных соединений нефти большое значение имеет масс-спектрометрия отрицательных ионов. В отличие от масс-спектрометрии положительных ионов молекулы анализируемого вещества подвергаются бомбардировке электронами низкой энергии (1–3 эВ), которые захватываются молекулами гетероатомных соединений с образованием анион-радикалов. Отсюда другое название этого вида масс-спектрометрии — масс-спектрометрия электронного захвата. Углеводороды не поглощают электроны низкой энергии.

Анион-радикал, образовавшийся в результате захвата электрона молекулой вещества (молекулярный ион), подвергается распаду с образованием радикалов, анионов и анион-радикалов. В качестве примера рассмотрим схему масс-спектрального распада нефтяного сульфида:





Благодаря тому что углеводороды «прозрачны» для электронов низкой энергии, масс-спектрометрическое исследование гетероатомных соединений можно проводить, не выделяя их из фракции в чистом виде.

### 2.2.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Ядро атома, кроме массы и заряда, обладает третьей характеристикой — моментом количества движения, который обусловлен его вращением вокруг оси (спином). Поскольку ядро заряжено, его вращение вокруг собственной оси приводит к круговому движению заряда, что формально аналогично круговому электрическому току (рис. 26).



Рис. 26. Ядерный магнитный диполь

Этот круговой ток создает магнитное поле, так что вращающееся ядро подобно крошечному магниту, ось которого совпадает с осью спина, и в результате ядро может характеризоваться магнитным дипольным моментом. Ядра атомов, имеющих четный заряд (порядковый номер) и четное массовое число, не обладают магнитным моментом. Ядра, имеющие нечетный заряд, но четное массовое число, имеют магнитный момент  $I = 1$  (азот). Ядра, имеющие нечетный заряд и нечетное массовое число, имеют магнитный момент  $I = 1/2$  (водород, фтор, фосфор), так же как ядра нуклида углерода  $^{13}\text{C}_6$  и нуклида кремния  $^{29}\text{Si}_{14}$ , имеющие нечетное массовое число и четный заряд.

Рассмотрим теперь ядро, магнитный диполь которого ориентирован под некоторым углом  $\theta$  к направлению силовых линий постоянного магнитного поля  $H_0$  (рис. 27). Это поле обуславливает появление силы, стремящейся расположить ядро-магнит вдоль поля, но поскольку ядро вращается и обладает моментом количества движения, оно сопротивляется этому воздействию, в результате чего наблюдается прецессия магнита-ядра: кроме вращения вокруг своей оси, ядро вращается еще вокруг направления постоянного магнитного поля, подобно тому, как прецессирует волчок, если он наклонен по отношению к силовым линиям гравитационного поля Земли. Угловая скорость этой прецессии (рад/с) не зависит от угла  $\theta$ , но зависит от напряженности постоянного магнитного поля  $H_0$ :

$$\omega = \gamma H_0,$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, куда входит, в частности, ядерный магнитный момент.

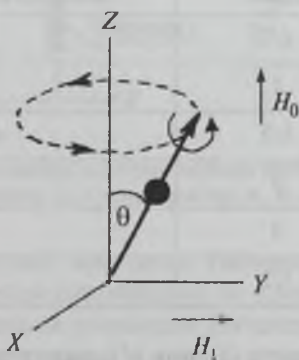


Рис. 27. Прецессия ядра в магнитных полях  $H_0$  и  $H_1$

Рассмотрим теперь влияние небольшого магнитного поля  $H_1$ , перпендикулярного к  $H_0$ . Оно стремится отклонить диполь (ось спина) в плоскость  $XY$ , однако действие этого поля незначительно. Если же это поле начнет вращаться вокруг направления линий магнитного поля  $H_0$  (т.е. если оно будет переменным), то, когда частота этого поля достигнет частоты прецессии ядра, произойдет поглощение ядром кванта энергии. Такое поглощение называется резонансным, а это явление и есть ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Тот же самый результат может быть получен, если частота переменного поля остается постоянной, а изменяется напряженность постоянного магнитного поля. При изменении напряженности постоянного магнитного поля изменяется частота прецессии ядра, и когда она достигает частоты переменного магнитного поля, также происходит ядерный магнитный резонанс. На практике обычно реализуется второй способ. Таким образом, задача анализа обычно состоит в том, чтобы определить напряженность постоянного магнитного поля, при которой наступает резонанс ядер исследуемого образца в переменном поле определенной частоты  $\nu$ . В этом случае частота  $\nu$  равна частоте ЯМР. В табл. 6 приведены значения частот ЯМР для ядер различных атомов. Ядра кислорода  $^{16}\text{O}$  и углерода  $^{12}\text{C}$ , спин которых равен нулю, не являются магнитными, поэтому они не способны к ЯМР.

Таблица 6. Частоты ЯМР некоторых ядер

Ядро	Спин	Частота ЯМР в поле 14 100 Гс, МГц
$^1\text{H}$	1/2	60
$^{14}\text{N}$	1	4,3
$^{19}\text{F}$	1/2	56,5
$^{16}\text{O}$	0	—
$^{12}\text{C}$	0	—
$^{13}\text{C}$	1/2	15,09

Что же происходит с ядром в момент резонанса? Поглотив квант энергии, ядро меняет направление своего спина по отношению к направлению постоянного магнитного поля  $H_0$  на вполне определенный угол (рис. 28). Таким образом, ЯМР связан с переориентацией спинов ядер.

Для получения спектров ЯМР вещество в количестве 0,2 мг в запаянной стеклянной ампуле помещают в катушку (рис. 29, б), находящуюся в постоянном магнитном поле, которая является частью высокочастотного контура (рис. 29, а). Контур настраивают на определенную частоту переменного магнитного поля, затем увеличивают напряженность  $H_0$  постоянного магнитного поля. При определенном значении  $H_0$  наступает резонанс. Обра-

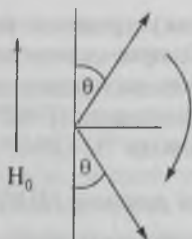


Рис. 28. Переориентация спина ядра



Рис. 29. Схема высокочастотного контура прибора ЯМР: G — генератор; R — сопротивление; C — конденсатор; A, B — клеммы

зец поглощает энергию: при этом уменьшается сопротивление контура и уменьшается напряжение на клеммах. Это изменение напряжения посредством усилителя фиксируется записывающим устройством в виде сигнала. На рис. 30 приведена часть спектро-

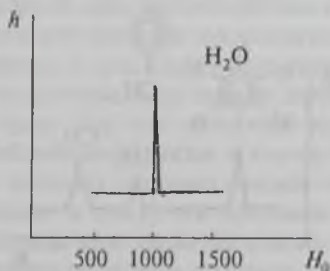


Рис. 30. Спектр ПМР воды



граммы воды. Сигнал (пик) протонов воды получается при напряженности поля 1180 Гс при частоте переменного поля 5 МГц.

В практике анализа углеводородов нефти применяют метод протонного магнитного резонанса (ПМР) и ядерного магнитного резонанса изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ).

### Протонный магнитный резонанс (ПМР)

Если в молекуле исследуемого вещества все протоны одинаковы (например, в молекулах воды, метана), то все эти протоны будут резонировать при одной и той же напряженности внешнего поля, поэтому спектр этих веществ (при условии их абсолютной чистоты) будет состоять из одного пика (см. рис. 30).

Спектр метилового спирта включает два сигнала (пика) соответственно числу протонов различного типа (рис. 31), *n*-метилбензилхлорида — три пика (рис. 32), причем площади, ограниченные этими пиками, находятся в отношении 4 : 2 : 3, что соответствует числу протонов различного типа.

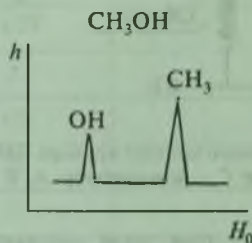


Рис. 31. Спектр ПМР метанола

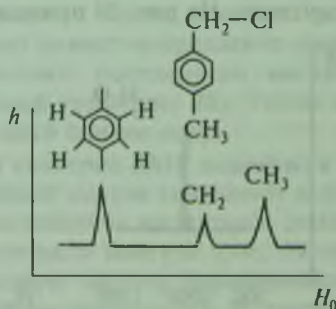
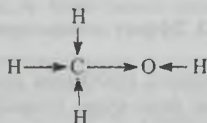


Рис. 32. Спектр ПМР *n*-метилбензилхлорида



То, что протоны, занимающие различное положение в молекуле органического соединения, резонируют при различных напряженностях внешнего магнитного поля, обусловлено различием электронной плотности вокруг протонов. Протоны защищены от действия внешнего магнитного поля окружающими электронами. Под действием внешнего магнитного поля электроны образуют свое магнитное поле, направленное противоположно внешнему. Чем больше электронная плотность вокруг протона, тем сильнее будет ослабляться действие внешнего магнитного поля, и для достижения резонанса протона нужно усилить последнее. Плотность электронного облака вокруг протона зависит от его расположения в молекуле и от влияния других атомов. Так, в молекуле метилового спирта



сильнее всего индуктивному эффекту (*I*-эффекту) атома кислорода подвержен протон группы OH, затем протоны группы CH<sub>3</sub>. Следовательно, минимальная электронная плотность и минимальное экранирование наблюдаются у протона группы OH, затем группы CH<sub>3</sub>. Поэтому протон группы OH будет резонировать при меньшей напряженности магнитного поля, чем протоны CH<sub>3</sub> (см. рис. 31).

В случае протонов ароматических ядер наблюдается особый эффект — эффект  $\pi$ -электронного дезэкранирования. Если молекула бензола находится в магнитном поле, то  $\pi$ -электроны бензольного ядра вращаются вокруг силовых линий магнитного поля, образуя круговой ток. Возникает магнитное поле, силовые линии которого внутри ядра направлены против внешнего поля (экранирование), а вне ядра — по полю (дезэкранирование). При этом магнитное поле около протонов бензольного ядра усиливается (рис. 33), что облегчает их резонанс. Аналогичный эффект наблюдается также в случае протонов, связанных углеродными атомами двойных связей олефинов и диенов. Этот эффект приводит к тому, что протоны ароматических углеводородов и протоны при двойных связях резонируют в значительно более слабом поле, чем протоны насыщенных углеводородов.

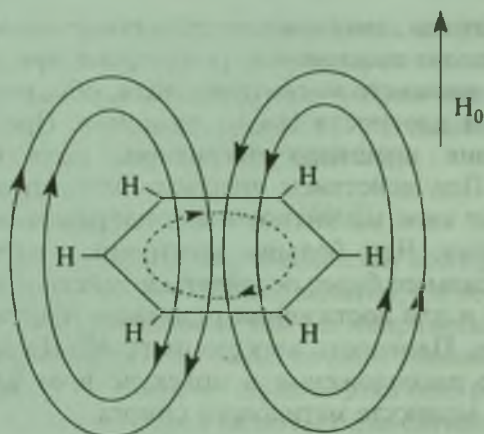


Рис. 33. Эффект дезэкранирования

Таким образом, резонанс протонов может дать очень ценную информацию о строении молекулы вещества, взаимном влиянии атомов в молекуле. Эта информация определяется из величин химического сдвига  $\delta$  и выражается в миллионных долях — м.д.:

$$\delta = \frac{H_{\text{эт}} - H}{H_{\text{эт}}} \cdot 10^6,$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля, при которой происходит резонанс протонов данного типа;

$H_{\text{эт}}$  — напряженность поля, при которой резонируют протоны эталонного вещества.

В качестве эталонного вещества обычно используют тетраметилсилан  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . Протоны в молекуле тетраметилсилана (ТМС) резонируют в более сильном поле, чем протоны многих других органических соединений. Кроме шкалы  $\delta$ , для характеристики химического сдвига принимается шкала  $\tau$ . Две шкалы связаны между собой отношением

$$\tau = 10 - \delta.$$

На рис. 34 приведен ПМР-спектр толуола с использованием шкал  $\delta$  и  $\tau$ , из которого очевидно значительное различие в химических сдвигах протонов метильной группы ( $\delta \cong 2$ ) и протонов ядра — ( $\delta \cong 7$ ).

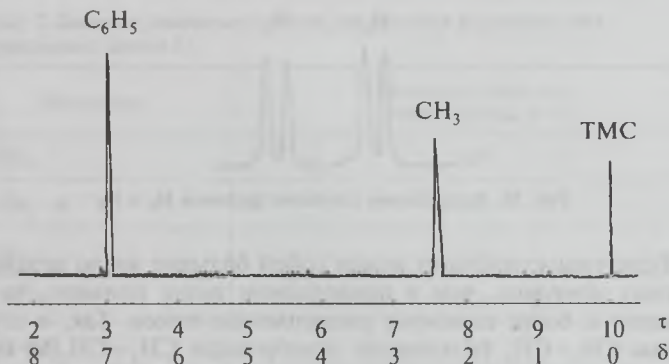
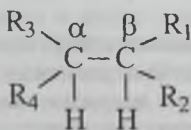
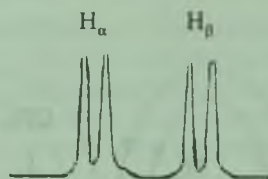


Рис. 34. ПМР-спектр толуола

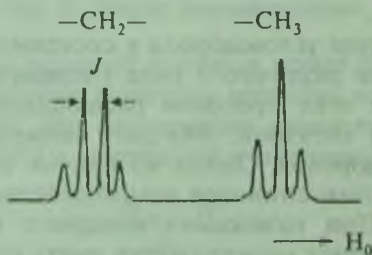
Если в молекуле углеводорода у соседних атомов углерода имеются протоны различного типа (неэквивалентные протоны), то сигналы этих протонов расщепляются, проявляется тонкая структура спектров. Это дает ценную информацию о строении углеводородов. Одной из причин расщепления сигналов является спин-спиновое взаимодействие неэквивалентных протонов. При наложении внешнего магнитного поля протоны  $H_\beta$  половины молекул будут иметь спины, направленные по полю.



При этом увеличивается эффективное поле, действующее на протоны  $H_\alpha$  этих же молекул, и они начинают резонировать при несколько меньшей напряженности внешнего магнитного поля. Протоны  $H_\beta$  другой половины молекул будут иметь спины, направленные против поля; эффективное поле, действующее на протоны  $H_\alpha$  этой части молекул, будет ослабляться, и резонанс протонов  $H_\alpha$  наступит при большей напряженности внешнего магнитного поля. Аналогичные рассуждения могут быть применены к протону  $H_\alpha$ . Таким образом, каждый протон даст в спектре дуплет (рис. 35).

Рис. 35. Расщепление сигналов протонов  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ 

Если взаимодействует между собой большее число неэквивалентных протонов, чем в приведенном выше примере, то это приводит к более сильному расщеплению пиков. Так, в случае группы  $CH_3-CH_2$  (в молекуле этилбромида  $CH_3-CH_2Br$ ) будет наблюдаться картина, представленная на рис. 36.

Рис. 36. Расщепление сигналов протонов групп  $-CH_2-$  и  $-CH_3-$  этилбромида

В общем случае  $n$  эквивалентных протонов будут расщеплять пик группы соседних неэквивалентных им протонов на  $(n + 1)$  пиков. Расстояние между линиями, на которые расщепляется пик протонов данного типа, называется константой взаимодействия  $J$  и измеряется в герцах. Измерение в герцах возможно потому, что частота прецессии ядра прямо пропорциональна напряженности постоянного магнитного поля. Значения констант  $J$  дают дополнительную информацию о строении молекулы. В справочниках наряду со значениями химических сдвигов приводятся данные о константах взаимодействия между неэквивалентными протонами.

В табл. 7 приведены значения химических сдвигов для протонов различного типа.

На основании спектров ПМР нефтяных фракций можно найти соотношение между протонами различного типа в «сред-

Таблица 7. Значения химических сдвигов для протонов различного типа в углеводородах (шкала  $\delta$ )

Тип протона	Химический сдвиг, м.д. (эталон $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ; $\delta = 0$ )
$\text{R}-\text{CH}_3$	0,9
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}'$	1,3
$\text{R}_3\text{CH}$	2,0
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	5,0
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	7,3
$\alpha$ C—H нафталина	7,8
$\beta$ C—H нафталина	7,5

ней молекуле» фракции, что позволяет составить представление о химическом составе фракции, о соотношении в ней различных структурных групп (см. гл. II, разд. 5.3).

#### Ядерный магнитный резонанс нуклида углерода $^{13}\text{C}$

Кроме протонного магнитного резонанса для химии нефти большое значение имеет ядерный магнитный резонанс стабильного нуклида углерода  $^{13}\text{C}$ .

Этот нуклид содержится в нефти в количестве 1,1 %. Частота ЯМР  $^{13}\text{C}$  значительно отличается от частоты ЯМР протона, что позволяет получать четкие спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ . По этим спектрам можно судить о числе типов атомов углерода, занимающих различное положение в молекуле углеводорода (оно равно числу пиков на спектрограмме). Например, у циклогексана — 1 пик, в случае *n*-гексана — 3 пика, в случае метилциклопентана — 4 пика. Химические сдвиги для атомов углерода, занимающих различные положения в молекулах углеводородов, существенно различаются. Поэтому спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяют провести четкую идентификацию углеводородов различных рядов, в то время как спектры ПМР в случае насыщенных углеводородов несут мало информации из-за слабого различия в химических сдвигах протонов различного типа. На рис. 37 и 38 приведены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  2-метилбутана и 3-метилгептана и для сравнения на рис. 39 спектр ПМР 3-метилгептана.



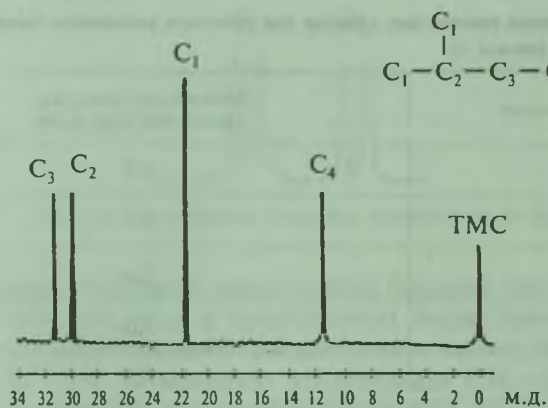
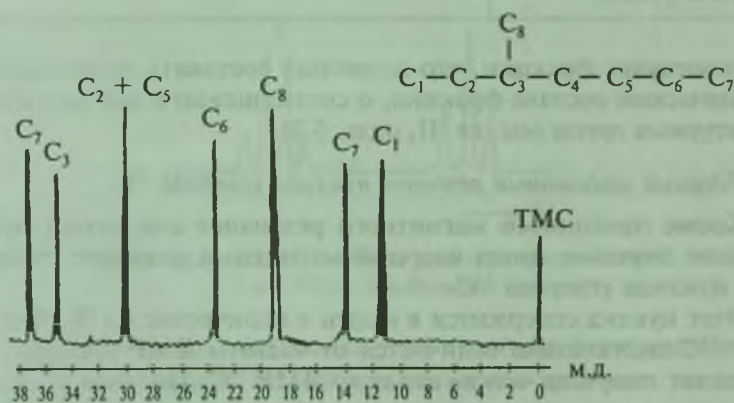
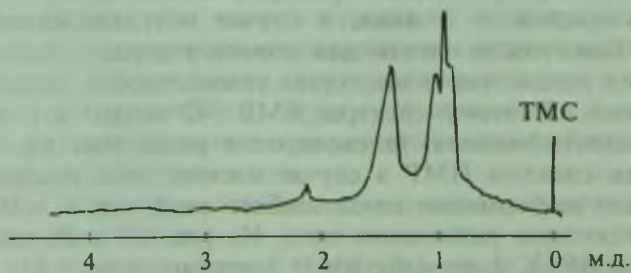
Рис. 37. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С 2-метилбутанаРис. 38. Спектр ЯМР <sup>13</sup>С 3-метилгептана

Рис. 39. Спектр ПМР 3-метилгептана

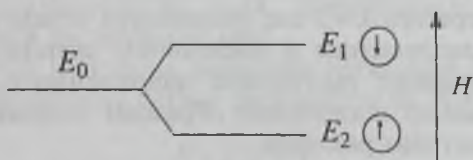
### 2.2.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Этот вид спектроскопии применяется для исследования систем, содержащих неспаренные электроны. В химии нефти — это смолисто-асфальтеновые вещества и комплексные соединения металлов переменной валентности с гетероатомными соединениями нефти (порфирины, смолы, асфальтены).

Явление ЭПР открыто в 1944 г. советским физиком Е. К. Завойским. В чем оно заключается?

Электрон, как и ядро атома, имеет заряд и характеризуется моментом количества движения, обусловленным вращением вокруг своей оси, т. е. спином. Следовательно, электрон представляет собой магнитный диполь, т. е. является крошечным магнитом. В отсутствие внешнего магнитного поля все магнитные моменты электронов располагаются хаотично и имеют одинаковую энергию  $E_0$ . Поэтому суммарный магнитный момент равен нулю.

Если образец вещества, содержащего неспаренные электроны, окажется в постоянном магнитном поле, то ось магнитного диполя электрона может ориентироваться двояко: по направлению силовых линий магнитного поля (нижний уровень энергии) и против направления силовых линий магнитного поля (верхний уровень энергии).



Разность между энергиями этих состояний электрона во внешнем магнитном поле определяется уравнением

$$\Delta E = g\beta H,$$

где  $g$  — константа, равная 2,0023;

$\beta$  — магнетон Бора, равный для свободного электрона  $0,9273 \cdot 10^{-20}$  эрг/эрстед;

$H$  — напряженность магнитного поля.

Отношение числа электронов, находящихся на верхнем уровне энергии  $n_1$ , к числу электронов, находящихся на нижнем

уровне энергии  $n_2$ , определяется законом распределения Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;

$T$  — абсолютная температура, К.

Если на свободный электрон, находящийся на нижнем уровне энергии будет действовать переменное магнитное поле частотой  $\nu$ , силовые линии которого перпендикулярны силовым линиям постоянного магнитного поля, то при условии

$$h\nu = g\beta H,$$

где  $h$  — постоянная Планка, электрон поглощает энергию магнитного поля, равную  $\Delta E$ , и переходит на более высокий уровень энергии, и ось магнитного диполя оказывается направленной против поля. Одновременно с такой же вероятностью будут проходить переходы электронов с верхнего уровня на нижний с выделением энергии. Но так как  $n_2$  больше  $n_1$  и переходы с нижнего уровня на верхний будут преобладать, то в результате будет происходить поглощение образцом энергии переменного магнитного поля, что фиксируется прибором в виде пика.

Для снятия спектра образец помещают в резонатор микроволнового генератора  $\lambda = 3$  см, создающего переменное магнитное поле и находящегося в постоянном внешнем магнитном поле, и увеличивают постепенно напряженность последнего, пока не произойдет поглощение образцом энергии резонатора, т. е. пока не наступит резонанс.

В современных приборах ЭПР записывается не сама кривая поглощения (как в спектрах ЯМР), а ее первая и вторая производные. На рис. 40 представлена кривая поглощения ЭПР, первая и вторая производные от этой кривой.

С помощью спектров ЭПР можно не только обнаружить неспаренные электроны в образце, но и определить их количество, так как оно пропорционально площади под кривой поглощения. С этой целью используют эталонные образцы с известным числом парамагнитных центров в единице массы. Сравнение интенсивности сигналов эталона и исследуемого вещества позволяет определить число парамагнитных центров в последнем.

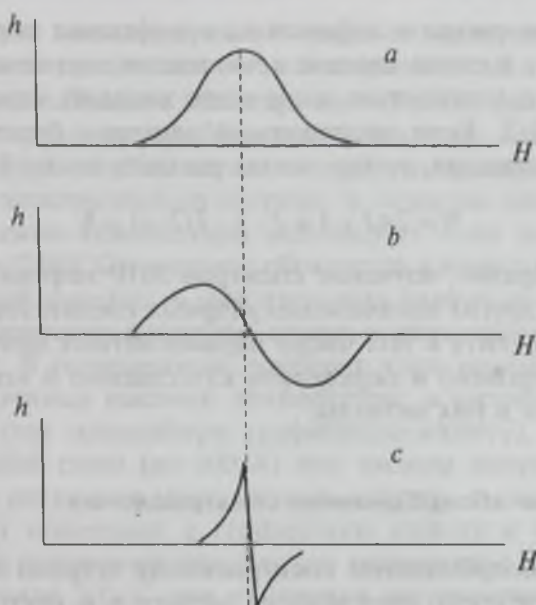


Рис. 40. Сигнал ЭПР: *a* — кривая поглощения; *b* — первая производная от кривой поглощения; *c* — вторая производная от кривой поглощения

Кроме того, с помощью ЭПР можно получить информацию о ядрах, соседних с неспаренным электроном, если спины ядер не равны нулю. Это объясняется тем, что магнитные поля ядер влияют на напряженность поля, действующего на электрон (уменьшают или увеличивают его).

Если вблизи электрона находятся несколько эквивалентных ядер  $n$ , то резонансный сигнал распадается на  $N$  линий:

$$N = 2nJ + 1,$$

где  $J$  — спин ядра.

Например, в случае сигнала метильного радикала (вблизи неспаренного электрона находятся 3 протона со спином  $1/2$ ) число линий будет

$$N = 2 \cdot 3 \cdot 1/2 + 1 = 4.$$

Относительная интенсивность линий при  $n$  эквивалентных протонах совпадает с коэффициентами в бинOME Ньютона  $(a + b)^n$ . Если  $n = 3$  (метил), то соотношение будет равно  $1 : 3 : 3 : 1$ .

Нефтяные смолы и асфальтены и нефтяные порфирины могут содержать в своем составе комплексно связанные металлы с переменной валентностью, чаще всего ванадий, спин ядра которого равен  $7/2$ . Если неспаренный электрон будет находиться вблизи ядра ванадия, то его сигнал расщепится на 8 линий:

$$N = 2nJ + 1 = 2 \cdot 1 \cdot 7/2 + 1 = 8.$$

Таким образом, изучение спектров ЭПР нефтяных смол, асфальтенов и других высокомолекулярных соединений нефти позволяет определить в них число парамагнитных центров (неспаренных электронов) и определить качественно и количественно содержащиеся в них металлы.

### 2.2.5. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия широко применяется для количественного определения металлов в нефтях и нефтепродуктах. Принцип метода заключается в следующем. При пропускании электромагнитного излучения (в ультрафиолетовом диапазоне) через среду, содержащую свободные атомы какого-либо металла, происходит возбуждение атомов и переход их из низкого в более высокое энергетическое состояние; при этом происходит поглощение (абсорбция) определенных лучей, что отражается на спектре в виде линий поглощения.

В качестве источника излучения в атомно-абсорбционной спектроскопии используют специальные лампы с полым катодом. Лампа представляет собой стеклянный или кварцевый баллон, в котором имеется два электрода: катод чашкообразной формы из определенного металла и анод (из любого материала). Лампа заполнена инертным газом с низким давлением. Под напряжением 100—200 В вначале происходит разогрев лампы, а затем тлеющий разряд, под действием которого образуются положительные ионы из инертного газа. Последние, бомбардируя катод, выбивают из него атомы металла, происходит как бы распыление катода. Атомы металла поглощают энергию, возбуждаются, а затем, переходя в исходное состояние, испускают характеристическое излучение, состоящее из нескольких дискретных линий. Так, для никеля в пределах 4 нм наблюдается 4 основных линии, из которых главной является линия при 232 нм.



Излучение этой волны и проходит через атомизированный образец (остальные лучи отсекаются монохроматором).

Чтобы атомизировать исследуемый образец (какое-либо соединение металла), его необходимо подвергнуть действию высокой температуры за счет тепла высокотемпературного пламени или за счет электрического нагрева. В качестве пламенного источника высокой температуры используют чаще всего ацетиленовое пламя ( $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), которое образуется в виде тонкой полосы в специальной горелке, в смесительную камеру которой поступают под давлением ацетилен, воздух и впрыскивается форсункой образец. В современных приборах чаще используют непламенные источники высокой температуры, в частности графитовую трубку (так называемую графитовую кювету), нагреваемую током большой силы (до  $500\text{ A}$ ) при низком напряжении (диаметр трубки несколько миллиметров, а длина — около сантиметра). Образец помещают в графитовую кювету и нагревают по специальной программе: вначале его нагревают в течение минуты примерно до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  для испарения растворителя, затем еще примерно в течение минуты до  $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  для сгорания органических веществ и, наконец, до  $2500\text{—}3000\text{ }^{\circ}\text{C}$  для разложения неорганического соединения на атомы. Программа подбирается опытным путем для каждого металла. В процессе анализа измеряют высоту пика на ленте самописца, появляющегося при температуре в кювете  $2500\text{—}3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

По высоте пика с помощью градуировочного графика определяют содержание металла в образце (в  $\text{мкг/мл}$  или в миллионных долях). Для построения калибровочного графика для данного металла готовят так называемые стандартные растворы. Это ряд растворов какой-нибудь соли этого металла в подходящем растворителе с различной известной концентрацией металла. Каждый раствор анализируют, измеряют высоту соответствующего ему пика и строят калибровочный график в координатах высота пика — содержание металла.

### 2.2.6. Нейтронно-активационный анализ (НАА)

НАА является разновидностью активационного анализа, когда вещество облучают так называемыми тепловыми нейтронами с энергией  $0,025\text{ эВ}$ . Нейтрон захватывается ядром атома, при этом образуется радиоактивный нуклид того же элемента. По

периоду полураспада нуклида можно определить элемент; по интенсивности  $\gamma$ -излучения при распаде нуклида определяют его количество. Пределы обнаружения составляют  $10^{-6}$ — $10^{-14}$  г.

Одним из методов НАА является так называемый относительный метод. При этом пробу облучают одновременно со стандартным образцом, который содержит все определяемые элементы. Так как пробу и стандартный образец облучают в практически одинаковых условиях, этот метод является надежным, обеспечивающим высокую точность.

Количество элемента в пробе ( $m_{\text{проба}}$ ) можно рассчитать, зная массу стандарта ( $m_{\text{стандарт}}$ ) по формуле

$$m_{\text{проба}} = m_{\text{стандарт}} \frac{R_{\text{проба}}}{R_{\text{стандарт}}},$$

где  $R_{\text{проба}}$  и  $R_{\text{стандарт}}$  соответственно скорости счета пробы и стандартного образца.

## Глава II

# УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

---

## § 1. АЛКАНЫ

### 1.1. Содержание в нефтях

Все нефти содержат большее или меньшее количество алканов. Обычно их содержание в нефтях колеблется от 20 до 50 %. В парафинистых нефтях содержание алканов достигает 60 % и более; в нефтях малопарафинистых их содержание может упасть до 1—2 %. Если рассматривать распределение алканов по фракциям нефти, то наблюдается следующая общая для всех нефтей закономерность: содержание алканов падает с увеличением температуры кипения фракции. В парафино-нафтеновых нефтях алканы находятся в низкокипящих фракциях (до 300 °С). В парафинистых нефтях их содержание может быть значительным даже в высококипящих фракциях.

В табл. 8 приводятся данные по содержанию алканов в некоторых грозненских нефтях.

Алканы нефтей подразделяются на алканы с прямой цепью (*n*-алканы) и с разветвленной цепью (изоалканы). Во многих нефтях изоалканы являются слаборазветвленными углеводородами, молекулы которых содержат 1 или 2 метила в главной цепи. В нефтях некоторых типов содержатся заметные количества сильно разветвленных алканов с регулярным расположением метилов в главной цепи. Это изопреноидные углеводороды или изопренаны (см. вводную часть и разд. 1.5). Их количество может достигать 3—4 % на нефть.

Таблица 8. Содержание алканов в нефтяных фракциях, мас. %

$T_{\text{кип}}$ фракции, °С	Нафтно-парафинистая нефть	Парафинистая нефть
60—95	50	62
95—122	43	57
122—150	42	61
150—200	24	57
200—250	11	46
250—300	0	29
300—350	0	32
350—400	0	24

В некоторых нефтях *n*-алканы или изопренаны отсутствуют и содержится очень небольшое количество (4—10 %) сильно разветвленных алканов.

В зависимости от состава и соотношения алканов различного типа Ал. А. Петров предложил химическую классификацию (типизацию) нефтей. В соответствии с этой классификацией нефти подразделяются на 4 группы: А<sup>1</sup>, А<sup>2</sup>, Б<sup>2</sup>, Б<sup>1</sup>. Для определения типа нефти проводят ее хроматографический анализ с применением капиллярных колонок эффективностью 25—30 тыс. т. т. с неполярной неподвижной жидкой фазой в режиме программирования температуры от 110 до 320 °С со скоростью подъема температуры 1 °С/мин. Хроматограммы нефтей разного типа существенно отличаются и могут рассматриваться как «отпечатки пальцев» нефтей. Так, на хроматограмме нефти типа А<sup>1</sup> четко видны пики *n*-алканов и изопренанов (рис. 41).

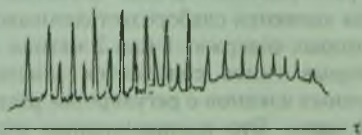


Рис. 41. Хроматограмма нефти типа А<sup>1</sup> (большие пики — *n*-алканы, малые — изопренаны)

Хроматограммы нефти типа  $B^1$  представляют собой лишь кривую нафтенового фона с полным отсутствием пиков (рис. 42). Нефти  $A^2$  и  $B^2$  занимают промежуточное положение. Для дополнительной характеристики нефтей методом масс-спектрометрии исследуется состав фракции 200—430 °С нефти (% содержание алканов, нафтенов и аренов). Эта фракция была выбрана потому, что ее состав наиболее правильно отражает средний состав нефти для различных нефтей, так как эта фракция самая неизменяемая часть нефтей («тело нефти»).

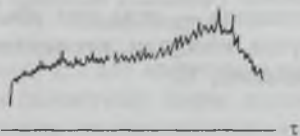


Рис. 42. Хроматограмма нефти типа  $B^1$

**Нефти типа  $A^1$**  являются нефтями парафинового или нафтно-парафинового основания. Содержание алканов в этих нефтях обычно 30—40 мас. %, иногда выше, причем *n*-алканы составляют, как правило, 25—30 мас. % от суммы алканов; отношение *n*-алканы/изопренаны  $\gg 1$  (см. также гл. II, разд. 1.5). К нефтям типа  $A^1$  относятся нефти Татарии (Ромашкино), Западной Сибири, США и Казахстана (Узень). Нефти типа  $A^1$  содержат главным образом слабо разветвленные изоалканы. Так, из 16 изомеров октана в нефти месторождения Понка (США) 49,4 мас. % составляет *n*-октан, 38,6 — метилгептаны, 11 — дизамещенные изомеры и только 1 мас. % — тризамещенные.

**Нефти типа  $A^2$**  — нефти парафино-нафтенового и нафтно-парафинового основания. Содержание алканов обычно 15—25 %, причем *n*-алканы составляют от суммы алканов 12—15 %, т. е. в 2 раза ниже, чем в нефтях  $A^1$ . Отношение *n*-алканы/изопренаны  $< 1$ . К этим нефтям относятся некоторые нефти Азербайджана и Прикаспия.

**Нефти типа  $B^2$**  — главным образом нефти нафтенового основания. Они, как правило, не содержат нормальных алканов, а содержание изоалканов обычно 8—20 %, причем изопренаны составляют часто 16—30 % от суммы изоалканов. К этим нефтям относятся некоторые нефти Грузии и Северного Кавказа.

**Нефти типа  $B^1$** . Это нафтеновые, нафтно-ароматические нефти. В этих нефтях почти нет *n*-алканов и изопренанов, а со-



держание сильно разветвленных изоалканов составляет 8—9 %. Это нефти месторождений Грязевая Сопка, Нафталан (Азербайджан), Русское (Западная Сибирь). Например, в нефти месторождения Грязевая Сопка октаны имеют следующий состав, %: *n*-октан — 7; метилгептаны — 37,7; диметилгексаны — 35; три-метилпентаны — 20, 3 (см. также Приложение).

## 1.2. Физические свойства алканов

Шесть низших алканов — газы при обычных условиях (метан, этан, пропан, бутан, изобутан, неопентан). Температуры кипения этих углеводородов), °С:

Метан .....	-161,6
Этан .....	-88,5
Пропан .....	-42,2
Бутан .....	-0,5
Изобутан .....	-12,2
Неопентан .....	9,45

Начиная с изопентана ( $T_{\text{кип}} = 28^\circ\text{C}$ ) и пентана ( $T_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}$ ), метановые углеводороды — жидкости. Для углеводородов нормального строения увеличение на  $\text{CH}_2$ -группу повышает температуру кипения в среднем на  $30^\circ\text{C}$ ; по мере увеличения молекулярной массы эта величина уменьшается. Если сравнить температуры кипения алканов нормального и изостроения, то разветвленные углеводороды имеют более низкие температуры кипения, чем углеводороды с прямой цепью.

Начиная с  $\text{C}_{16}$ — $\text{C}_{17}$ , алканы с прямой цепью — твердые вещества. Температура плавления, °С:

Гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ .....	18,1
Гептадекан $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ .....	22,0

Температура плавления алканов с прямой цепью повышается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле. При переходе от углеводорода с нечетным числом атомов углерода к углеводороду с четным числом атомов увеличение температур плавления больше, чем при переходе от четного числа атомов углерода к нечетному (рис. 43).

В нефтях содержится несколько больше алканов с нечетным числом атомов углерода, что объясняется образованием этих уг-

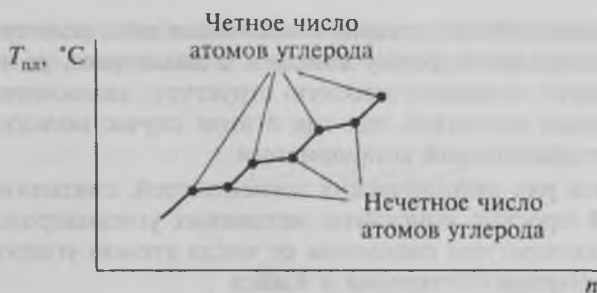
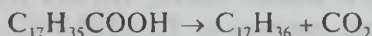
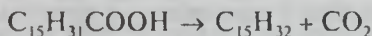


Рис. 43. Температуры плавления *n*-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода

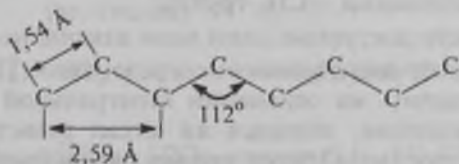
леводородов из жирных кислот животного происхождения путем их декарбоксиляции (животные жиры являются производными жирных кислот с четным числом углеродных атомов):



Температуры плавления изоалканов в большой степени зависят от их строения, причем изоалканы несимметричного строения имеют меньшую температуру плавления, чем соответствующие *n*-алканы. Изоалканы симметричного строения иногда имеют высокую температуру плавления. Температуры плавления некоторых высших алканов, °C:

<i>n</i> -Гексакозан, $\text{C}_{26}$ .....	+57
5-Бутилдокозан, $\text{C}_{26}$ .....	+21
9-Бутилдокозан, $\text{C}_{26}$ .....	+1,3
11-Бутилдокозан, $\text{C}_{26}$ .....	0
<i>n</i> -Октан .....	-56
2,2,3,3-Тетраметилбутан .....	+106,6

Молекулы высших алканов с прямой цепью в кристаллическом состоянии располагаются в пространстве таким образом, что все атомы углерода лежат в одной плоскости:



В расплавленном состоянии некоторая доля молекул принимает в пространстве форму спирали с диаметром, равным 5 Å; часть молекул сохраняет плоскую структуру, являющуюся более энергетически выгодной, так как в этом случае молекулы находятся в заторможенной конформации.

Имеется ряд эмпирических зависимостей, связывающих между собой простые константы метановых углеводородов. Зависимость температуры плавления от числа атомов углерода выражается формулой Паттерсона и Кийса

$$T_{\text{пл}} = 137,8 - \frac{2513}{5,141c - \gamma},$$

где  $c$  — число атомов углерода;

$\gamma$  — коэффициент, равный нулю для углеводорода с четным числом атомов углерода и единице — с нечетным числом.

По этой формуле можно найти, что для углеводорода с числом атомов углерода, равным  $\infty$ ,  $T_{\text{пл}} = 137,8^\circ\text{C}$ .

Показатели преломления и плотности у алканов меньше, чем у других углеводородов; эти константы увеличиваются с увеличением молекулярной массы. Между ними установлена довольно точная эмпирическая зависимость:

$$n_D^{20} = 0,52167\rho_4^{20} + 1,03104.$$

### Спектральные характеристики алканов

В ИК-спектрах для валентных колебаний С—Н характерно поглощение в области 2850—3000  $\text{см}^{-1}$ . Деформационные колебания С—Н-связи находятся в области меньших частот (1350—1470  $\text{см}^{-1}$ ). При 1200 и 1250  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются полосы поглощения, характеризующие колебания скелета *трет*-бутильной группы, а при 1145 и 1170  $\text{см}^{-1}$  колебания скелета изопропильной группы. Для прямых участков углеродного скелета (—СН<sub>2</sub>—) при  $n > 4$  характерна полоса при 720  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная маятниковыми колебаниями —СН<sub>2</sub>-группы.

В УФ-области доступных длин волн алканы не поглощают.

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) позволяют четко определить на основании интегральной кривой резонансного поглощения, является ли алкан разветвленным или нормального строения. Однако полная расшифровка этих спек-

тров является трудной, так как для протонов различного типа в молекулах алканов разница в химических сдвигах невелика.

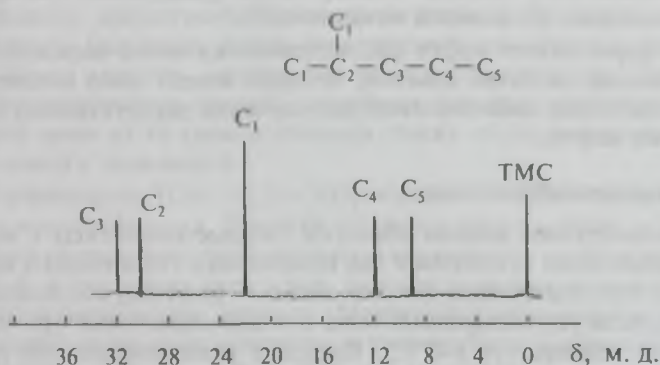
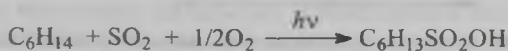
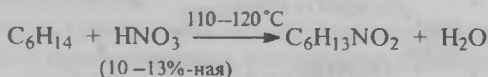


Рис. 44. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр 2-метилпентана

Ядерная магнитная спектроскопия нуклида  $^{13}\text{C}$  (ЯМР  $^{13}\text{C}$ ) дает возможность четко определить строение алканов, например 2-метилпентана (рис. 44).

### 1.3. Химические свойства алканов

Алканы, будучи насыщенными, способны только к реакциям замещения. Однако их реакционная способность мала, особенно в ионных реакциях. При обычных условиях эти углеводороды не реагируют с такими электрофильными реагентами, как серная и азотная кислоты. Более активны они в реакциях радикального замещения (хлорирование, нитрование по Коновалову, сульфохлорирование, сульфоокисление):



Работами Г. Ола и сотрудников показано, что в присутствии очень сильных кислот ( $\text{HOSO}_2\text{F}$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HSbF}_6$  и др., называемых сверхкислотами) алканы подвергаются различным реакциям, протекающим по ионным механизмам.

В курсе химии нефти рассматриваются лишь определенные химические свойства алканов, которые имеют либо аналитическое значение, либо значение для изучения деструктивной переработки нефти.

### Комплексообразование

Газообразные алканы образуют твердые комплексы с водой. Эти комплексы относятся к так называемым соединениям включения, или клатратным (от лат. *clathri* — решетка) соединениям. Комплексы углеводородных газов с водой образуются при пониженной температуре ( $\sim 0^\circ\text{C}$ ). Иногда в газопроводах они могут быть причиной закупорки. В присутствии молекул газа вода («хозяин») кристаллизуется с образованием клеток, в которых заключены молекулы алкана («гостя»). Термин «гость» и «хозяин» приняты в химии клатратных соединений. Образование клатратов газообразных алканов с водой лежит в основе обессоливания морской воды. Так, пропан при давлении 0,4 МПа и температуре  $2^\circ\text{C}$  образует в морской воде кристаллическое соединение с водой  $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ .

Алканы нормального строения, начиная с *n*-гептана, образуют при комнатной температуре соединения включения с мочевиной  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ . В этих соединениях молекулы мочевины («хозяина») соединяются между собой с помощью водородных связей и образуют спиралевидные гексагональные каналы, в которых находятся молекулы алкана («гостя») (рис. 45). Шаг этой спирали 3,7 Å, а диаметр гексагонального канала 4,9 Å.

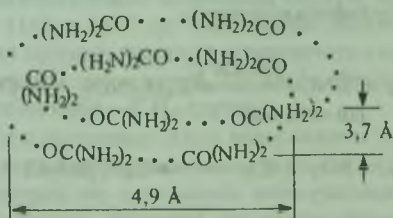


Рис. 45. Спиралевидные гексагональные каналы комплекса



Диаметр эффективного поперечного сечения молекулы алкана нормального строения 3,8—4,2 Å. Поэтому молекулы нормальных алканов умещаются в этом канале в отличие от молекул изоалканов, эффективный диаметр молекул которых значительно больше. Благодаря этому, комплексообразованием с мочевиной можно отделить нормальные алканы от изоалканов. Однако слаборазветвленные алканы, молекулы которых имеют участок прямой цепи из 10 атомов углерода, также образуют устойчивые комплексы с мочевиной.

Тиомочевина  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$  образует соединения включения с изопарафинами. Диаметр гексагонального канала, образованного молекулами тиомочевины в соединении включения, равен 7 Å; в этот канал могут быть легко включены молекулы даже сильноразветвленных алканов. Молекулы углеводородов в соединениях включения мочевины и тиомочевины удерживаются с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Возможно также наличие слабых водородных связей.

### Изомеризация алканов

Алканы подвергаются изомеризации в присутствии кислотных катализаторов. Легко изомеризуются алканы, содержащие третичный углеродный атом, труднее — изоалканы с четвертичным атомом углерода. Углеводороды с прямой цепью занимают промежуточное положение. Например, для гексанов скорость изомеризации падает в ряду: 2-метилпентан > *n*-гексан > 2,2-диметилбутан.

С повышением температуры относительная устойчивость разветвленных алканов падает по сравнению с *n*-алканами. Этим и объясняется их малое содержание в нефтях.

С высокой скоростью протекает изомеризация алканов в присутствии бромида алюминия. Этот катализатор растворим в углеводородах, и поэтому реакция в его присутствии проходит в гомогенных условиях.

*n*-Гептан в присутствии нескольких процентов  $\text{AlBr}_3$ , в течение 10—20 ч при комнатной температуре превращается в сложную смесь всех своих изомеров. Эта смесь может быть разделена с помощью препаративной газо-жидкостной хроматографии, и изомеры гептана могут быть выделены в чистом виде. Это очень важно для получения модельных углеводородов для газо-жидкостной хроматографии, так как синтез индивидуальных изоалка-

нов обычными методами (например, по реакции Вюрца) требует значительно большего времени.

Реакция изомеризации индивидуальных алканов в промышленности имеет ограниченное применение. Это в основном реакции изомеризации *n*-бутана в изобутан и *n*-пентана в изопентан.

Чаще проводят изомеризацию фракций прямой перегонки нефти с целью получения высокооктановых компонентов бензина.

Реакция изомеризации играет большую роль в современных процессах каталитической переработки нефти — риформинге, гидрокрекинге, каталитическом крекинге.

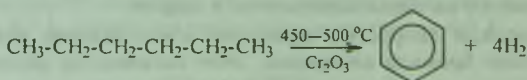
### *Термическое разложение алканов*

Под действием тепла при повышенных температурах алканы разлагаются. При этом проходят две основные реакции: дегидрирование и расщепление по связи C—C. С повышением молекулярной массы алканов реакция с расщеплением связи C—C начинает преобладать. Газообразные алканы заметно расщепляются при 800—900 °С, высшие углеводороды — при 500—600 °С. При этом из молекулы алкана образуется алкан и α-алкен меньшей молекулярной массы:

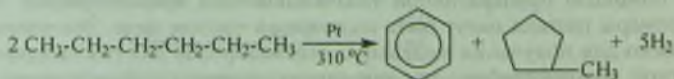


### *Дегидроциклизация алканов*

Алканы с числом атомов углерода 6 и более превращаются в ароматические углеводороды в присутствии оксидов некоторых металлов:



В процессе этой реакции происходит дегидрирование алкана с последующей циклизацией продуктов дегидрирования. В присутствии платинового катализатора наряду с ароматическими углеводородами в этой реакции образуются также циклопентаны:



## 1.4. Газообразные алканы

Газообразные алканы составляют основную часть природных и попутных газов, газов газоконденсатных месторождений, а также газов переработки нефти.

Природные газы — это такие газы, которые образуют в земной коре самостоятельные залежи. Природные газы состоят в основном из метана (90—99 об. %) и содержат не более 100 г/м<sup>3</sup> паров бензина. Такие газы называются «сухими».

Попутными называются газы, которые сопутствуют нефти и выделяются при ее добыче. Они содержат кроме метана (30—70 %) значительные количества газообразных алканов и паров бензина в количестве более 100 г/м<sup>3</sup>.

Газы газоконденсатных месторождений состоят в основном из метана и содержат также более 100 г/м<sup>3</sup> паров жидких углеводородов, т. е., как и попутные газы, являются «жирными».

О составе газов нефтепереработки см. табл. 12.

Кроме углеводородов газообразные алканы могут содержать:

1. Сероводород — обычно до 3 %. Содержится сероводород как в газах, сопровождающих сернистые нефти, так и в природных газах. Например, газ оренбургского месторождения содержит 1,3—4,5 %, природный газ месторождения Ляк во Франции — 15 %, газ астраханского месторождения — 16—20 % сероводорода.

2. Углекислый газ — обычно от 0,1 до 7 %, иногда до 40 % и более.

3. Азот — до 30 %, аргон и гелий (содержание которого в некоторых американских газах достигает 7 %). В российских газах содержание гелия может составлять до 0,02—0,05 об. %. В табл. 9 приведен состав некоторых природных и попутных газов (об. %).

### *Методы анализа углеводородных газов*

Перед тем как провести полный анализ природного, попутного газа или какого-нибудь газа нефтепереработки, содержащего непредельные углеводороды, проводят предварительный анализ, т. е. определяют основные компоненты газа, наличие и количество неорганических составных частей (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), непредельных углеводородов и алканов. Это позволяет определить, к какой категории относится данный газ, и выбрать метод его полного анализа.

Таблица 9. Химический состав некоторых природных и попутных газов, об. %

Месторождение	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	Примечание
Ставрополь	98,8	0,3	0,2	0,1	—	0,2	—	0,4	Природный
Ляк (Франция)	69,1	2,8	0,8	0,6	0,9	9,7	15,3	—	Природный
Ромашкино	40,0	19,5	18,0	7,5	4,9	0,1	—	10	Попутный
Волгоград	96,3	1,2	0,5	0,1	—	0,1	—	1,8	Попутный
Уренгой (Тюменская обл.)	98,5	0,1	—	—	—	0,21	—	1,1	«Сухой» природный
Оренбург	81,5	3,1—5,4	1—2,1	0,47—2,8	0,4—2,8	1,0—3,2	1,9—4,5	2,4—7,4	«Сухой» природный
Астрахань	47—54	2,0—5,5	0,9—1,7	0,4—0,9	0,3—1,6	18—21	20—26	~2,0	Газоконденсатное месторождение

Для предварительного анализа удобны приборы, основанные на абсорбции, т. е. на поглощении основных частей газа различными химическими поглотителями. Примером таких аппаратов может служить аппарат ВТИ-2<sup>1</sup>.

Чтобы определить химический состав какого-либо газа на аппаратах такого типа, образец газа определенного объема последовательно пропускают через абсорберы, содержащие различные химические поглотители, и измеряют объем газа после поглощения в каждом абсорбере. Изменение объема газа позволяет вычислить процентный состав (об. %) каждого компонента.

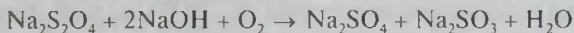
Для определения  $\text{CO}_2$  в качестве поглотителя используют водный раствор гидроксида калия или натрия:



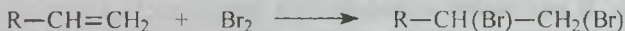
для определения кислорода — либо щелочной раствор пирогаллола (1,2,3-триоксибензола):



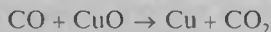
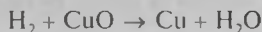
либо раствор гидросульфита натрия:



Для определения содержания олефинов газ пропускают через раствор брома в воде (бромную воду), поэтому олефины реагируют с бромом, превращаясь в дибромиды:



Содержание водорода, оксида углерода и суммы алканов в газе определяют путем их полного окисления. Вначале определяют водород и оксид углерода, пропуская газ через трубку, наполненную оксидом меди  $\text{CuO}$ , нагретым до  $280^\circ\text{C}$ . Происходит окисление:

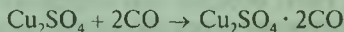


Водород окисляется в воду, пары которой конденсируются. При окислении оксида углерода образуется такой же объем углекислого газа. Поэтому уменьшение объема газа происходит толь-

<sup>1</sup> ВТИ — Всесоюзный теплотехнический институт.



ко за счет окисления водорода, что позволяет определить его содержание. После поглощения углекислого газа раствором щелочи рассчитывают процентное содержание CO. Для определения CO можно использовать также его поглощение суспензией  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  и  $\beta$ -нафтола в концентрированной серной кислоте:



Алканы определяют, пропуская газ через слой оксида меди при 850–950 °С. Происходит их полное окисление, например:



Углекислый газ, образующийся при этом, поглощают раствором щелочи. По разности объемов газа определяют содержание алканов. Если в газе содержится азот, то он остается в остатке после анализа всех остальных компонентов.

Наиболее быстрым и универсальным методом полного анализа газов является метод газовой хроматографии. Анализ проводят на газовых хроматографах. В качестве неподвижной фазы используют твердые адсорбенты, иногда модифицированные добавлением небольшого количества (5–10 %) жидкой фазы (вазелиновое масло). Вазелиновое масло закрывает наиболее активные участки поверхности адсорбента, в результате чего активность различных участков поверхности выравнивается. Это способствует образованию симметричных пиков на хроматограмме. В результате модификации поверхность адсорбента покрывается тонким слоем масла, через который проявляются силы адсорбции. Поэтому, хотя вазелиновое масло является неполярным веществом, в случае полярных адсорбентов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) такая фаза является селективной, и она сильнее удерживает ненасыщенные углеводороды. Если газы содержат неорганические компоненты, то необходимо применение молекулярных сит, так как обычные сорбенты плохо разделяют неорганические газы.

Для выбора методики полного хроматографического анализа газа необходимы данные предварительного анализа. Рассмотрим один из вариантов хроматографического анализа газа. Предположим, что при предварительном анализе какого-либо газа установлено, что он состоит из водорода, кислорода, азота, оксида углерода, алканов и олефинов. Если ввести пробу этого газа в хроматограф с насадочной колонкой, заполненной адсорбентом,

модифицированным вазелиновым маслом, с применением в качестве газа-носителя водорода и проводить анализ при комнатной температуре, то хроматограмма будет иметь вид, изображенный на рис. 46.

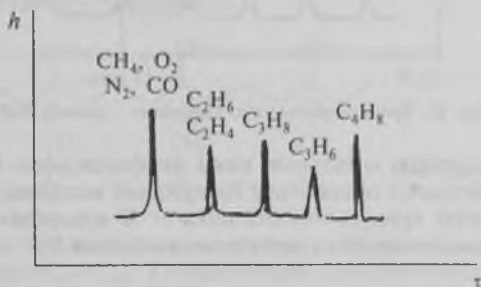


Рис. 46. Хроматограмма газа. Адсорбент —  $\text{SiO}_2$

По хроматограмме<sup>1</sup> подсчитывают процентное содержание каждого углеводорода, содержание суммы  $\text{C}_2$  и суммы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ . Из хроматограммы видно, что с помощью обычного адсорбента не удастся разделить  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ , а также смесь этана и этилена. Для их разделения газ анализируют с применением цеолита  $\text{NaX}$  и водорода в качестве газа-носителя (аргон и гелий не используются, так как они имеют теплопроводности, близкие к теплопроводности оксида углерода). Получают хроматограмму, изображенную на рис. 47.

На основании этой хроматограммы и предыдущей можно подсчитать процентное содержание  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Хотя применение молекулярного сита позволяет разделить неуглеводородные компоненты, а также метан, этан и этилен, полностью анализ газа на этом адсорбенте провести нельзя, поскольку он прочно удерживает алкены. Содержание водорода определяют, применяя цеолит  $\text{NaX}$  и аргон в качестве газа-носителя (гелий применять нельзя, так как его теплопроводность близка к теплопроводности водорода). Получают хроматограмму

<sup>1</sup> Если исследуемый газ содержит  $\text{CO}_2$ , то его пик будет совпадать с пиком  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$ . Для отделения  $\text{CO}_2$  от смеси  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$  в качестве неподвижной фазы используют эфир триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты, нанесенной в количестве 15 % на носитель сферохром-1. (Страшила Л. А. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. С. 69).

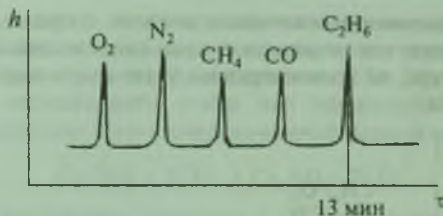


Рис. 47. Хроматограмма газа. Адсорбент — цеолит NaX

с пиком водорода, остальные пики не фиксируют. По высоте пика подсчитывают процентное содержание водорода, применяя калибровочную кривую «высота пика — % водорода», полученную в результате анализа искусственных смесей.

### 1.5. Жидкие алканы нефтей

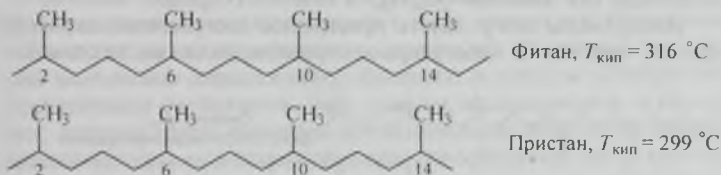
Жидкие алканы содержатся в бензиновых и керосиновых фракциях нефтей. Подробно исследованы алканы лишь бензинов, выкипающих до 150—180 °С (сюда относятся углеводороды состава C<sub>5</sub>—C<sub>10</sub>). Фракции, выкипающие выше, исследованы хуже. Это объясняется тем, что с повышением температуры кипения резко возрастает число изомеров. Так, у октана их 18, у нонана — 35. Число изомеров примерно удваивается при переходе от одного гомолога к следующему. У додекана C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> (T<sub>кип</sub> 212,2 °С) уже 335 изомеров.

В нефтях найдены все изомеры пентана, гексана, гептана. Из 18 изомерных октанов выделено 17; из 35 изомерных нонанов в нефтях найдено 34 изомера. В нефтях найдены и выделены все алканы нормального строения, вплоть до C<sub>28</sub>H<sub>58</sub> (гексатриаконтан).

На XV Мировом конгрессе по биомаркерам сообщалось о выделении из нефти алканов состава C<sub>40</sub>—C<sub>100</sub>. В 60-х гг. в средних фракциях американских и некоторых советских нефтей были идентифицированы разветвленные алканы изопреноидного типа<sup>1</sup>, называемые изопренанами, в молекулах которых метильные группы находятся в главной цепи в положениях 2, 6, 10, 14, т. е. молекулы изопренанов состоят из соединенных между

<sup>1</sup> Dean R, Whitehead E. // Tetrahed. Lett. 1961. V. 21. P. 768; М. И. Красавченко и др. // Нефтехимия. 1969. Т. 9. С. 651.

собой углеводородных фрагментов, имеющих такое же строение углеродного скелета, как и молекула изопрена. Наиболее распространенными в нефтях углеводородами этого типа являются фитан ( $C_{20}H_{42}$ ) 2,6,10,14-тетраметилгексадекан и пристан ( $C_{19}H_{40}$ ) 2,6,10,14-тетраметилпентадекан:



Всего в нефтях обнаружено более 20 углеводородов этого типа состава ( $C_9-C_{25}$ ). Концентрация изопреноидных алканов в нефтях типа А достигает 3—4 % (иногда и выше). Нефти типа Б обычно не содержат этих углеводородов либо содержат их в очень небольшом количестве.

Предполагается, что источником образования изопреноанов в нефтях является неопределенный алифатический спирт фитол, который входит в состав хлорофилла растений. Предполагаемая схема образования фитана и пристана из фитола приведена на рис. 48.

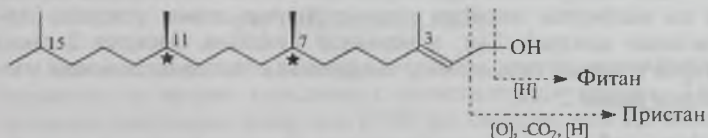
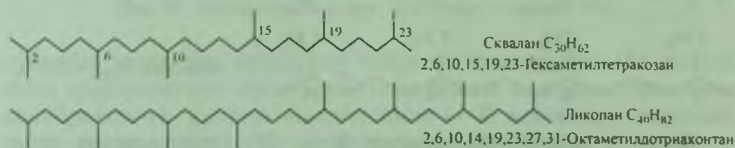


Рис. 48. Предполагаемая схема образования фитана и пристана из фитола. В формуле фитола звездочками обозначены асимметрические атомы углерода (хиральные центры) под № 7 и 11. Клинья обозначены метильные группы, направленные от страницы в сторону читателя

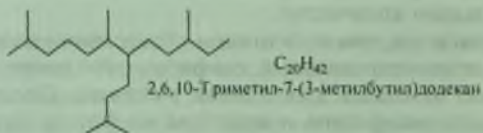
В процессе превращения фитола в земной коре в результате отщепления гидроксильной группы (дегидратации) и насыщения водородом кратной связи (перераспределение водорода) образовался фитан; отщепление одного атома углерода и гидроксильной группы (вследствие окисления) с последующим насыщением остатка молекулы водородом приводило к образованию пристана. Изопреноидные углеводороды с числом атомов углерода

менее 19 также, по-видимому, образовались в результате деструкции фитола. Что же касается углеводородов этого типа с числом углеродных атомов более 20 (например, таких как ликопан  $C_{40}H_{82}$ , сквалан  $C_{30}H_{62}$  и продукты их распада), то они могли образоваться из других веществ природного происхождения, таких, например, как ликопин ( $C_{40}H_{56}$ ) и сквален ( $C_{30}H_{50}$ ).

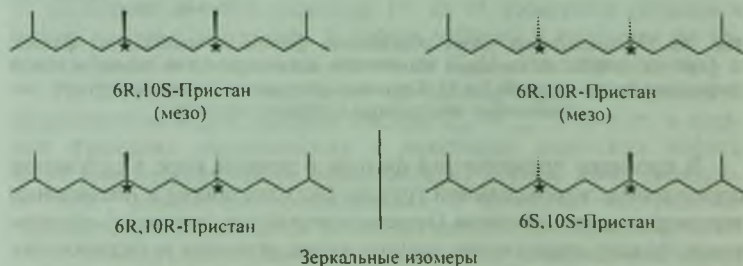
Изопренаны могут иметь правильное (регулярное) строение (фитан, пристан) и нерегулярное строение (сквалан, ликопан):



Недавно в нефтях обнаружены так называемые Т-образные изопренаны



Для изопренанов характерна оптическая активность, так как в их молекулах имеются асимметричные атомы углерода (хиральные центры). Так, в молекуле пристана имеются 2 таких атома углерода (обозначены звездочкой). Число оптических изомеров равно  $2^2 = 4$ .



Интересно отметить, что в составе хлорофилла фитол имеет только конфигурацию 7R, 11R (см. рис. 48). В процессе превра-



шения фитола в природных условиях образуется равновесная смесь оптических изомеров пристана ( $6R,10S : 6S,10S : 6R,10R = 2 : 1 : 1$ ).

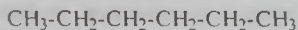
### Жидкие алканы как компоненты топлив

Жидкие алканы входят в состав топлив для карбюраторных (бензины авиационный, автомобильный), дизельных (дизельные топлива, газойли) и реактивных двигателей. В каждом топливе они выполняют определенную функцию и должны обладать определенными свойствами. Так, алканы, содержащиеся в бензинах, должны иметь высокую детонационную стойкость; алканы дизельных топлив должны обладать способностью легко воспламеняться, алканы реактивных топлив наряду со способностью к легкому воспламенению должны обладать низкими температурами кристаллизации. Рассмотрим, чем обусловлены эти требования.

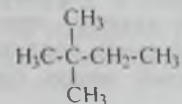
В карбюраторных двигателях зажигание рабочей смеси (или паров бензина с воздухом) происходит с помощью искры, которая возникает в момент достижения определенной степени сжатия рабочей смеси (давление 1,0—1,2 МПа, температура может достигать 300—400 °С). В соответствии с теорией А. Н. Баха, в этих условиях происходит окисление углеводородов с образованием гидропероксидов еще до того, как искра воспламеняет рабочую смесь:



Легко подвергаются такому окислению алканы нормального строения, и трудно окисляются разветвленные алканы. Так, *n*-гексан окисляется более чем в 100 раз быстрее, чем 2,2-диметилбутан<sup>1</sup>, что объясняется особенностями строения этих углеводородов. Сопоставим формулы *n*-гексана и 2,2-диметилбутана (неогексана):



*n*-Гексан



2,2-Диметилбутан  
(неогексан)

<sup>1</sup> Паушкин Я. М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. Ч. I. М.: Химия, 1973. С. 217.

Молекула *n*-гексана содержит 4 метиленовые группы, атомы водорода которых более подвижны, чем атомы водорода метильных групп.

Молекула неогексана содержит только одну группу  $\text{CH}_2$ , которая экранирована трудноокисляющимися метильными группами, что снижает вероятность окисления атомов водорода метиленовой группы. Кроме того, если отрыв атома водорода от экранированной группы  $\text{CH}_2$  и происходит, то реакционная способность образующегося радикала понижена. Поэтому, если в бензине имеется повышенное содержание *n*-алканов, концентрация гидропероксидов в рабочей смеси может быть значительной, и они могут подвергаться взрывному разложению еще до возникновения искры<sup>1</sup>. После ввода искры и воспламенения топлива образование и разложение гидропероксидов может продолжаться перед фронтом пламени, поэтому горение топлива будет неравномерным и может завершиться мгновенным воспламенением рабочей смеси (детонацией). Если скорость нормального бездетонационного горения 20–30 м/с, то скорость детонационного горения 1,5–2 км/с. Удар такой взрывной волны вызывает стук в двигателе и приводит к быстрому его износу.

Детонационная стойкость углеводородов характеризуется октановым числом (ОЧ). Алканы нормального строения обладают низким ОЧ, разветвленные алканы имеют высокое ОЧ, поэтому их присутствие желательно в карбюраторных топливах. За эталон хорошего карбюраторного топлива принят изооктан (ОЧ 100), для *n*-гептана оно принято равным 0. Октановые числа некоторых изоалканов:

Изооктан (2,2,4-триметилпентан) . . . . . 100

Триптан (2,2,3-триметилбутан) . . . . . 106

Неогексан (2,2-диметилбутан) . . . . . 92

Если в карбюраторном двигателе воспламенение горючей смеси является принудительным, то в дизельном двигателе горючая смесь топлива и воздуха самовоспламеняется: в сжатый нагретый воздух (давление 4 МПа, температура 550–600 °С)

<sup>1</sup> Пероксидная теория А. Н. Баха хорошо описывает процесс жидкофазного (низкотемпературного) окисления углеводородов. В случае парофазного (высокотемпературного) окисления предложен иной механизм процесса (см. Магарил Е. Р., Корзун Н. В. и др. // Нефть и газ. 2001. № 5. С. 7).

впрыскивается топливо. Чем легче самовоспламеняется топливо, тем легче запуск двигателя и равномернее нарастание давления при его сгорании.

Наиболее желательными компонентами дизельных топлив являются алканы с прямой цепью, так как они легче воспламеняются. За эталон хорошего дизельного топлива принят *n*-цетан  $C_{16}H_{34}$ , цетановое число (ЦЧ) которого принято равным 100. Меньшим ЦЧ обладают изоалканы и нафтены, еще меньшим — ароматические углеводороды, для  $\alpha$ -метилнафталина оно принято равным 0.

В реактивных топливах алканы с прямой цепью должны отсутствовать, так как их кристаллизация при пониженных температурах может явиться причиной закупорки топливных фильтров двигателя. Слаборазветвленные алканы — желательные компоненты этих топлив.

## 1.6. Твердые алканы нефтей

Твердые алканы находятся во фракциях нефти, кипящих выше  $300^\circ\text{C}$ . Так, гептадекан имеет температуру кипения  $303^\circ\text{C}$  и температуру плавления  $21^\circ\text{C}$ . Твердые алканы присутствуют во всех нефтях; в парафинистых нефтях их содержание может быть равно 7—20 % и более. В нефти полуострова Мангышлак содержание твердых алканов достигает 26—30 %. В высших фракциях парафинистых нефтей содержание твердых алканов может достигать 45—55 %. Эти углеводороды выделяют из высших фракций нефтей кристаллизацией в присутствии растворителей (депарафинизация). После очистки гача — сырого продукта депарафинизации — получают парафин — твердое белое полупрозрачное вещество с температурой плавления  $40\text{--}60^\circ\text{C}$  и плотностью  $0,86\text{--}0,94\text{ г/см}^3$ . Средняя молекулярная масса парафина — 500, что соответствует углеводородам с 30—40 атомами углерода в цепи. В расплавленном состоянии плотность парафина равна  $0,77\text{--}0,79$ . При застывании парафин уменьшает свой объем на 15—17 %.

Парафин представляет собой сложную смесь алканов нормального строения и твердых изоалканов (до 20 %) с примесью нафтенных с длинными боковыми цепями. Твердые алканы входят также в состав церезина — твердого воскообразного вещества с температурой плавления  $60\text{--}85^\circ\text{C}$  и молекулярной

массой до 700, что соответствует углеводородам, содержащим 40—50 атомов углерода в цепи. Церезины обладают мелкокристаллической структурой. Они состоят в основном из слабоветвленных изоалканов, но содержат также алканы нормального строения, нафтены и даже ароматические углеводороды с боковыми алкильными цепями. Церезин получают депарафинизацией остаточных рафинатов (после деасфальтизации гудрона). Церезин можно получить также из горючего минерала озокерита. Озокерит — твердая пористая порода, пропитанная смесью твердых углеводородов и смол. Органическая часть озокерита отделяется от минеральной плавлением и после отгонки легких фракций и удаления смол адсорбционной очисткой превращается в церезин. В отличие от парафина, который химически инертен, церезин легко реагирует с серной, азотной и хлорсульфоновой кислотами. Парафин и церезин находят применение в бумажной, спичечной, электротехнической, парфюмерной промышленности. Они применяются также при производстве консистентных смазок и являются ценным сырьем для химической переработки.

## 1.7. Анализ алканов нефтяных фракций

### *Количественное определение алканов*

В бензиновых фракциях содержание алканов чаще всего определяют методом анилиновых точек. Анилиновая точка (АТ) — это температура взаимного растворения равных объемов анилина и фракции. Определяют АТ фракции, затем из фракции удаляют ароматические углеводороды (сульфированием или методом жидкостно-адсорбционной хроматографии) и определяют АТ деароматизированной фракции. На основании этих двух анилиновых точек рассчитывают процентное содержание ароматических углеводородов и нафтенев. По разности определяют содержание алканов (сумма *n*-алканов и изоалканов).

Раздельное определение *n*-алканов и изоалканов основано на избирательной адсорбции *n*-алканов цеолитом СаА (5А). В поры цеолита (5А) проникают только *n*-алканы. Анализ проводят, пропуская пары фракции в токе водорода через слой цеолита при температуре на 15—20 °С выше температуры кипения фрак-

ции. Зная увеличение массы цеолита и величину навески, рассчитывают содержание *n*-алканов<sup>1</sup>.

В керосино-газойлевых фракциях точное определение суммарного содержания алканов (*n*-алканов и изоалканов) представляет собой трудную задачу, не решенную до настоящего времени. Определение содержания нормальных алканов в этих фракциях основано на их комплексообразовании с карбамидом. Количество карбамида (в молях на моль смеси алканов фракции), необходимое для образования комплекса, рассчитывают по формуле

$$m = 0,683n + 1,51,$$

где *n* — число атомов углерода, соответствующее средней молекулярной массе алканов фракции.

Нафтено-парафиновую часть фракции перемешивают при комнатной температуре с раствором карбамида в метаноле (например, 170 г нафтено-парафиновой части, 100 г карбамида, 70 г метанола) в течение 30—60 мин. Комплекс фильтруют на вакуум-фильтре, промывают пентаном, изопентаном или петролейным эфиром.

При обработке комплекса горячей водой происходит его разложение, карбамид растворяется в воде и выделяются нормальные алканы, которые экстрагируют эфиром и после выслушивания раствора и отгонки эфира получают в чистом виде. Зная их массу и массу взятой для анализа фракции, определяют процентное содержание *n*-алканов.

Во фракциях выше 300 °С и в сырой нефти содержание *n*-алканов можно определить, выделяя их методом низкотемпературной кристаллизации при (–20)—(–50) °С с применением специальных растворителей (ацетона, метилэтилкетона, бензола, толуола и др.). Так, количественное определение твердых алканов (парафин) в нефтях основано на их кристаллизации из обессоленной нефти в десятикратном избытке растворителя — смеси ацетона и бензола в соотношении 1 : 2 (метод ГрозНИИ).

#### *Выделение алканов*

Выделение *n*-алканов из бензиновых и средних фракций может быть осуществлено с помощью цеолита СаА (5А), который,

<sup>1</sup> Квитковский Л. Н., Грушецкая Е. В. // Химия и технология топлив и масел. 1962. № 3. С. 61.



как уже отмечалось, избирательно поглощает *n*-алканы. Адсорбцию можно проводить как в паровой, так и в жидкой фазах при атмосферном или слегка повышенном давлении. Адсорбция в паровой фазе протекает со значительно большей скоростью, чем в жидкой, причем, чем выше температура, тем выше скорость адсорбции. Цеолит, используемый для выделения *n*-алканов, должен быть предварительно обработан щелочью для подавления каталитически активных центров. Без такой обработки в процессе разделения возможны химические превращения *n*-алканов (в частности, изомеризация), особенно при парафазном разделении, когда температура может достигать 370 °С. Десорбцию проводят, нагревая цеолит в вакууме либо пропуская пары легких алканов состава C<sub>5</sub>—C<sub>7</sub>.

Выделение *n*-алканов из масляных фракций с применением цеолита СаА также возможно при температуре 270—300 °С. Масляная фракция должна быть предварительно очищена от смолистых веществ и ароматических углеводородов, так как последние могут блокировать поры цеолита. Выделение *n*-алканов из средних и масляных фракций проводят также методом комплексообразования с карбамидом. Из масляных фракций и нефтей твердые *n*-алканы выделяют также методом низкотемпературной кристаллизации в присутствии растворителей.

Выделение изоалканов в чистом виде представляет собой сложную задачу. Из фракций можно последовательно удалить ароматические углеводороды, *n*-алканы, шестичленные нафтены (дегидрирование и превращение их в ароматические углеводороды). Остается трудноразделимая смесь из циклопентановых углеводородов и изоалканов. Разделение этой смеси можно провести с помощью активированного угля<sup>1</sup> или цеолита 13X в паровой фазе<sup>2</sup>. Последний метод применим для углеводородов состава до C<sub>10</sub>.

### *Идентификация алканов*

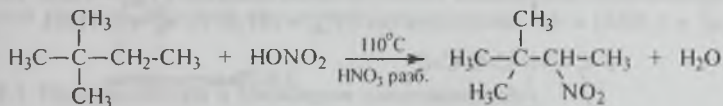
Алканы нормального строения и изопренаны фракций нефти могут быть идентифицированы с помощью газовой хроматографии. Каждый пик, соответствующий *n*-алкану или изопарафину, может быть идентифицирован с помощью эталонных углеводо-

<sup>1</sup> Розенберг Л. М., Ушакова И. Б., Генех И. С., Санин П. И. // Нефтехимия. 1966. № 6. С. 659.

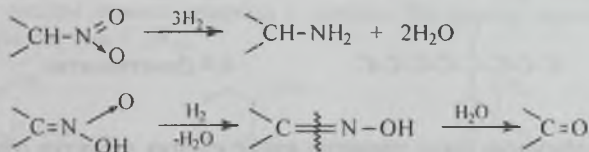
<sup>2</sup> Brunnook J. V., Luke L. A. // Analit. Chem. 1998. V. 40. P. 2158.

родов методом «меток». Изоалканы, выделенные из нефти в чистом виде, могут быть идентифицированы физико-химическими и химическими методами анализа. Классические примеры химической идентификации можно найти в работах В. В. Марковникова по исследованию кавказских нефтей<sup>1</sup>. Так, из фракции 49—51 °С бакинской нефти Марковников выделил химическим путем алкан общей формулы C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, константы которого были близки к константам 2,2-диметилбутана (T<sub>кип</sub> = 49,7 °С). Этот углеводород был идентифицирован следующим образом.

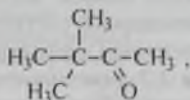
Вначале было проведено нитрование углеводорода (по методу Коновалова):



Затем было проведено восстановление. При восстановлении нитросоединений жирного ряда (вторичных и первичных) наряду с аминами часто получают альдегиды и кетоны. Причина этого заключается в следующем:



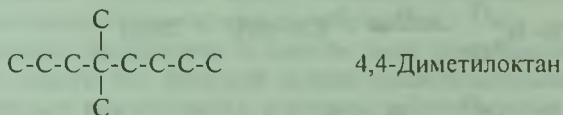
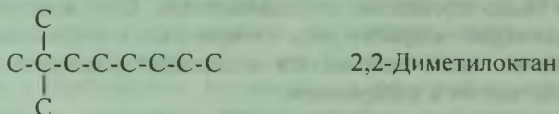
При восстановлении нитросоединения Марковников получил pinaconiin:



идентификация которого (получение семикарбазона) позволила установить, что исследуемый углеводород является 2,2-диметилбутаном. В настоящее время для идентификации углеводородов нефти широко используются физико-химические методы иссле-

<sup>1</sup> Марковников В. В. Избранные труды / под ред. А. Ф. Платэ и Г. В. Быкова. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 417.

дования. Ниже приводится пример физико-химической идентификации изоалкана, выделенного из американской нефти<sup>1</sup>. Этот углеводород содержался во фракции нефти, имевшей температуру кипения около 156 °С, его показатель преломления  $n_D^{25} = 1,4077$  был близок к показателю преломления 2,4-диметилоктана. Масс-спектральным анализом была установлена молекулярная масса этого углеводорода (по массе молекулярного иона), соответствующая углеводороду состава  $C_{10}H_{22}$ . По данным ПМР-спектра углеводород содержал 4 метильные группы. Кроме 2,4-диметилоктана ( $T_{\text{кип}} = 155,9$  °С,  $n_D^{25} = 1,4069$ ), полученным данным соответствовали также 2,2-диметилоктан ( $T_{\text{кип}} = 156,9$  °С,  $n_D^{25} = 1,4060$ ) и 4,4-диметилоктан ( $T_{\text{кип}} = 157,5$  °С,  $n_D^{25} = 1,4122$ ).



Необходимо было доказать, какая из этих структур соответствует структуре выделенного углеводорода.

ИК-Спектр показал, что в углеводороде нет третичной бутильной группы (отсутствие полосы поглощения при  $1250 \text{ см}^{-1}$ ). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  углеводорода отсутствовал сигнал, соответствующий трем эквивалентным метильным группам. Следовательно, отпала структура 2,2-диметилоктана. С другой стороны, в ИК-спектре углеводорода были полосы, соответствующие изопропильной группе ( $1145$  и  $1170 \text{ см}^{-1}$ ) и бутильной группе ( $720 \text{ см}^{-1}$ ), что позволило установить для углеводорода структуру 2,4-диметилоктана. Дополнительно эта структура была подтверждена масс-спектральным анализом (по массам осколочных ионов).

<sup>1</sup> Mair B. J., Bonen Z. // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. P. 432.

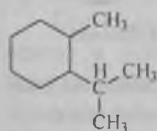
## § 2. ЦИКЛОАЛКАНЫ (НАФТЕНY) НЕФТЕЙ

Циклоалканы составляют основную массу углеводородов нефти. Обычно нефти содержат 40—70 % циклоалканов. Содержание этих углеводородов в некоторых нафтенowych нефтях может достигать иногда 80 %. Распределение циклоалканов по фракциям нефти примерно равномерно. Несмотря на то что исследование химического состава нафтенов продолжают уже в течение более 100 лет, эти углеводороды, особенно высших фракций нефти, являются наименее изученными углеводородами нефти. Это объясняется сложностью их состава, обусловленной разнообразной их изомерией.

## 2.1. Номенклатура и изомерия циклоалканов

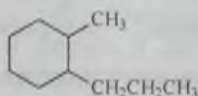
Для циклоалканов характерна структурная, геометрическая и конформационная изомерия.

Структурные изомеры циклоалканов отличаются различным расположением и структурой алкильных заместителей в ядре, а также числом атомов углерода в циклах. Например, некоторые изомеры состава  $C_{10}H_{20}$ :



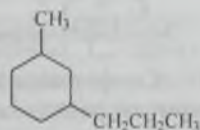
1-Метил-2-изо-пропилциклогексан

Изомер с вици-нальным расположением алкилов

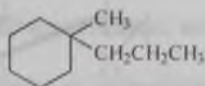


1-Метил-2-пропил-циклогексан

Изомер с вици-нальным расположением алкилов

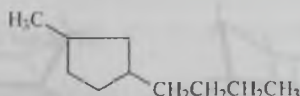


1-Метил-3-пропил-циклогексан



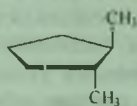
1-Метил-1-пропил-циклогексан

Изомер с геминальным (гем) расположением алкилов

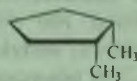


1-Метил-3-бутил-циклогексан

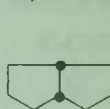
Пространственная (геометрическая) изомерия циклоалканов обуславливается как различным расположением алкильных заместителей по отношению к плоскости, в которой лежит цикл (*цис-транс*-изомерия моноциклических углеводородов), так и различным взаимным расположением циклов и алкильных заместителей в молекулах полициклических углеводородов (*цис-*, *транс*-изомеры, *эндо-*, *экзо*-изомеры)<sup>1</sup>:



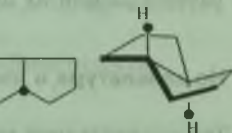
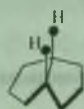
*транс*-1,2-Диметилциклопентан



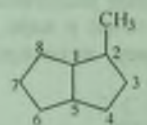
*цис*-1,2-Диметилциклопентан



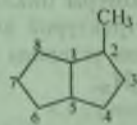
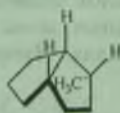
*цис*-Бицикло(3,3,0)-октан,  
шспенталан



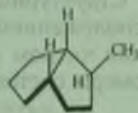
*транс*-Бицикло(3,3,0)октан,  
*транс*-пенталан



Эндо-2-метилбицикло(3,3,0)октан



Экзо-2-метилбицикло(3,3,0)октан



Конформационная изомерия циклоалканов обусловлена различным расположением атомов в пространстве, причем конформеры с различным расположением углеродных атомов в пространстве могут взаимно превращаться друг в друга в результате вращения вокруг простых углерод-углеродных связей.

Так, у циклогексана имеются три конформера:

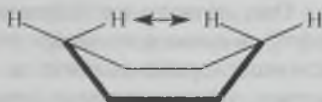


Конформация «кресла»    Конформация «ванны»    «Твист»-конформация

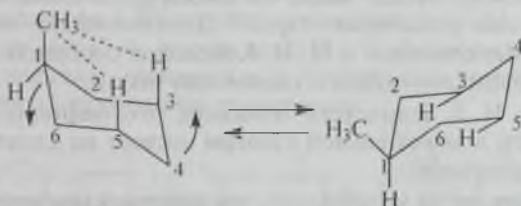
<sup>1</sup> Эндо — внутренний, экзо — наружный (греч).



Наиболее устойчива конформация кресла, в которой все соседние группы  $\text{CH}_2$  находятся в заторможенной конформации; наименее устойчива конформация ванны, так как в последней имеются две заслоненные энергетически невыгодные  $\text{CH}_2$ -группы:



У монозамещенных циклогексанов заместители находятся в экваториальном положении, например в случае метилциклогексана:



Аксиальная форма (а) (5 %)

Экваториальная форма (е) (95 %)

Аксиальная форма менее устойчива, так как метильная группа взаимодействует с атомами водорода в положениях 3,5.

Все монозамещенные циклогексаны находятся преимущественно в экваториальной форме. У двухзамещенных 1,2-производных циклогексана *транс*-изомер может находиться в двух формах: *е,е* и *а,а*. Форма *е,е* более устойчива. У полизамещенных циклогексанов конформационная изомерия еще более сложная. В связи с этим разнообразием форм изомерии число возможных изомеров циклоалканов резко возрастает с увеличением молекулярной массы.

## 2.2. Циклоалканы, найденные в нефтях

Первые исследования циклоалканов нефти принадлежит русским ученым<sup>1</sup>. Впервые Ф. Ф. Бейльштейн и А. А. Курбатов высказали предположение, что основная масса углеводородов

<sup>1</sup> Марковников В. В. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 471—522.

кавказских нефтей состоит из гексагидрогенизированных гомологов бензола.

В. В. Марковников и В. Н. Оглоблин<sup>1</sup> выделили из кавказской нефти и изучили свойства углеводородов состава  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_{14}$ ,  $C_8H_{16}$ ,  $C_9H_{18}$ ,  $C_{10}H_{20}$ . Они назвали их нафтенами (от греческого слова «нафта» — нефть) и высказали точку зрения, что нафтены состоят не только из гексагидробензолов (т. е. производных циклогексана), но содержат углеводороды с меньшим и большим (чем шесть) числом атомов углерода в ядре.

В. В. Марковников писал: «...нет никаких данных, чтобы считать нафтены состоящими из одного ряда изомеров, подобно гомологам бензола. Может быть, мы имеем здесь смесь изомерных производных различных ядер...»<sup>2</sup>. Действительно, позже, в 1895 г. В. В. Марковников и М. И. Коновалов сообщили о присутствии метилциклопентана в кавказской нефти.

В работах Н. Д. Зелинского показано, что нафтены легких фракций нефти в значительной степени состоят из алкилпроизводных циклопентана<sup>3</sup>.

В настоящее время установлено, что циклоалканы нефтей состоят из моно-, ди-, три- и полициклических углеводородов, содержащих циклогексановые и циклопентановые кольца, причем углеводороды с шестичленными кольцами преобладают<sup>4</sup>. Производные низших циклоалканов (циклопропана и циклобутана) не найдены в нефтях. В силу низкой термодинамической устойчивости их присутствие в нефтях маловероятно. Более вероятно присутствие углеводородов, содержащих в циклах более шести атомов углерода. В научной литературе есть отдельные сообщения об обнаружении в нефтях циклогептана и его гомологов.

Моноциклические нафтены содержатся в основном во фракциях до 300 °С. Бициклические углеводороды появляются в средних бензиновых фракциях (130—150 °С) и сохраняются в высококипящих фракциях. Трициклические нафтены находятся во фракциях выше 200 °С. Высоким содержанием нафтенов

<sup>1</sup> Марковников В. В., Оглоблин В. Н. Исследование кавказской нефти. ЖРФХО. 15(1883). С. 237—268, 307—354.

<sup>2</sup> Марковников В. В. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 414.

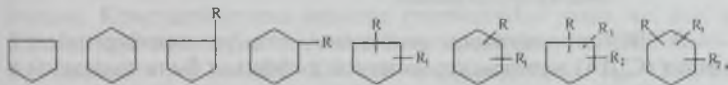
<sup>3</sup> Зелинский Н. Д. Собр. трудов. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 504.

<sup>4</sup> Куклинский А. Я., Пушкина Р. А. // Нефтехимия. 1980. № 1. С. 34

характеризуется нафталанская нефть (Азербайджан). Фракция этой нефти с н.к. 450 °С содержит 38,1 % моноциклических нафтенoв, 39 % би- и трициклических нафтенoв и всего 2,9 % изопарафинов, при полном отсутствии *n*-алканoв<sup>1</sup>.

Моноциклические нафтенy содержатся в основном в бензиновых и керосино-газойлевых фракциях. Это алкилпроизводные циклопентана и циклогексана (моно-, ди- и триалкилпроизводные). В бензиновых фракциях преобладают метилпроизводные; в значительно меньшей степени представлены углеводороды, содержащие этильные группы, очень мало содержание углеводородов с пропильными и бутильными группами.

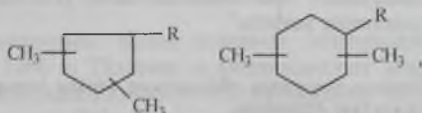
В бензиновых фракциях найден циклопентан (до 0,5 %), циклогексан (до 7 %), метилциклопентан (до 5 %), метилциклогексан (до 10—12 %, иногда до 20 %). В общем виде моноциклические нафтенy, найденные в бензиновых фракциях, можно представить следующими структурами:



где R — CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, редко — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

*транс*-Изомеры производных циклопентана и циклогексана преобладают над *цис*-изомерами.

Геминальные замещенные 1,1-диметилциклопентан и 1,1-диметилциклогексан содержатся, как правило, в небольших количествах (обычно до 10 % от суммы других изомеров). Из тризамещенных производных циклопентана и циклогексана в значительно меньших количествах по сравнению с другими изомерами содержатся 1,1,2-триметилпроизводные. Относительно высоким содержанием характеризуются 1,1,3- и 1,1,4-триметилциклогексаны. В керосиновых фракциях нефти моноциклические нафтенy представлены следующими структурами:



где R = C<sub>8</sub>—C<sub>12</sub>.

<sup>1</sup> Ашумова Г. Г., Ачаева Р. М. // Азерб. хим. журнал. 1976. № 1. С. 88.

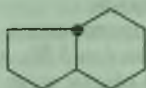
Бициклические нафтены появляются уже во фракции 130—150 °С и содержатся в основном в средних фракциях нефти. В нефтях найдены<sup>1</sup>:



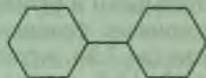
*транс*-Декалин, или  
бицикло(4,4,0)декан



*цис*-Пенталан, или  
бицикло(3,3,0)октан



*транс*-Гидриндан,  
бицикло(4,3,0)нонан



Дициклогексил

В 1963 г. появилось сообщение, что из калифорнийской нефти (США) методом термической диффузии были выделены и идентифицированы так называемые мостиковые углеводороды<sup>2</sup>:



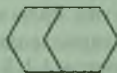
Норборнан, бицикло-  
(2,2,1)гептан



Бицикло(3,2,1)  
октан



Бицикло(2,2,2)-  
октан



Бицикло(3,3,1)нонан ,

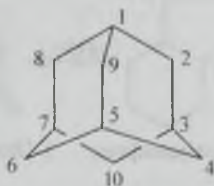
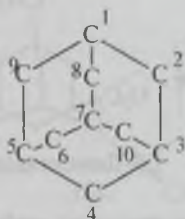
а также их алкильные производные. Эти углеводороды были найдены и в советских нефтях<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Жирные точки в формулах обозначают атомы водорода, расположенные над плоскостью страницы.

<sup>2</sup> Lindeman L. P., Le Tourneau R. L. // 6 World Petroleum Congress. Section 5. Paper 14 (1963).

<sup>3</sup> Солодков В. К., Воробьева Н. С., Михновская А. А., Петров Ал. А. // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 3. С. 511.

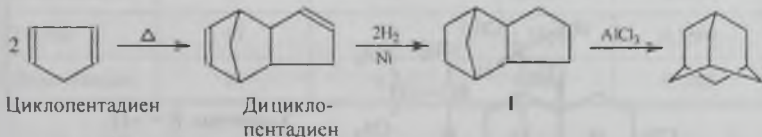
Трициклические нафтенy содержатся в средних фракциях нефти. Первым трициклическим нафтеном, выделенным из нефти, был адамантан, относящийся к ряду трициклодекана:



Трицикло(3,3,1,1<sup>3,7</sup>)декан

В 1933 г. чехословацкий химик С. Ланда выделил этот углеводород из нефти месторождения Годонин. Молекула углеводорода симметрична, вписывается в шар и термодинамически стабильна. Кристаллическая решетка углеводорода такая же, как у алмаза, поэтому он был назван адамантаном (от греческого слова «адамант» — алмаз). Константы адамантана:  $T_{пл} = 269^\circ\text{C}$ ,  $T_{кип} = 188^\circ\text{C}$  (найдена методом газовой хроматографии), плотность  $1,07 \text{ г/см}^3$ . Только через 25 лет после исследования С. Ланды адамантан был найден в других нефтях.

Долгое время синтез адамантана не удавался. С очень малым выходом он был синтезирован в 1941 г. швейцарским химиком В. Прелогом. В 1957 г. американский химик П. Шляйер<sup>1</sup> получил его с хорошим выходом изомеризацией тетрагидроциклопентадиена (I):

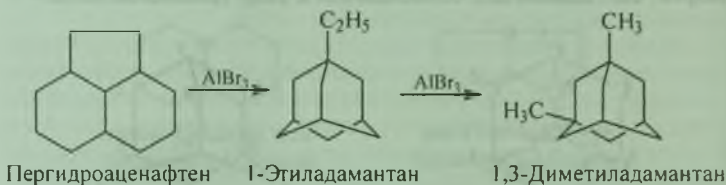


Метиладамантаны были впервые обнаружены в нефтях С. Ландой в 1966 г. Позднее в американских нефтях и нефтях Бакинского и Ромашкинского месторождений были также найдены (во фракциях  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ ) гомологи адамантана — метил и этиладамантан.

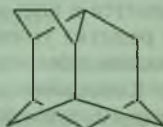
<sup>1</sup> Schleyer P. V. R. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79 P. 3292.



В 1967 г. предложен метод синтеза гомологов адамантана изомеризацией пергидроароматических углеводородов (Шнайдер):

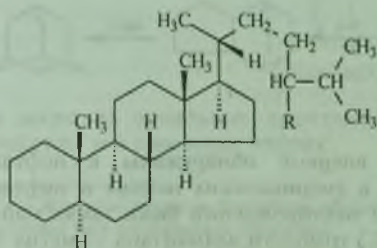


В 1966 г. С. Ланда с сотрудниками выделил из нефти тетрацикло(6,3,1,0<sup>2,6</sup>,0<sup>5,10</sup>)додекан, который можно рассматривать как производное адамантана с этановым мостиком в положениях 2 и 9:



В высших фракциях нефти содержатся полициклические нафтены, молекулы которых представляют собой системы конденсированных 4-х и 5-ти циклов с короткими боковыми цепями (стераны и тритерпаны).

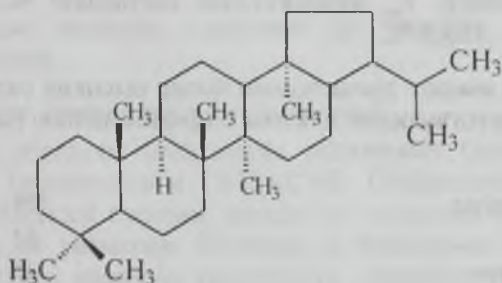
В высших фракциях нигерийской нефти и некоторых нефтей СССР обнаружены стераны — холестеран, эргостан и стигмастан<sup>1</sup>:



Холестан: R = -H;  
 Эргостан: R = -CH<sub>3</sub>;  
 Стигмастан: R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

<sup>1</sup> В формулах в виде клиньев изображены связи, направленные от страницы, пунктиром — за страницу.

и тритерпаны, например гопан:



Стераны и тритерпаны являются оптически активными и относятся к так называемым «биологическим меткам», свидетельствующим о связи нефти с живой природой.

### 2.3. Физические свойства нафтенy

Нафтенy имеют более высокие температуры кипения, плавления и показатели преломления, чем алканы, соответствующие им по числу атомов углерода (табл. 10).

Таблица 10. Сравнение констант алканов и нафтенy

Углеводород	$T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{пл.}}^{\circ}\text{C}$	$n_D^{20}$	$\rho_4^{20}$
Пентан	36	-130	1,3577	0,6264
Циклопентан	49	-94	1,4064	0,7454
Гексан	69	-95	1,3750	0,6594
Циклогексан	81	6,3	1,4264	0,7781

Это объясняется тем, что вследствие более правильной, более жесткой структуры молекулы нафтенy плотнее упаковываются в жидком или твердом состояниях, что увеличивает силы межмолекулярного взаимодействия и обуславливает более высокие температуры кипения и плавления, чем у алканов.

Введение метильной группы в молекулу циклопентана или циклогексана резко нарушает симметрию молекул, что приводит к уменьшению температуры плавления метилциклопентана и

метилциклогексана по сравнению с циклопентаном и циклогексаном. Например,  $T_{пл}$  циклогексана составляет +6,5, метилциклогексана — -126,3 °С.

Нафтены имеют значительно более высокие октановые числа, чем соответствующие алканы с прямой цепью (моторный метод):

Углеводород	ОЧ
Пентан . . . . .	62
Циклопентан . . . . .	87
Гексан . . . . .	26
Циклогексан . . . . .	77
Гептан . . . . .	0
Метилциклогексан . . . . .	72

Нафтены с длинной неразветвленной алкильной цепью имеют более низкие цетановые числа, чем *n*-алканы с тем же числом атомов углерода. ИК-Спектры нафтеннов похожи на ИК-спектры алканов. Нафтены не поглощают ультрафиолетового излучения в области длин волн выше 2000 Å, поэтому УФ-спектры не характерны для этих углеводородов. Спектры ПМР нафтеннов с алкильными группами представляют собой сложную картину вследствие спин-спинового расщепления.

На рис. 49 приводятся спектры ПМР для циклогексана (а) и метилциклогексана (б).

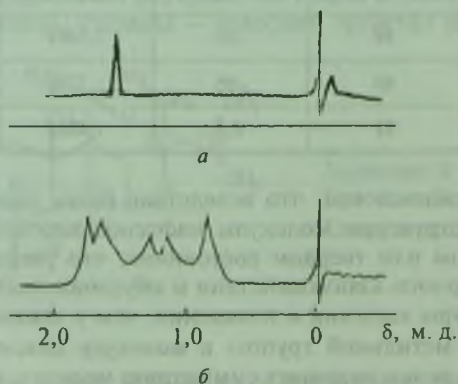


Рис. 49. Спектры ПМР циклогексана (а) и метилциклогексана (б)

## 2.4. Химические свойства нафтенов

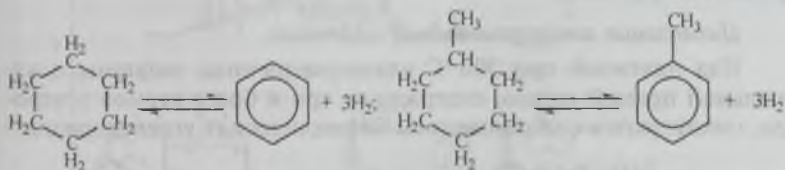
Химические свойства нафтенов во многом напоминают свойства алканов.

### Образование комплексов с тиомочевинной

Нафтены образуют соединения включения (клатратные соединения) с тиомочевинной  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}$ . Стабильность этих соединений в большей степени зависит от строения молекул углеводородов и их размеров. Поэтому с помощью тиомочевинной можно разделить нафтены различного строения и одинаковой молекулярной массы, а также отделить моноциклические нафтены от полициклических (последние образуют более прочные комплексы с тиомочевинной).

### Дегидрогенизация нафтенов

Циклогексан и его гомологи легко дегидрируются над Pt, Pd, Ni при 250—320 °С или над  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 450 °С с образованием ароматических углеводородов. Реакция дегидрогенизации циклогексана и его гомологов над катализаторами Pt, Pd при 300 °С была открыта в 1911 г. Н. Д. Зелинским<sup>1</sup>:



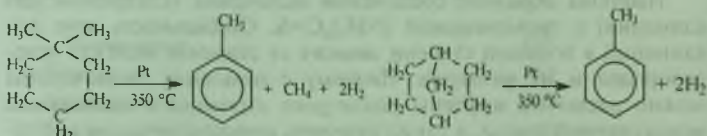
Дегидрогенизация шестичленных нафтенов является основной реакцией, протекающей при риформинге бензиновых фракций (см. гл. IV). В условиях реакции Зелинского циклопентан и его гомологи не дегидрируются<sup>2</sup>. Не подвергаются дегидрогенизации также некоторые нафтены с шестичленным циклом. Это *гем*-замещенные циклогексаны (например, 1,1-диметилциклогексан), мостиковые нафтены, углеводороды ряда адамантана. Дегидрирование полициклических нафтенов с температурой кипения более 300 °С проводят в жидкой фазе в присутствии по-

<sup>1</sup> Зелинский Н. Д. Собрание трудов. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 468.

<sup>2</sup> Циклопентан и его гомологи дегидрируются над оксидом хрома при 450 °С.

рошкообразного платинированного угля при температурах выше 300 °С.

гем-Замещенные циклогексаны и мостиковые нафтены могут превращаться в ароматические углеводороды в более жестких условиях, чем условия реакции Зелинского. Однако при этом происходит также и расщепление С—С-связей:

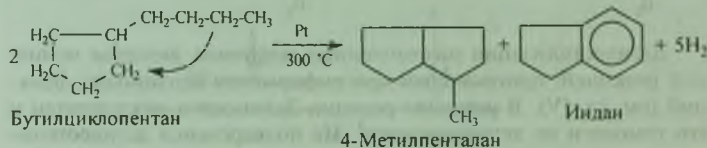


На реакции Зелинского основано определение циклогексановых углеводородов в бензиновых и керосиновых фракциях нефти. Деароматизированную нефтяную фракцию пропускают над Pt при 300 °С, при этом циклогексановые углеводороды превращаются в ароматические.

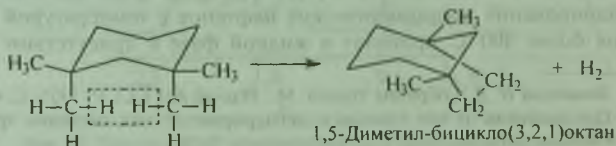
В катализате определяют процентное содержание образовавшихся ароматических углеводородов, которое равно процентному содержанию циклогексановых углеводородов в деароматизированной фракции.

### Циклизация алкилпроизводных нафтенов

Над платиной при 300 °С алкилзамещенные нафтены с алкильной прямой цепью, содержащие три и более атомов углерода, циклизуются с образованием бициклических углеводородов:



В 1971 г. Ал. А. Петровым была показана возможность циклизации 1,1,3,3-тетраметилциклогексана над платиной:





## Изомеризация нафтенов

В присутствии кислот Льюиса (например,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ) нафтенy подвергаются изомеризации (сжатие и расширение циклов, структурная изомеризация боковых цепей).

Равновесную структурную изомеризацию проводят в присутствии бромистого алюминия при комнатной температуре в течение 2—3 дней до полного достижения термодинамического равновесия. При этом происходит накопление в смеси наиболее термодинамически устойчивых углеводородов. В частности, бициклические нафтенy состава  $C_{10}$  превращаются в основном в *транс*-декалин, трициклические углеводороды в производные адамантана. В результате изомеризации происходит упрощение состава нафтеновой части исследуемой фракции нефти, что, в свою очередь, упрощает хроматограмму и позволяет на ее основании определить соотношение между нафтенowymi углеводородами различных молекулярных масс. На рис. 50 приведены хроматограммы смеси нафтенов фракции 150—190 °С одной из бакинских нефтей<sup>1</sup>.

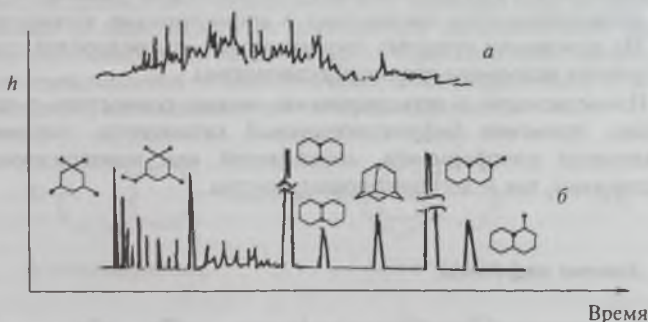


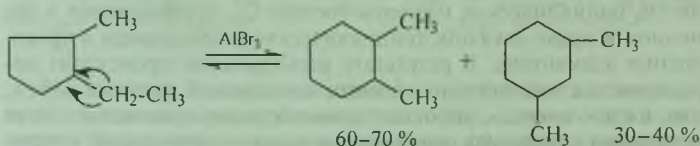
Рис. 50. Хроматограммы смеси нафтенов фракции 150—190 °С до изомеризации (а) и после изомеризации (б)

Равновесная структурная изомеризация позволяет приготовить практически все возможные изомеры любого нафтенowego углеводорода. Так, изомеризацией гидриндана в присут-

<sup>1</sup> Солодков В. К., Михновская А. А., Смирнов Б. А., Петров Ал. А. // Нефтехимия. 1969. № 9. С. 491.

вии  $AlBr_3$  в течение суток с последующим разделением смеси с помощью препаративного хроматографа было получено 16 индивидуальных бицикланов состава  $C_9H_{16}$ . На синтез этих углеводородов обычным путем пришлось бы потратить несколько лет.

Селективная изомеризация диалкилциклопентанов заключается в селективном расширении цикла только за счет  $\alpha$ -метиленовой группы алкила (метильная группа практически не участвует в расширении цикла):



Реакцию проводят при комнатной температуре и в течение небольшого промежутка времени (в отличие от равновесной изомеризации), чтобы препятствовать дальнейшей изомеризации образовавшихся циклогексановых углеводородов. Последние затем дегидрированием превращают в ароматические углеводороды. На основании строения ароматических углеводородов судят о строении исходного диалкилциклопентана.

Изомеризацию и дегидрирование можно совместить в одну стадию, применяя бифункциональный катализатор, например катализатор платформинга, содержащий как изомеризующие (кислотные), так и дегидрирующие центры.

## 2.5. Анализ нафтенов

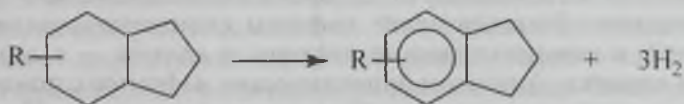
### *Количественное определение нафтенов*

Методом количественного определения нафтенов в бензиновых фракциях является метод анилиновых точек (АТ). АТ зависит от химического состава фракции и, в частности, от содержания нафтенов. Зная АТ нафтенно-парафиновой части фракции после удаления из исходной фракции ароматических углеводородов, с помощью специальных таблиц можно определить процентное содержание нафтенов. Подробно этот метод будет рассмотрен далее (разд. 5.1).

Раздельное количественное определение циклогексановых и циклопентановых углеводородов основано на реакции Зелинского. Предположим, что нафтено-парафиновая часть бензиновой фракции содержит 50 % нафтенов (определено методом АТ). Необходимо определить, сколько из этих 50 % приходится на циклогексановые, а сколько на циклопентановые углеводороды. Для этого нафтено-алкановую часть фракции подвергают дегидрированию над платиновым катализатором при 300—320 °С и получают катализат, содержащий, предположим, 20 % ароматических углеводородов<sup>1</sup>. Следовательно, процентное содержание циклогексановых углеводородов в нафтено-алкановой части фракции также ~20 % и содержание циклопентановых углеводородов ~30 %.

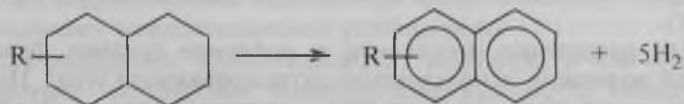
Точное количественное определение нафтенов в керосино-газойлевых фракциях представляет собой трудную задачу, не решенную до настоящего времени.

Достаточно точно можно определить только содержание нафтенов, молекулы которых содержат шестизвенные циклы. С этой целью нафтено-алкановую часть керосино-газойлевой фракции подвергают парофазной или жидкофазной дегидрогенизации (в зависимости от температуры кипения узкой фракции) над платиновым катализатором. При этом алкилциклогексаны превращаются в алкилбензолы, алкилгидринданы — в алкилинданы, алкилдекалины — в алкилнафталины:



Алкилгидриндан

Алкилдан



Алкилдекалин

Алкилнафталин

<sup>1</sup> Параллельно с дегидрированием циклогексановых углеводородов над платиной в этих условиях может идти циклизация углеводородов. Для предотвращения циклизации в катализатор необходимо ввести небольшое количество железа.

### Выделение нафтенов

Выделение нафтенов даже из легких фракций нефти в чистом виде или в концентрированном состоянии представляет собой трудную задачу. Из нафтено-алкановой части нефтяной фракции легко можно выделить алканы с прямой цепью (цеолит 5А для бензиновых фракций, комплексообразование с мочевиной для керосино-газойлевых фракций), а оставшуюся смесь изоалканов и нафтенов полностью разделить очень трудно вследствие близости физико-химических свойств этих углеводородов. В настоящее время эта задача может быть решена частично с помощью термической диффузии или путем адсорбционно-горазделения на молекулярных ситах 13X или на активированном угле.

В процессе термической диффузии алканы (в первую очередь *n*-алканы) перемещаются к горячей стенке термодиффузионной колонки<sup>1</sup>, в силу конвекции поднимаются вверх и концентрируются в верхней части колонки; нафтены движутся к холодной стенке и собираются в нижней части колонки. Ал. А. Петрову и сотрудникам с помощью термической диффузии из фракции 125—150 °С одной из бакинских нефтей удалось выделить концентрат бициклических нафтен (C<sub>8</sub>—C<sub>9</sub>). Для этого нафтено-алкановая часть этой фракции была подвергнута термической диффузии в колонке высотой 1,5 м. Зазор между холодной и горячими стенками — 0,3 мм. Температура горячей стенки +70 °С, холодной +5 °С. Время опыта составляло 103 ч. В результате бициклические нафтены сконцентрировались в нижней, а моноциклические нафтены и алканы — в верхней части колонки. Анализом бициклических нафтен с помощью капиллярной хроматографии было идентифицировано 18 индивидуальных углеводородов. На рис. 51 приводятся хроматограммы нафтено-алкановой части и бициклического концентрата<sup>2</sup>.

Для разделения изоалканов и нафтен средних фракций нефтей возможно использование активированного угля<sup>3</sup>. Нафтено-алкановую часть фракции (без *n*-алканов) подвергают жидко-

<sup>1</sup> О термической диффузии см. с. 24.

<sup>2</sup> Солодков В. К., Воробьев Н. С., Махновская А. А., Петров Ал. А. // Нефтехимия. 1967. № 7. С. 511.

<sup>3</sup> Розенберг Л. М., Ушакова И. Б., Генех И. С., Санин П. И. // Нефтехимия. 1966. Т. 6. С. 659.

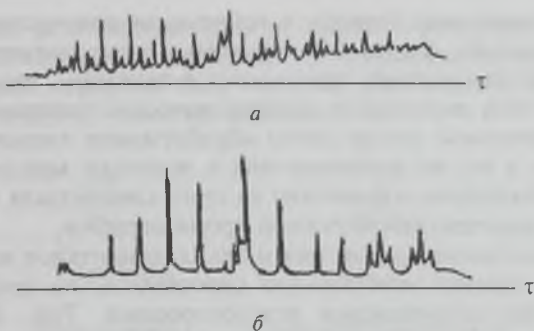


Рис. 51. Хроматограммы нафтено-алкановой части фракции 125–150 °С (а) и бициклических нафтеннов (б)

стно-адсорбционной хроматографии на активированном угле марки БАУ. Изооктаном элюируют полиалкилзамещенные нафтены, *n*-гексаном элюируют изоалканы. Последними из колонки выходят наиболее прочно абсорбирующиеся нафтены с длинной боковой цепью.

Хорошее разделение изоалканов и нафтеннов бензиновых фракций достигается с помощью обработанного щелочью молекулярного сита 13X в паровой фазе<sup>1</sup>. Разделение обусловливается тем, что изоалканы сорбируются сильнее нафтенов на этом адсорбенте.

Для выделения нафтеннов наряду с физико-химическими методами используют и химические. Так, с помощью реакции Зеллинского циклогексановые углеводороды нафтено-алкановой части фракции можно превратить в ароматические. После удаления последних остается смесь алканов и алкилциклопентанов, которые можно разделить с помощью термической диффузии. Полным гидрированием выделенных ароматических углеводородов получают циклогексановые углеводороды.

Для выделения полициклических нафтеннов, в том числе и адамантана, используют комплексообразование с тиомочевинной<sup>2</sup>. Нефтяную фракцию обрабатывают тиомочевинной и метанолом (1 : 1) при комнатной температуре в течение нескольких

<sup>1</sup> Brunnock J. V, Luke L. A. // J. Chrom. V. 39. (1969). С. 56.

<sup>2</sup> Багрий Е. И., Амосова Е. И., Санин П. И. // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 5. С. 665.



часов. Тиомочевина берется в небольшом количестве (10 % от массы фракции). Аддукт тиомочевины и полициклических нафтенов отфильтровывают, промывают *n*-пентаном, разлагают водой. При этом выделяются полициклические нафтенны, которые после тщательной сушки снова обрабатывают тиомочевинной и метанолом в тех же соотношениях и получают концентрат адамантана. Выделение адамантана из этого концентрата проводят с помощью препаративной газовой хроматографии.

Для выделения адамантана и алкиладамантанов используют также их низкую реакционную способность по сравнению с другими трициклическими углеводородами. Так, из нафтно-алкановой части фракции 200–250 °С балаханской нефти термической диффузией был выделен концентрат трициклических нафтеннов<sup>1</sup>, который пропустили через слой катализатора Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 420 °С. В этих условиях все трициклические нафтенны (кроме алкиладамантанов), а также бициклические нафтенны подверглись реакции дегидрирования или крекингу. После удаления из катализата образовавшихся ароматических углеводородов и продуктов крекинга была получена смесь алкиладамантанов.

#### *Идентификация нафтеннов*

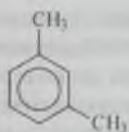
Эффективным методом идентификации нафтеннов в смеси является метод газо-жидкостной хроматографии с применением эталонных углеводородов (метод меток). Если выделены индивидуальные нафтенны, то для их идентификации используют спектральные методы (ИК-спектроскопию, масс-спектроскопию, спектроскопию ЯМР <sup>13</sup>C). ПМР-спектры несут мало информации о структуре молекулы нафтена из-за малого различия в химических сдвигах протонов различного типа, пики которых перекрываются вследствие спин-спинового взаимодействия.

Спектры ЯМР <sup>13</sup>C позволяют более четко интерпретировать структуру нафтеннов.

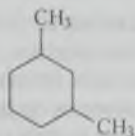
Для идентификации нафтеннов, выделенных в чистом виде, можно использовать химические методы, в частности дегидрирование и селективную изомеризацию. Если индивидуальный нафтен, выделенный из фракции, в условиях реакции Зелинского превращается в ароматический углеводород, следовательно, молекула этого углеводорода содержит шестизвенный незамещенный геминально цикл. По строению образовавшегося аро-

<sup>1</sup> Сапин П. И. // Успехи химии. 1976. № 8. С. 1377.

матического углеводорода можно судить о строении молекулы нафтена. Например, если в результате дегидрирования нафтена неизвестного строения был получен мета-ксилол, то нафтен имел структуру 1,3-диметилциклогексана:



Мета-ксилол

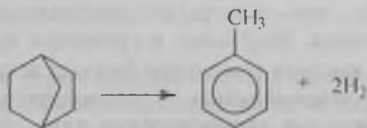
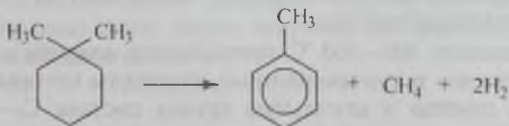


1,3-Диметилциклогексан

Если дегидрирование нафтена в условиях реакции Зелинского не проходит, то это возможно по следующим причинам:

- 1) углеводород является производным циклопентана;
- 2) углеводород является геминально-замещенным циклогексаном или мостиковым нафтенем.

Если углеводород является производным циклопентана, то он не будет претерпевать заметных превращений при пропускании его над катализатором Pt/C при температурах 300—350 °C<sup>1</sup>. В этих условиях геминально-замещенный циклогексан и мостиковый нафтен могут превратиться в ароматические углеводороды в результате расщепления С—С-связи и дегидрирования, например:



<sup>1</sup> Для идентификации производного циклопентана можно использовать селективную изомеризацию с последующим дегидрированием в ароматический углеводород.

### § 3. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ (АРЕНЫ) И УГЛЕВОДОРОДЫ СМЕШАННОГО СТРОЕНИЯ

Арены представлены в нефти моноциклическими и полициклическими углеводородами. Обычно нефти содержат 15—20 % аренов; в ароматических (смолистых) нефтях их содержание доходит до 35 %. В зависимости от распределения ароматических углеводородов по фракциям нефти можно подразделить на три группы:

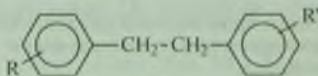
1) нефти, ароматические углеводороды которых (в основном, полициклические) концентрируются в высших фракциях. Это тяжелые смолистые нефти с плотностью  $>0,9$  г/см<sup>3</sup>;

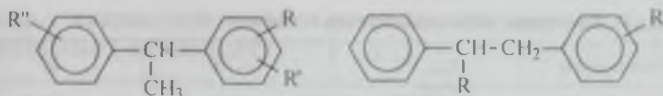
2) нефти, ароматические углеводороды которых концентрируются в основном в средних фракциях. Плотность таких нефтей 0,85—0,9 г/см<sup>3</sup>; нефти этих двух классов относятся главным образом к нафтеновым и нафтенно-ароматическим;

3) нефти, ароматические углеводороды которых сконцентрированы в легких фракциях (до 300 °С). Это парафинистые нефти.

Во фракциях до 200 °С (бензиновые фракции) содержатся только гомологи бензола. В нефтях найдены все гомологи бензола, включая C<sub>9</sub>. Монозамещенные гомологи бензола, содержащие 4 и более атомов углерода в боковой цепи, встречаются редко. Наиболее распространенными являются толуол, этилбензол, ксилолы (*m*-ксилол преобладает как более термодинамически устойчивый), затем триметилбензолы, далее идут кумол, пропилбензол, метилэтилбензолы.

Во фракциях 200—350 °С преобладают алкилбензолы, главным образом ди- и тризамещенные, молекулы которых содержат метильные группы и алкильную группу состава C<sub>7</sub>—C<sub>8</sub>. Кроме гомологов бензола в этих фракциях содержатся гомологи нафталина (моно-, би-, три- и тетраметилнафталины). Найдены также гомологи дифенила. Нафталин встречается редко. Во фракциях  $>350$  °С, кроме высших гомологов бензола и гомологов нафталина, содержатся диарилалканы — углеводороды, в молекулах которых изолированные ароматические ядра связаны с углеводородным мостиком, например:

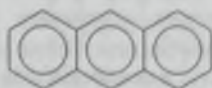




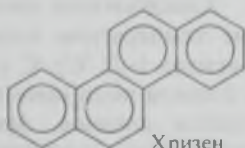
В высших фракциях содержатся в небольшом количестве также гомологи полициклических углеводородов с конденсированными кольцами, таких как:



Фенантрен



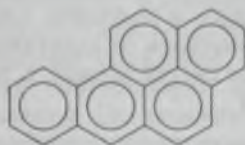
Антрацен



Хризен



Пирен



Бензпирен



Перилен

Основная же часть этих углеводородов концентрируется в гудроне. Широко представлены в высших фракциях нефтей углеводороды смешанного строения, молекулы которых содержат наряду с ароматическими кольцами нафтеновые кольца и алкильные боковые цепи. Более подробно мы рассмотрим эти углеводороды специально.

### 3.1. Физические свойства ароматических углеводородов

Ароматические углеводороды имеют более высокие температуры кипения (чем соответствующие им по числу атомов углерода) нафтены (табл. 11). Это объясняется более плотной упаковкой молекул ароматических углеводородов (плоское кольцо), а также более сильным физико-химическим взаимодействием между молекулами вследствие наличия  $\pi$ -электронов (исключение составляет бензол и циклогексан, имеющие близкие свойства).

Таблица 11. Константы метилциклогексана и толуола

Углеводороды	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_4^{20}$
Метилциклогексан	101	-126	0,7692
Толуол	110,8	-95,5	0,8670

Алкилбензолы симметричного строения имеют более высокие температуры плавления, например *n*-ксилол (+13,2 °C) и *o*-ксилол (-25 °C). С увеличением числа углеводородных атомов в боковой цепи константы алкилбензолов приближаются к константам алканов. Ароматические углеводороды избирательно растворяются в определенных растворителях, таких как гликоли, метанол, жидкий SO<sub>2</sub>, анилин.

Молекулы аренов в нефтях ассоциированы как между собой, так и с молекулами алканов и нафтенов. Образование ассоциатов подтверждается отклонением от аддитивности физико-химических свойств бинарных смесей аренов, а также смесей аренов с нафтенами и алканами<sup>1</sup>.

### 3.2. Химические свойства ароматических углеводородов

#### *Образование комплексов с пикриновой кислотой (пикратов)*

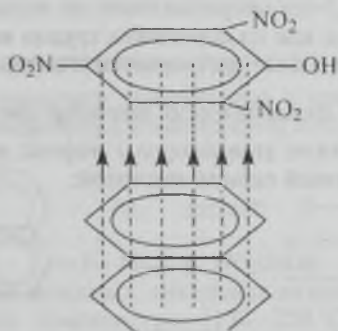
Полициклические арены (в частности, нафталин, антрацен и их гомологи) легко образуют пикраты. Бензол и его гомологи не образуют стабильных комплексов и могут служить растворителями при комплексообразовании. Пикраты же полициклических аренов получают по следующей методике.

К нефтяной фракции или раствору арена добавляют раствор пикриновой кислоты (в ацетоне, хлороформе, спирте). Смесь подогревают; при охлаждении выпадают кристаллы пикратов — молекулярных соединений пикриновой кислоты с аренами. Образование комплекса происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия арена (донор  $\pi$ -электронов) с пикриновой кислотой (акцептор  $\pi$ -электронов). В комплексе молекулы углево-

<sup>1</sup> Шимоаев Г. С. // Журнал физической химии. 1973. Т. 17. Вып. 10. С. 3002.



дорода и пикриновой кислоты располагаются друг над другом в параллельных плоскостях:



Пикраты ароматических углеводородов представляют собой твердые кристаллические вещества желтого цвета, имеющие четкие температуры плавления. Каждому полициклическому углеводороду соответствует пикрат с определенной температурой плавления. По температуре плавления пикрата можно идентифицировать полициклический ароматический углеводород.

Комплексообразование с пикриновой кислотой используется также как метод выделения полициклических аренов. Пикраты легко разлагаются горячей водой. Пикриновая кислота растворяется в воде, а полициклические арены выделяются в свободном виде.

Полициклические арены образуют комплексы также и с другими ароматическими полинитросоединениями, в частности с 1,3,5-тринитробензолом.

Скорость комплексообразования зависит от структуры ароматического углеводорода и структуры полинитросоединения. Наиболее прочные комплексы образуют молекулы ароматических углеводородов, в которых все связи между атомами располагаются в одной плоскости. Если какие-то элементы структуры молекулы выходят из плоскости, комплексообразование затрудняется. То же самое следует сказать и о полинитросоединениях. Так, молекула 1,3,5-тринитробензола имеет плоское строение, а в молекуле пикриновой кислоты, вследствие пространственных затруднений между гидроксильной группой и нитрогруппами, последние не находятся в плоскости бензольного ядра. Поэтому

пикриновая кислота вступает в комплексообразование с меньшей скоростью, чем 1,3,5-тринитробензол. Однако комплексообразование с 1,3,5-тринитробензолом не используется в аналитических целях, так как из комплекса трудно выделить углеводороды (тринитробензол не растворяется в воде).

### Сульфирование ароматических углеводородов

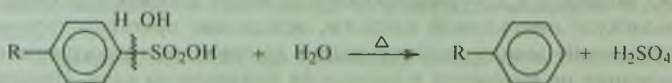
Все ароматические углеводороды нефтей легко сульфировуются концентрированной серной кислотой:



Так как сульфирование является обратимой реакцией, то для предотвращения десульфирования необходимо связывать выделяющуюся воду. С этой целью к концентрированной серной кислоте добавляют пентоксид фосфора (смесь Каттвинкеля). Сульфирование нефтяных фракций применяют для извлечения ароматических углеводородов. Сульфирование проводят при небольших температурах (обычно при комнатной), чтобы исключить изомеризацию углеводородов и окислительную дегидрогенизацию шестизвенных нафтендов; применяют избыток серной кислоты. Если ароматический углеводород содержит короткие алкильные цепи, то образующаяся сульфокислота растворяется в избытке серной кислоты и переходит в сернокислотный слой.

Если алкильная группа большая, то образующаяся сульфокислота будет плохо растворяться в серной кислоте и будет частично оставаться в углеводородной фазе. Поэтому извлечь полностью ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями (например, из керосино-газойлевой фракции) сульфированием по методике сульфирования бензиновых фракций нельзя.

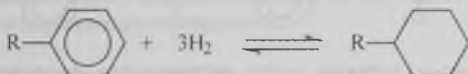
Полученные при сульфировании сульфокислоты можно превратить в углеводороды, нагревая их с водой, соляной кислотой или обработкой водяным паром:



Однако эта реакция протекает не со всеми углеводородами гладко, поэтому в настоящее время она не применяется при анализе.

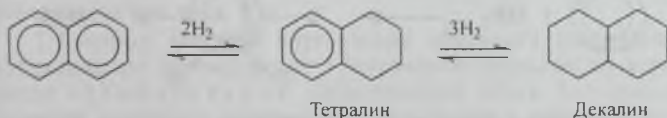
#### Гидрирование ароматических углеводородов

Бензол и его гомологи гидрируются в присутствии Pt и Pd при комнатной температуре и давлении 0,3—0,5 МПа:



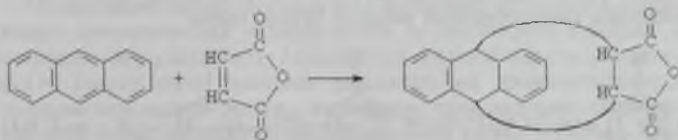
В случае менее активных никелевых катализаторов требуются более высокие температуры (150—250 °С) и давление до 12 МПа. Следует отметить, что бензол гидрируется легче алкилбензолов.

Нафталин гидрируется значительно легче бензола. Гидрирование протекает ступенчато: вначале быстро образуется тетралин, который затем медленно гидрируется с образованием декалина:



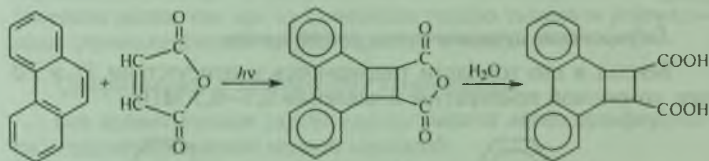
#### Конденсация полициклических ароматических углеводородов с малеиновым ангидридом

Антрацен и его гомологи при нагревании с малеиновым ангидридом образуют аддукты (реакция Дильса — Альдера):



Базируясь на этой реакции, можно удалить из нефтяной фракции антраценовые углеводороды.

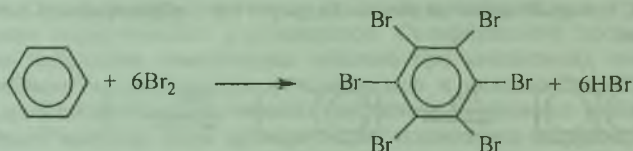
Фенантрен и его гомологи реагируют с малеиновым ангидридом под влиянием ультрафиолетового облучения:



Полученные аддукты легко разрушаются фотохимически с образованием фенантреновых углеводородов. Этот метод позволяет выделить эти углеводороды из нефтяных фракций<sup>1</sup>.

#### Пербромирование ароматических углеводородов

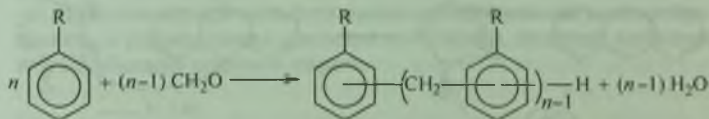
В присутствии бромистого алюминия ароматические углеводороды полностью бромруются в ядро (Г. Г. Густавсон):



Пербромиды имеют четкие температуры плавления. По температуре плавления пербромида можно идентифицировать анализируемый углеводород.

#### Конденсация с формальдегидом (формолитовая реакция).

В присутствии концентрированной серной кислоты ароматические углеводороды конденсируются с формальдегидом с образованием смолообразных веществ бурого цвета:



<sup>1</sup> Леквейшвили Э. Г. и др. // Нефтехимия. 1979. № 5. С. 35.

Эта очень чувствительная реакция, позволяющая обнаружить даже следы ароматических углеводородов в нефтяной фракции, применяется для контроля полноты удаления ароматических углеводородов из нефтяной фракции адсорбционным методом. Опыт проводится следующим образом: на часовое стекло наливают немного концентрированной серной кислоты, добавляют несколько капель формалина и 2—3 капли исследуемой фракции. Появление бурой или желтой окраски указывает на присутствие ароматических углеводородов.

### 3.3. Анализ ароматических углеводородов

#### *Количественное определение*

1. Методом количественного определения ароматических углеводородов во фракциях (до 200 °С) является метод анилиновых точек. Зная анилиновую точку исходной фракции и анилиновую точку этой фракции после удаления ароматических углеводородов, можно рассчитать содержание ароматических углеводородов (см. разд. 5.1).

2. Быстрым методом определения объемного содержания ароматических углеводородов в бензиновых фракциях является метод сульфирования. Определенный объем бензиновой фракции энергично встряхивают в сульфаторе с избытком раствора фосфорного ангидрида в концентрированной серной кислоте; ароматические углеводороды сульфированы и в виде сульфокислот переходят в серную кислоту. Затем измеряют объем фракции. По уменьшению объема фракции можно рассчитать объемное процентное содержание ароматических углеводородов.

3. Довольно точно (ошибка 2—3 %) можно определить содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии. Бензиновую фракцию разделяют на ароматическую и нафтено-алкановую части, используя проявительно-вытеснительный метод жидкостно-адсорбционной хроматографии. Зная массу фракции, взятой для разделения, и массу выделенных ароматических углеводородов, можно рассчитать содержание последних.



На основе жидкостно-адсорбционной хроматографии разработаны быстрые методы количественного определения ароматических углеводородов в бензиновых фракциях с применением флуоресцирующих индикаторов. Образец фракции, содержащий флуоресцирующий индикатор, обладающий такой же адсорбционной способностью, как и ароматические углеводороды, вводят в хроматографическую колонку, затем добавляют спирт.

После того как фракция полностью пропитает адсорбент, колонку освещают ультрафиолетовым светом. Измеряют длину флуоресцирующей зоны ароматических углеводородов и, отнеся ее к длине части колонки, заполненной адсорбентом, рассчитывают процентное содержание ароматических углеводородов (установлено, что длина зоны аренов пропорциональна их содержанию, см. также разд. 5.1).

В случае керосино-газойлевых фракций, содержащих полициклические ароматические углеводороды, флуоресцирующие в ультрафиолетовом свете, нет необходимости в применении специальных индикаторов.

Разработан метод, позволяющий определять в этих фракциях как суммарное содержание ароматических углеводородов, так и отдельно содержание гомологов бензола и полициклических аренов. Для определения суммарного содержания ароматических углеводородов в тонкую стеклянную колонку (длиной 50 см, диаметром 2,4–2,8 мм), содержащую силикагель, вводят 0,4 мл фракции, затем вытеснитель — спирт. Когда фракция пропитает весь адсорбент, колонку освещают ультрафиолетом. Измеряют флуоресцирующую зону и рассчитывают общее содержание аренов, отнеся длину флуоресцирующей зоны к длине части колонки, заполненной адсорбентом. Для определения полициклических аренов в качестве адсорбента используют оксид алюминия, на котором происходит разделение алкилбензолов и полициклических аренов. В этом случае флуоресцирующая зона содержит только полициклические арены. Отнеся длину этой зоны к длине зоны аренов (при адсорбции на силикагеле), определяют процентное содержание полициклических аренов и процентное содержание алкилбензолов<sup>1</sup>.

4. Точным методом количественного определения ароматических углеводородов во фракциях до 200 °С является метод, ос-

<sup>1</sup> Зрелова В. Н., Красная Л. В., Постникова Н. Т. // Химия и технология топлив и масел. 1981. № 11. С. 48.

нованный на определении дисперсионного коэффициента:

$$D_{F,C} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4,$$

где  $n_C$  и  $n_F$  — показатели преломления фракции соответственно для красной и голубой линий спектра водорода.

Зная  $D_{F,C}$  фракции,  $D_{F,C_H}$  нафтено-алкановой части,  $D_{F,C_A}$  ароматических углеводородов, можно по правилу аддитивности рассчитать  $X$  — процентное содержание ароматических углеводородов:

$$100 \cdot D_{F,C_\Phi} = D_{F,C_A} \cdot X + D_{F,C_H} (100 - X).$$

$D_{F,C_H} = 194,4$  (постоянная величина для всех фракций, выкипающих до 200 °С кроме бензольной фракции, для которой эта величина равна 193,3).  $D_{F,C_A}$  берут из таблиц для различных узких фракций.

5. Для количественного определения ароматических углеводородов используют также методы, основанные на ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии. Методы основаны на том, что интенсивности полос в спектрах поглощения ароматических углеводородов пропорциональны их концентрации во фракции. Так, например, предложены методы определения ароматических углеводородов в бензиновых и керосино-газойлевых фракциях на основании интенсивности полосы поглощения при 1600 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связи С=С в ароматическом кольце) в ИК-спектрах<sup>1</sup> и интенсивностей полос при 198 нм (для бензольных углеводородов) и 225 нм (для нафталиновых углеводородов) в УФ-спектрах<sup>2</sup>.

#### *Выделение ароматических углеводородов*

Выделение ароматических углеводородов легких и средних фракций проводят с помощью жидкостно-адсорбционной хро-

<sup>1</sup> Ковачева К., Димов Н., Панкова М. // Химия и технология топлив и масел. 1979. № 2. С. 57; Бакулин Р. А. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1979. № 5. С. 32.

<sup>2</sup> Чередниченко В. П., Фадеев В. С. Расширение и уточнение программы исследования нефтей. Грозный, 1976. С. 80.

матографии (проявительно-вытеснительный вариант) с применением в качестве элюента (проявителя) изопентана и в качестве вытеснителя этилового спирта<sup>1</sup>. Этим же методом можно выделить также ароматические углеводороды масляных фракций нефти и разделить эти углеводороды на моноциклические, бициклические и полициклические. Для этого в хроматографическую колонку с силикагелем добавляют исследуемую масляную фракцию в виде раствора в легком алкане, например в изопентане. После того как адсорбент пропитается, в колонку заливают вначале изопентан, затем бензол и спирто-бензольную смесь (1 : 1). Отбирают пробы элюата, выходящего из колонки, и определяют их показатели преломления. Вначале из колонки выходит смесь нафтенных и алканов, затем моноциклические арены ( $n$  от 1,5 до 1,53), затем бициклические ( $n$  от 1,53 до 1,55), потом полициклические арены ( $n$  от 1,55 и выше).

Для выделения полициклических ароматических углеводородов используют также и химические методы.

Так, многократной обработкой пикриновой кислотой можно выделить из средних и высших фракций нефти значительную долю полициклических ароматических углеводородов в виде пикратов. При разложении пикратов водой выделяются полициклические арены.

Фенантроновые углеводороды можно выделить из нефтяных фракций в виде аддуктов с малеиновым ангидридом и после гидролиза ангидридных групп в аддуктах с последующим фотохимическим разложением образовавшихся дикарбоновых кислот получить эти углеводороды в чистом виде.

Если из нефтяной фракции необходимо только удалить ароматические углеводороды (без их выделения в чистом виде), то с этой целью проводят сульфирование фракции избытком концентрированной серной кислоты или смесью Каттвинкеля (раствор пентоксида фосфора в серной кислоте). В случае бензиновых фракций все арены переходят в слой кислоты в виде сульфокислот.

В случае средних и высших фракций нефти часть сульфокислот остается в углеводородном слое и для их удаления необходимо промывать углеводородный слой водным раствором щелочи. Промывка может привести к образованию стойких эмульсий.

<sup>1</sup> Рябов В. Д. Физико-химические методы исследования углеводородов и других компонентов нефти и газа. М.: ГАНГ, 1996. С. 28.

Поэтому лучше перед сульфированием к фракции добавлять *n*-гексан или *n*-гептан, чтобы уменьшить растворимость арен-сульфокислот.

### Идентификация ароматических углеводородов

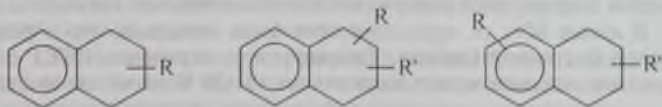
Для идентификации ароматических углеводородов используют как физико-химические методы (УФ-, ИК-спектроскопию, масс-спектрометрию, ЯМР-спектроскопию, газовую хроматографию), так и химические методы.

Для химической идентификации ароматических углеводородов можно использовать получение их кристаллических производных (пикраты в случае полициклических углеводородов, пербромиды — в случае алкилбензолов).

Классические примеры применения химических методов для идентификации и выделения ароматических углеводородов нефти находим в трудах В. В. Марковникова<sup>1</sup>. Сульфированием различных фракций бакинской нефти были получены сульфокислоты, которые переводили в соли. Соли очищали кристаллизацией. Очищенные соли превращали в хлорангидриды сульфокислот действием пятихлористого фосфора; последние превращали в амиды действием спиртового раствора аммиака. Из очищенных солей сульфокислот получали исходные ароматические углеводороды, нагревая соли с соляной кислотой в запаянных ампулах.

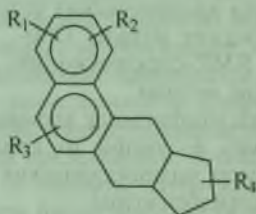
### 3.4. Углеводороды смешанного строения

Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат ароматические, нафтеновые кольца и алкильные группы. Иногда их называют гибридными углеводородами. Простейшие гибридные углеводороды находятся в керосиновых фракциях, например тетралин и его гомологи:

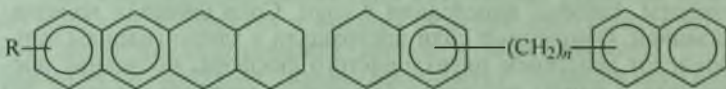


<sup>1</sup> Марковников В. В. Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 368.

Особенно много гибридных углеводородов в масляных фракциях. О строении этих углеводородов известно мало. Предполагают, что их молекулы содержат бензольные, нафталиновые ядра, конденсированные с циклопентановыми и циклогексановыми кольцами, например:



С. Р. Сергиенко<sup>1</sup> предполагает для гибридных углеводородов масляных фракций следующие структуры:



Полициклические ароматические и гибридные углеводороды с короткими боковыми цепями ухудшают вязкостные свойства масел и уменьшают их стабильность против окисления, поэтому они являются нежелательными компонентами нефтяных смазочных масел.

#### § 4. НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Ранее существовала точка зрения, что алкены либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах.

В конце 80-х гг. прошлого века было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов СССР содержание алкенов может достигать до 15—20 % от массы нефти.

<sup>1</sup> Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959.



Установлено, что алкены ряда нефтей имеют высокую молекулярную массу и являются, по-видимому, продуктами радиолитического распада алканов под действием естественного радиоактивного излучения в условиях залежи. Известно, что при радиолитическом распада алканов происходит распад связей C—H.

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.).

#### 4.1. Алкены (олефины)

Газообразные этиленовые углеводороды (этилен, пропилен, бутилены) находятся в газах термической и каталитической переработки нефти. Газы термического крекинга под давлением (крекинг жидкофазный, 470—520 °С, давление 20—50 атм.) содержат 20—25 об. % алкенов и газы пиролиза (800—900 °С, давление ок. 1 атм.) содержат 40—50 об. % алкенов. При сравнении этих данных видно, что с уменьшением давления процесса содержание алкенов в газах увеличивается.

В табл. 12 представлены данные по химическому составу газов различных процессов термической переработки нефти и каталитического крекинга.

Жидкие продукты процессов термической и каталитической переработки нефти содержат также значительные количества алкенов. Так, бензины термического крекинга содержат 30—35 % алкенов, бензины каталитического крекинга — до 10 % олефинов. Углеводороды с двойной связью, содержащиеся в нефтепродуктах, можно подразделить на следующие группы:

- 1) алкены нормального и изостроения;
- 2) циклоалкены (циклогексен, циклопентен и их гомологи);
- 3) ароматические углеводороды с двойной связью в боковой цепи (стирол, инден, их гомологи).

Общее содержание непредельных углеводородов в различных фракциях бензина термического крекинга уменьшается с увеличением температуры кипения фракций; уменьшается также и содержание олефинов, в то время как содержание циклоалкенов и стиролов увеличивается.

Таблица 12. Состав газов термических процессов и каталитического крекинга нефтяного сырья, об. %

Компонент	Термический крекинг	Коксование	Пиролиз	Каталитический крекинг
H <sub>2</sub>	0,4	1—2	~1,0	1—1,5
CH <sub>4</sub>	16—20	20—30	10—20	8—12
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19—20	15—20	6—10	8—10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	25—28	5—10	1—2	10—15
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9—10	10—15	1—2	20—25
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	5—7	3—5	—	8—12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2—3	10—15	20—30	2—3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9—10	20—25	12—15	10—15
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9—10	10—15	1—2	15—20
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1—5	—	3—5	—

Алкены — C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> — газы; C<sub>5</sub>—C<sub>17</sub> — жидкости. Остальные — твердые вещества.  $\alpha$ -Алкены нормального строения имеют более низкие температуры кипения и плавления (табл. 13), чем соответствующие алканы нормального строения, но более высокие плотности и показатели преломления.

Таблица 13. Константы *n*-пентана и 1-пентена

Углеводороды	T <sub>кип</sub> , °C	T <sub>пл</sub> , °C	$\rho_4^{20}$
Пентан	36	-129	0,626
1-Пентен	30	-165	0,641

Разветвленные алкены симметричного строения имеют значительно более высокие температуры кипения, плавления и плотности (табл. 14), чем остальные изомеры.

Таблица 14. Константы 2,3-диметил-2-бутена и 1-гексена

Углеводороды	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\rho_4^{20}$
2,3-Диметил-2-бутен	73,2	-75,4	0,7088
1-Гексен	63,5	-140	0,6740

Обычно *цис*-изомеры алкенов имеют более высокие температуры кипения, чем *транс*-изомеры. Алкены имеют более высокие октановые числа, чем соответствующие алканы с прямой цепью (1-гептен и 3-гептен имеют октановые числа, соответственно равные 65 и 95).

Адсорбционная способность алкенов ниже, чем адсорбционная способность ароматических углеводородов, но выше, чем насыщенных углеводородов. На этом различии основано количественное определение олефинов в нефтепродуктах методом адсорбционной хроматографии в присутствии флюоресцирующих индикаторов (см. разд. 5.1).

#### 4.1.1. Химические свойства алкенов

Рассмотрим химические свойства алкенов, имеющие специальное значение для химии нефти.

##### *Присоединение водорода*

Водород присоединяется к алкенам при комнатной температуре в присутствии мелкоизмельченной платины или палладия; в присутствии никеля — при 180 °С:

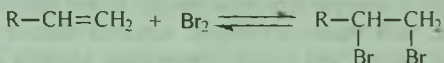


Нужно отметить, что в этих условиях ароматические углеводороды не подвергаются гидрированию, поэтому путем гидрирования можно определить содержание алкенов в крекинг-бензинах. При определении содержания олефинов в нефтяных продуктах методом гидрирования определяют водородное число, т. е. число миллилитров водорода, приведенных к нормальным условиям (760 мм рт. ст., 0 °С), поглощенных 1 г вещества.

В настоящее время метод водородных чисел не используется в аналитических целях.

## Галогенирование

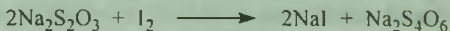
Аналитическое значение имеет реакция присоединения галогенов к алкенам. При комнатной температуре реакция присоединения селективно проходит лишь в случае йода; бром и хлор не только присоединяются, но и замещают атомы водорода. Чтобы исключить реакцию замещения, бромирование нужно проводить в темноте, при пониженных температурах:



В этом случае реакция бромирования может служить для отделения непредельных углеводородов от остальных углеводородов и их выделения в виде дибромидов перегонкой ( $T_{\text{кип}}$  дибромидов намного выше  $T_{\text{кип}}$  углеводородов).

На реакциях присоединения брома и йода основано количественное определение алкенов в нефтяных продуктах методами бромных и йодных чисел. Бромное или йодное число — это количество граммов соответственно брома или йода, поглощенное 100 г исследуемого продукта. Метод йодных чисел (метод Маргошеса) состоит в следующем.

К навеске анализируемого продукта (0,1—0,3 г) добавляют избыток титрованного раствора йода. Часть йода реагирует с алкенами, содержащимися в навеске; избыток йода определяется титрованием тиосульфатом натрия в присутствии крахмала как индикатора



Разность между количеством взятого йода и количеством йода, не вступившего в реакцию и определенного титрованием, равняется количеству йода, вступившего в реакцию ( $a$ ). Зная величину навески ( $b$ ), можно легко рассчитать йодное число (ИЧ):

$$\text{ИЧ} = \frac{100a}{b}$$

и на его основе — процентное содержание алкенов:

$$P = \frac{\text{ИЧ}}{\text{ИЧ}_{\text{теор}}} \cdot 100,$$

где  $ИЧ_{\text{тср}}$  — теоретическое йодное число, рассчитанное из предположения, что исследуемое вещество целиком состоит из алкенов:

$$ИЧ_{\text{тср}} = \frac{254 \cdot 100}{M}$$

Отсюда

$$P = \frac{ИЧ}{254} M,$$

где  $M$  — молекулярная масса анализируемого продукта; 254 — молекулярная масса йода.

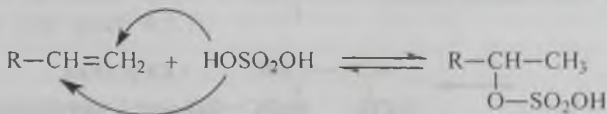
Метод Маргошеса может давать заниженные результаты вследствие неполноты присоединения йода к олефинам с пониженной реакционной способностью.

Метод Кауфмана состоит в том, что на навеску действуют титрованным раствором брома в метаноле в темноте. Затем в колбу вносят избыток 10%-ного раствора йодида калия; при этом происходит взаимодействие непрореагировавшего брома с йодидом калия с образованием эквимолекулярного количества йода, который оттитровывают тиосульфатом натрия. В случае метода Кауфмана возможны завышенные результаты вследствие реакции замещения<sup>1</sup>.

#### Присоединение серной кислоты

Серная кислота различной концентрации может абсорбировать различные газообразные алкены с образованием алкилсульфатов: 98%-ная  $H_2SO_4$  поглощает  $C_2H_4$ ; 80%-ная —  $C_3H_6$ ; 75–77%-ная — бутен-1; 55–58%-ная — изобутилен.

Для удаления алкенов из крекинг-бензинов применяют 80%-ную серную кислоту:

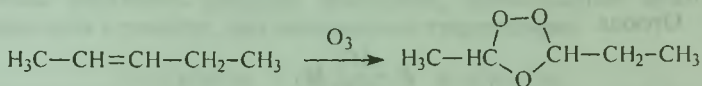


<sup>1</sup> В работе (Рябов В. Д., Чернова О. Б. // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 2. С. 42) предлагается новый метод определения йодного числа с помощью бромирования навески бромной водой. В этом случае практически не происходит реакция замещения.

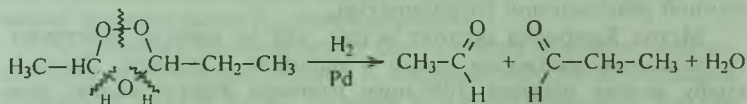


## Озонирование алкенов

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



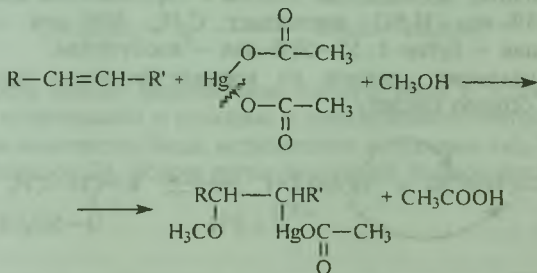
Разрушение озонида под действием молекулярного водорода приводит к образованию карбонильных соединений — альдегидов или кетонов, по составу которых можно судить о положении двойной связи в молекуле алкена:



На реакции озонирования алкенов основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах на приборе АДС (анализатор двойных связей).

## Присоединение ацетата ртути

Ацетат ртути присоединяется к алкенам при комнатной температуре в присутствии метилового спирта:



Продукт реакции, представляющий собой белый осадок, может быть легко разрушен действием разбавленного раствора хлороводородной кислоты, при этом алкены выделяются в чистом

виде. Этот метод позволяет отделить алкены от смеси других углеводородов и выделить их в чистом виде. Например, для выделения олефинов из бензина каталитического крекинга определенное количество бензина обрабатывают ацетатом ртути в метаноле; от реакционной смеси отгоняют водяным паром остальные углеводороды; остаток разлагают разбавленной хлороводородной кислотой и выделяют алкены.

#### **4.1.2. Количественное определение, выделение и идентификация алкенов**

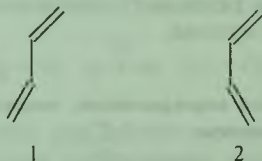
Количественное определение алкенов в нефтяных продуктах проводится методом бромных и йодных чисел, методом жидкостно-адсорбционной хроматографии в присутствии флюоресцирующих индикаторов (см. разд. 5.1), а также озонметрическим методом.

Отделение алкенов от нефтепродуктов можно проводить с помощью 80%-ной серной кислоты; для выделения их в чистом виде используют реакцию с ацетатом ртути в метаноле. В настоящее время разработаны методы анализа нефтепродуктов, содержащих алкены, хроматографическим путем. Так, в случае жидкостно-адсорбционной хроматографии на  $\text{SiO}_2$  после разделения нефтепродукта или фракции нефти, содержащих алкены, на ароматическую часть и смесь алканов, нафтенов и алкенов из последней выделяют алкены, используя адсорбент  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ , который избирательно сорбирует алкены. Насыщенные углеводороды вымывают из колонки, используя в качестве элюента легкий алкан, а алкены вытесняют этанолом. Для идентификации алкенов, наряду со спектральными, нередко используют химические методы. Так, для установления положения двойной связи в молекуле алкена применяют озонирование (см. разд. 4.1.1).

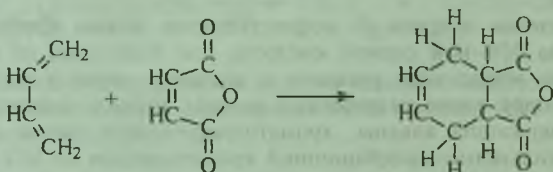
#### **4.2. Диолефины (диены)**

В продуктах парофазного крекинга и пиролиза может содержаться от 5 до 15 % диолефинов. Это — бутadiен, пиперилен, циклопентадиен. Все эти диолефины являются диолефинами с конъюгированными связями.

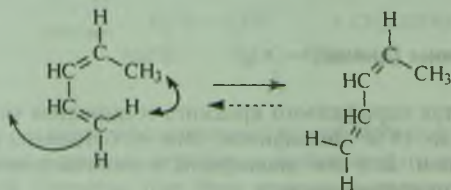
Диолефины с конъюгированными связями вступают в реакцию диенового синтеза (реакция Дильса — Альдера). Реакционная способность диенов зависит от их строения. Из двух возможных компланарных систем диенов (1) и (2)



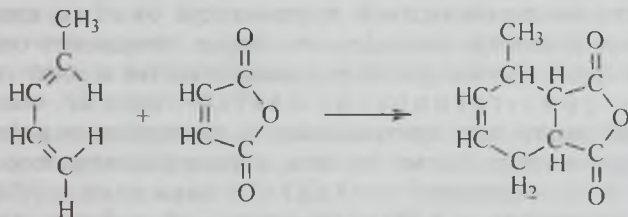
только диены с *цис*-расположением двойных связей (2) вступают в эту реакцию:



Циклопентадиен реагирует при комнатной температуре, так как для него возможно только *цис*оидное расположение двойных связей. Бутадиен — при температурах выше 100 °С. *цис*-Пиперилен не вступает в реакцию диенового синтеза. Для него характерна только *транс*оидная конформация, так как *цис*оидная конформация неустойчива из-за отталкивания между метильной группой и атомом водорода:



Поэтому в реакцию вступает *транс*-пиперилен в цисоидной конформации:



Диеновые углеводороды образуют комплексные соединения с аммиачным раствором ацетата одновалентной меди при температурах  $0 - (-10)^\circ\text{C}$ . При нагревании эти комплексные соединения разрушаются с выделением диенов. Отделение диенов и их количественное определение в нефтепродуктах основано на реакции диенового синтеза. Образец нефтепродукта нагревают с малеиновым ангидридом в течение нескольких часов, затем отделяют от смеси не вступивший в реакцию малеиновый ангидрид действием водного раствора щелочи. После промывки и сушки образца отгоняют углеводороды и получают в остатке кристаллы аддукта, по массе которых можно рассчитать процентное содержание диенов в нефтепродукте.

## § 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ

Определение химического состава нефтяных фракций и других нефтяных продуктов имеет большое значение, так как их эксплуатационные свойства обусловлены химическим составом.

Как следует из предыдущих глав, определение индивидуального химического состава даже бензиновых фракций нефти представляет собой довольно сложную задачу и требует значительного времени, поэтому такой анализ проводится в особых случаях. Обычно используют более быстрые методы анализа, которые позволяют определить групповой или структурно-групповой состав нефтяных фракций.

Групповой состав низших и средних фракций нефти показывает содержание в этих фракциях углеводородов различных групп (содержание аренов, нафтенов и алканов).

Детализированный групповой состав, кроме содержания углеводородов различных групп, показывает содержание подгрупп углеводородов, входящих в состав каждой группы. Структурно-групповой состав высших масляных фракций нефти дает представление о соотношении различных структурных групп (ароматических, нафтеновых ядер, алкановых цепей) в так называемой «средней молекуле» данной масляной фракции, т. е. в такой гипотетической молекуле, элементный состав которой одинаков с элементным составом масляной фракции при равенстве молекулярных масс.

Точно определить групповой состав масляных фракций, как это делается для бензиновых фракций, нельзя, так как масляные фракции содержат много углеводородов смешанного строения, которые нельзя отнести ни к алканам, ни к аренам, ни к нафтеновым углеводородам. Поэтому масляные фракции обычно характеризуют структурно-групповым составом.

### **5.1. Определение группового состава и детализированного группового состава бензиновых фракций**

Определение группового состава основано на различии физико-химических свойств углеводородов различных рядов, в частности на различии простых и комбинированных констант. Поскольку эти константы являются аддитивными величинами, можно рассчитать групповой состав, зная константы углеводородов каждой группы и константы исследуемой фракции. Наиболее простым методом определения группового состава бензиновых фракций нефти является метод анилиновых точек.

Анилиновая точка (АТ), как было сказано выше, это температура, при которой происходит взаимное растворение смеси равных объемов анилина и углеводорода. Чем легче углеводород растворяется в анилине, тем ниже его анилиновая точка. Анилиновая точка увеличивается при переходе от углеводородов ароматического ряда ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) к нафтенам ( $\sim 60^\circ\text{C}$ ) и от нафтенов к алканам ( $70\text{--}80^\circ\text{C}$ ). Олефины и циклоолефины имеют более низкие АТ, чем соответствующие насыщенные углеводороды.



Одним из методов определения АТ является метод равных объемов. По этому методу берут равные объемы анилина и углеводородов (по 2 мл) и при перемешивании нагревают до полного растворения. За АТ принимается температура начала помутнения раствора при его охлаждении. Анилин должен быть свежеперегнанным и высушенным, его чистота проверяется путем определения АТ *n*-гептана (70,1 °С),

Для анализа бензина методом анилиновых точек его разгоняют в ректификационной колонке на следующие фракции: 60—95 °С — бензольная; 95—122 °С — толуольная; 122—150 °С — содержит этилбензол, ксилолы; 150—175 °С — ароматические углеводороды C<sub>9</sub>; 175—200 °С — ароматические углеводороды C<sub>10</sub>.

Каждую фракцию исследуют отдельно. Сначала определяют АТ каждой фракции; затем извлекают из каждой фракции ароматические углеводороды (сульфированием или адсорбцией) и определяют АТ деароматизированных фракций. Содержание ароматических углеводородов в процентах рассчитывают по формуле<sup>1</sup>

$$X = K(T_2 - T_1),$$

где *K* — анилиновый коэффициент, равный массовому процентному содержанию ароматических углеводородов, при котором разность АТ равна 1 °С;

*T*<sub>1</sub> — АТ исходной фракции, °С;

*T*<sub>2</sub> — АТ фракции после удаления ароматических углеводородов, °С.

Величины *K* найдены для любой из названных фракций путем приготовления искусственных смесей углеводородов, выкипающих в пределах кипения этих фракций:

$$K = \frac{X}{T_2 - T_1}.$$

Коэффициент *K* для каждой фракции находят в таблицах в зависимости от объемного процентного содержания ароматических углеводородов, которое можно определить сульфированием. После определения содержания ароматических углеводородов на

<sup>1</sup> В настоящее время имеются другие, более быстрые и точные методы определения ароматических углеводородов (см. разд. 3.3).

основании значения  $T_2$  с помощью специальных таблиц находят содержание нафтенов в деароматизированных фракциях.

По разности находят процентное содержание алканов.

**Пример<sup>1</sup>.** Анилиновые точки фракции 60—95 °С бензина до и после удаления ароматических углеводородов:

$$T_1 = 48 \text{ °С}; T_2 = 59 \text{ °С}.$$

Приближенная объемная концентрация ароматических углеводородов в этой фракции (метод сульфирования) — 12 %. Тогда  $K$  по таблице равен 1,15. Следовательно,  $X = 1,15(59 - 48) = 12,65$  мас. %. По другой таблице для  $T_2 = 59 \text{ °С}$  находим, что концентрация нафтенов в деароматизированной фракции 60—95 °С равна 36 мас. %. Тогда в исходной фракции содержание нафтенов равно:

$$Y = \frac{100 - 12,65}{100} \cdot 36 = 31,45 \text{ \%}.$$

Содержание алканов:

$$Z = 100 - 12,65 - 31,45 = 55,9 \text{ \%}.$$

При определении детализированного группового состава бензиновых фракций помимо процентного содержания аренов (% Ar), нафтенов (% Н) и алканов (% А) находят процентное содержание циклопентановых (%  $H_{C_5}$ ) и циклогексановых (%  $H_{C_6}$ ) углеводородов, алканов нормального строения (%  $n$ -А) и изоалканов (% *изо*-А).

Раздельное определение циклогексановых и циклопентановых углеводородов основано, как уже говорилось, на реакции Н. Д. Зелинского. Раздельное определение алканов с прямой цепью и изоалканов проводится с помощью молекулярного сита 5А, избирательно поглощающего алканы с прямой цепью. На рис. 52 приведена схема определения детализированного группового состава бензинов прямой гонки. После определения группового состава бензиновую фракцию разделяют на ароматическую и нафтенно-алкановую части с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии. Одну часть смеси нафтенов и алканов пропускают над Pt/C при 300 °С; любым методом в ката-

<sup>1</sup> Исагулянец В. И., Егорова Г. М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. М.: Химия, 1965. С. 179.

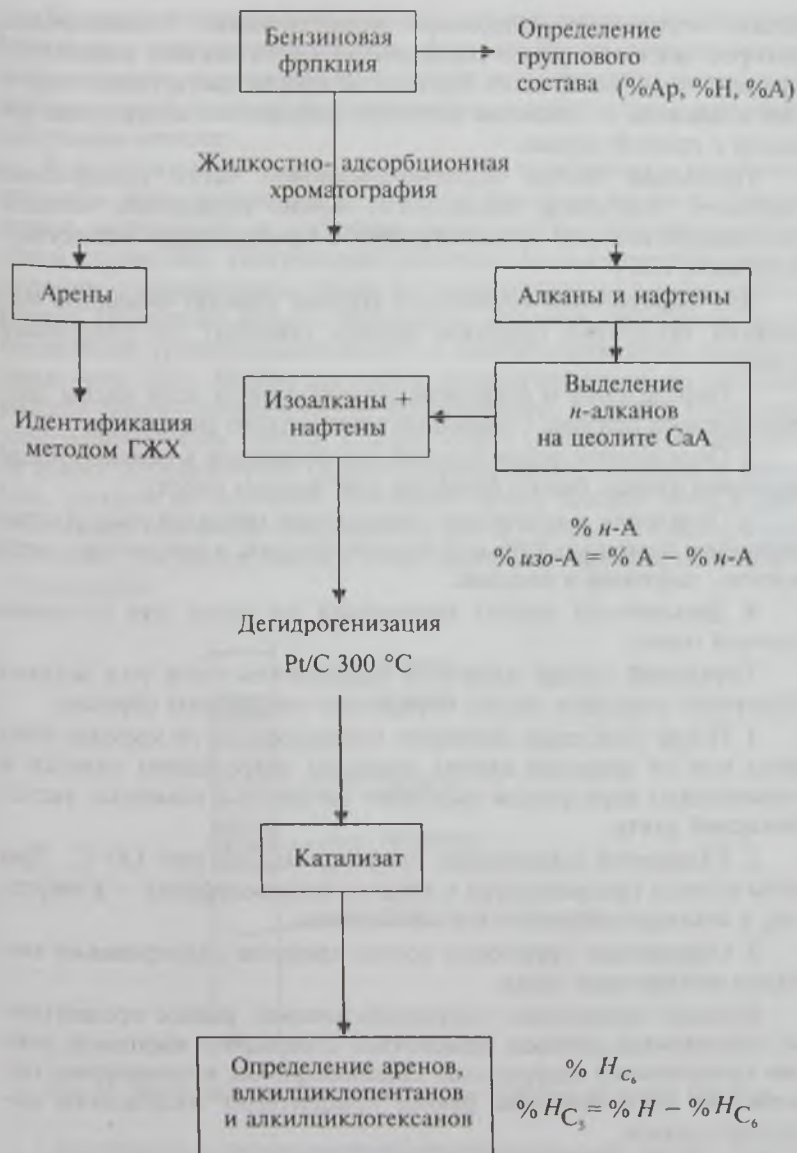


Рис. 52. Схема определения детализированного группового состава бензинов прямойгонки

лизате определяют содержание ароматических углеводородов, которое численно равно содержанию шестизвенных нафтен в нафтенно-алкановой части бензина. В другой части смеси нафтен и алканов с помощью цеолитов определяют содержание алканов с прямой цепью.

Групповой состав нафтенно-алкановой части (содержание нафтен, *n*-алканов, изоалканов) можно определить методом газо-адсорбционной хроматографии с применением молекулярного сита 13X<sup>1</sup>.

Для определения группового состава крекинг-бензинов или жидких продуктов пиролиза анализ проводят по следующей схеме:

1. Определение и отделение диолефинов от всей массы анализируемого бензина с помощью малеинового ангидрида.
2. Определение непредельных углеводородов в бензине после удаления диенов (метод бромных или йодных чисел).
3. Отделение и вторичное определение непредельных углеводородов с помощью 80%-ной серной кислоты и получение смеси аренов, нафтен и алканов.
4. Дальнейший анализ проводится по схеме для бензинов прямой гонки.

Групповой состав олефинов крекинг-бензинов или жидких продуктов пиролиза можно определить следующим образом:

1. После отделения диеновых углеводородов от крекинг-бензина или от фракции смолы пиролиза нагреванием навески с малеиновым ангидридом выделяют олефины с помощью уксуснокислой ртути.

2. Гидрируют выделенные олефины над Ni при 150 °С. При этом алкены превращаются в алканы, циклоолефины — в нафтены, а алкенилбензолы — в алкилбензолы.

3. Определяют групповой состав продукта гидрирования методом анилиновых точек.

Находят процентное содержание алканов, равное процентному содержанию алкенов, процентное содержание нафтен, равное процентному содержанию циклоолефинов, и процентное содержание алкилбензолов, равное процентному содержанию алкенилбензолов.

<sup>1</sup> Денисенко А. Н., Сидоров Р. И., Петрова В. И. // Химия и технология топлив и масел. 1976. № 8. С. 56.

Быстрым методом определения группового состава бензинов крекинга и риформинга (определение олефинов, ароматических углеводородов, суммы нафтенов и алканов) является метод жидкостно-адсорбционной хроматографии в присутствии флюоресцирующих веществ.

К исследуемому бензину добавляется в небольшом количестве смесь флюоресцирующих веществ (полициклические соединения, выделяемые из нефтяных смол, вместе с жировым красителем судан III). Полученный раствор заливают в стеклянную колонку с силикагелем, после его впитывания заливают вытеснитель (этиловый спирт). По высоте колонки происходит распределение углеводородов вместе с соответствующими красителями (рис. 53). Краситель судан концентрируется на границе раздела спирт—ароматические углеводороды. Колонку освещают ультрафиолетовым светом; каждая зона в ультрафиолетовом свете имеет определенную окраску, кроме зоны нафтенов и алканов, которая не окрашена. Измеряют длину каждой зоны и рассчитывают объемное содержание каждой группы углеводородов, допуская, что длина каждой зоны пропорциональна объему углеводородов.

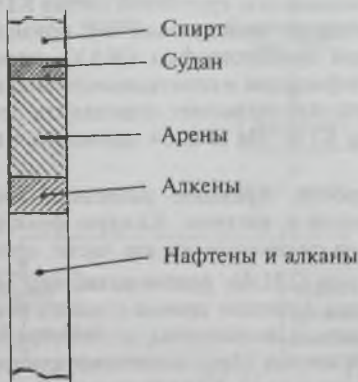


Рис. 53. Хроматограмма: распределение компонентов по высоте колонки

Групповой и одновременно индивидуальный состав бензиновых фракций успешно определяется методом газо-жидкостной хроматографии с применением капиллярных колонок. Та-



ким образом можно определить групповой и индивидуальный состав легких бензиновых фракций с температурой кипения до 150–180 °С. С этой целью образец бензина разделяют методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на ароматическую и нафтено-алкановую часть, каждую из которых анализируют на хроматографе с применением капиллярной колонки и получают довольно сложные хроматограммы. Каждый пик идентифицируют с помощью модельных углеводородов. Затем определяют концентрацию каждого углеводорода и рассчитывают групповой и детализированный групповой составы.

## 5.2. Определение детализированного группового состава керосино-газойлевых фракций

Групповой состав керосино-газойлевых фракций (КГФ) нефти (200–350 °С) может быть определен методом анилиновых точек, но лишь приблизительно, так как анилиновые коэффициенты для этих фракций являются весьма приближенными величинами вследствие сложности их химического состава.

Более точно определить групповой состав КГФ можно комбинированным методом, основанным на применении жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ), комплексообразования, четкой ректификации и спектрального анализа. Комбинированный метод анализа позволяет определить детализированный групповой состав КГФ. На рис. 54 приводится схема этого анализа.

Вначале широкую фракцию разделяют на узкие 50°-ные фракции перегонкой в вакууме. Каждую фракцию разделяют с помощью ЖАХ на силикагеле на две части: арены (Ar) и смесь алканов и нафтенов ( $\Sigma$ Н,А). Арены разделяют методом ЖАХ на  $Al_2O_3$  с получением фракции аренов с одним бензольным ядром ( $Ar_1$ ) (алкилбензолы, алкилинданы, алкилтетралины) и фракции полициклических аренов ( $Ar_2$ ) (алкилнафталины, алкилдифенилы, алкилантрацены и т. д.). Каждая из этих фракций может быть подвергнута хромато-масс-спектрометрическому анализу. Из смеси алканов и нафтенов комплексообразованием с карбамидом можно выделить *n*-алканы (*n*-А) и определить их количество и состав методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ). Оставшуюся после выделения *n*-алканов смесь изоалканов и нафтенов

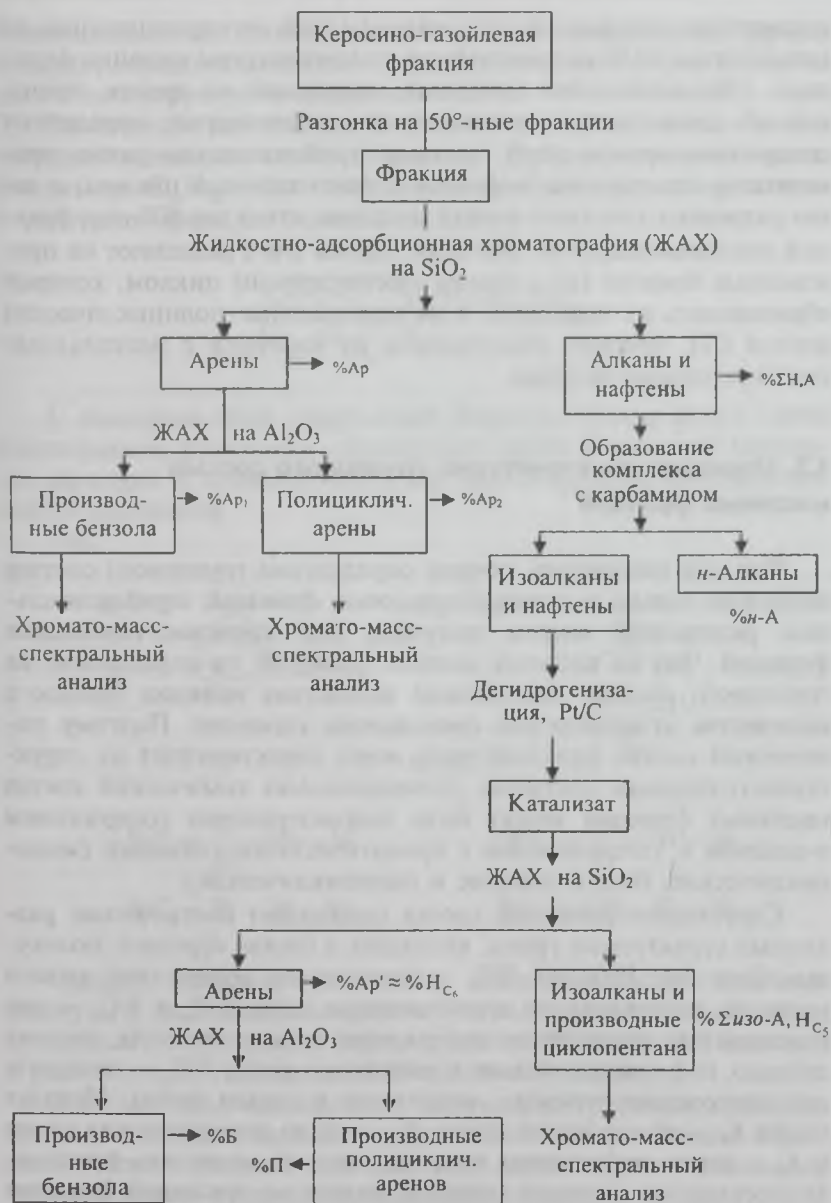


Рис. 54. Схема определения детализированного группового состава КГФ

подвергают парофазной или жидкофазной дегидрогенизации на катализаторе Pt/C (в зависимости от температуры кипения фракции). Образовавшийся катализат, состоящий из аренов, производных циклопентана и изоалканов, анализируют: определяют содержание аренов (Ар'), которое приблизительно равно процентному содержанию нафтенов с шестизвенным циклом, и далее разделяют катализат по той же схеме, что и для 50°-ных фракций исходной широкой фракции. Арены (Ар') разделяют на производные бензола (Б) с одним шестичленным циклом, которые образовались из нафтенов, и на производные полициклических аренов (П), которые образовались из нафтенов с несколькими шестичленными циклами.

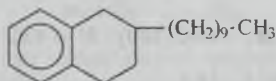
### 5.3. Определение структурно-группового состава масляных фракций

Как уже говорилось, точное определение группового состава возможно только в случае бензиновых фракций; приблизительные результаты можно получить для керосино-газойлевых фракций. Что же касается высших фракций, то определение их группового состава невозможно вследствие наличия большого количества углеводородов смешанного строения. Поэтому химический состав фракций чаще всего характеризуют их структурно-групповым составом. Дополнительно химический состав масляных фракций может быть охарактеризован содержанием *n*-алканов и углеводородов с ароматическими кольцами (моноциклические, бициклические и полициклические).

Структурно-групповой состав показывает соотношение различных структурных групп, входящих в состав «средней молекулы» фракции. Находят %C<sub>а</sub> — процентное содержание атомов углерода, составляющих ароматические ядра; %C<sub>н</sub> и %C<sub>п</sub> — соответственно процентное содержание атомов углерода, составляющих нафтеновые кольца и алкановые цепи; %C<sub>к</sub> — процентное содержание углерода, входящего в состав колец. Находят также K<sub>0</sub> — общее число колец, K<sub>а</sub> — число ароматических колец и K<sub>н</sub> — число нафтеновых колец в «средней молекуле» фракции. Молекулярную формулу «средней молекулы» масляной фракции C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> находят на основании определения элементного состава и молекулярной массы фракции. Если бы *n* и *m* в этой формуле

были целыми числами и можно было бы написать структурную формулу «средней молекулы» фракции, то можно было бы легко рассчитать структурно-групповой состав.

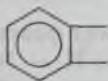
Рассмотрим именно такой идеальный случай, когда  $n$  и  $m$  в «средней молекуле» какой-то высшей фракции — целые числа, например  $C_{20}H_{32}$ . Эта молекулярная формула соответствует структурной формуле  $\beta$ -децилтетралина:



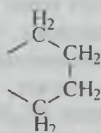
С помощью этой структурной формулы можно легко найти соотношение различных структурных групп в «средней молекуле» фракции и, следовательно, рассчитать структурно-групповой состав последней.

Так,

$$K_s = 1$$



$$K_n = 0,66$$



$$K_0 = 1,66$$

$$\%C_s = \frac{6}{20} \cdot 100 = 30$$

$$\%C_n = \frac{4}{20} \cdot 100 = 20$$

$$\%C_k = 30 + 20 = 50$$

$$\%C_n = 100 - 50 = 50$$

Однако «средним молекулам» высших фракций отвечают формулы с дробными значениями  $n$  и  $m$ , и, следовательно, нельзя написать структурную формулу «средней молекулы» фракции и рассчитать по ней структурно-групповой состав.

Поэтому для определения структурно-группового состава средних и высших фракций нефти имеется ряд методов. Методологической основой для всех них является так называемый «прямой метод» структурно-группового анализа.

**Прямой метод.** Нахождение структурно-группового состава с помощью этого метода основано на определении содержания

водорода, углерода и молекулярной массы исследуемой фракции до и после полного ее гидрирования. Рассмотрим конкретный пример.

Предположим, что средняя молекулярная масса ( $M$ ) какой-либо фракции равна 500, а элементный анализ дает следующие результаты: С — 87 %, Н — 13 %. Определим молекулярную (эмпирическую) формулу фракции  $C_nH_m$ . Находим массу углерода в моле фракции:

$$M_1 = (\%C/100) \cdot M = 435.$$

Тогда  $n = 435/12,011 = 34,4$ .

Масса водорода равна  $500 - 435 = 65$  и  $n = 65/1,0079 = 64,5$ .

Следовательно, эмпирическая формула такова:  $C_{36,2}H_{64,5}$ . Если провести полное гидрирование фракции, то все ароматические ядра превратятся в нафтеновые и число атомов водорода в «средней молекуле» фракции увеличится на число атомов углерода, находившихся в ароматических ядрах, так как при полном гидрировании каждый углеродный атом ароматического ядра присоединяет один атом водорода.

Предположим, что после гидрирования фракция имела следующий элементный состав: С — 86 %, Н — 14 %,  $M = 505,7$ . Произведя расчет, найдем, что эмпирическая формула после гидрирования ( $C_nH_m$ ) выражается формулой  $C_{36,2}H_{70,2}$ . Таким образом, имеем следующие исходные данные для расчета:

до гидрирования:  $M = 500$ ;  $C_{36,2}H_{64,5}$ ;

после гидрирования:  $M = 505,7$ ;  $C_{36,2}H_{70,2}$ .

Необходимо определить основные показатели структурно-группового состава.

*Определение  $C_a$ ,  $K_a$ .* Увеличение числа атомов водорода в «средней молекуле» фракции после гидрирования равно  $70,2 - 64,4 = 5,8$ . Следовательно, число ароматических атомов углерода в «средней молекуле» фракции до гидрирования равно 5,8 (так как при гидрировании каждый ароматический атом углерода присоединяет один атом водорода). Процентное содержание ароматических атомов углерода:

$$C_a = \frac{5,8}{36,2} \cdot 100 = 16 \%$$

Число ароматических атомов углерода 5,8 соответствует  $K_a \cong 1$ .



*Определение  $K_0$ ,  $K_n$ .* После гидрирования в «средней молекуле» фракции содержатся только нафтеновые кольца и парафиновые цепи, причем часть нафтеновых колец образовалась из ароматических. Общее число колец  $K_0$  в этой «средней молекуле» можно найти на основании эмпирической формулы гидрированной фракции  $C_nH_{m_1}$ . Между  $n$  и  $m_1$  для насыщенных углеводородов существует следующая зависимость:

$$m_1 = 2n + 2 - 2K_0,$$

которая означает, что число атомов водорода в молекуле насыщенного моноциклического углеводорода меньше по сравнению с алканом с тем же числом атомов углерода на  $2K_0$ , так как при замыкании углеводородной цепи в кольцо теряются 2 атома водорода. То же уравнение для  $K_0$  имеет вид:

$$K_0 = n + 1 - \frac{m_1}{2}.$$

Для нашего случая

$$K_0 = 36,2 + 1 - \frac{70,2}{2} = 2,1.$$

Таким образом, общее число колец в «средней молекуле» фракции  $K_0 = 2,1$ . Число нафтеновых колец  $K_n = K_0 - K_a = 2,1 - 1 = 1,1$ .

*Определение  $C_k$ ,  $C_n$ ,  $C_p$ .* Для того чтобы установить долю углерода, приходящуюся на насыщенные кольца  $C_k$ , используется зависимость между содержанием водорода и молекулярной массой для насыщенных углеводородов различных гомологических рядов. Эта зависимость носит прямолинейный характер в координатах %Н— $M$  (рис. 55).

Для алканов с увеличением молекулярной массы %Н уменьшается, для моноциклических нафтенов %Н остается постоянным вне зависимости от молекулярной массы. Для полициклических нафтенов %Н увеличивается с увеличением молекулярной массы, причем чем больше ядер в молекуле, тем сильнее выражена эта зависимость. Это объясняется тем, что содержание водорода падает быстро с увеличением числа колец, а увеличение молекулярной массы за счет удлинения парафиновой цепи приводит к увеличению %Н.

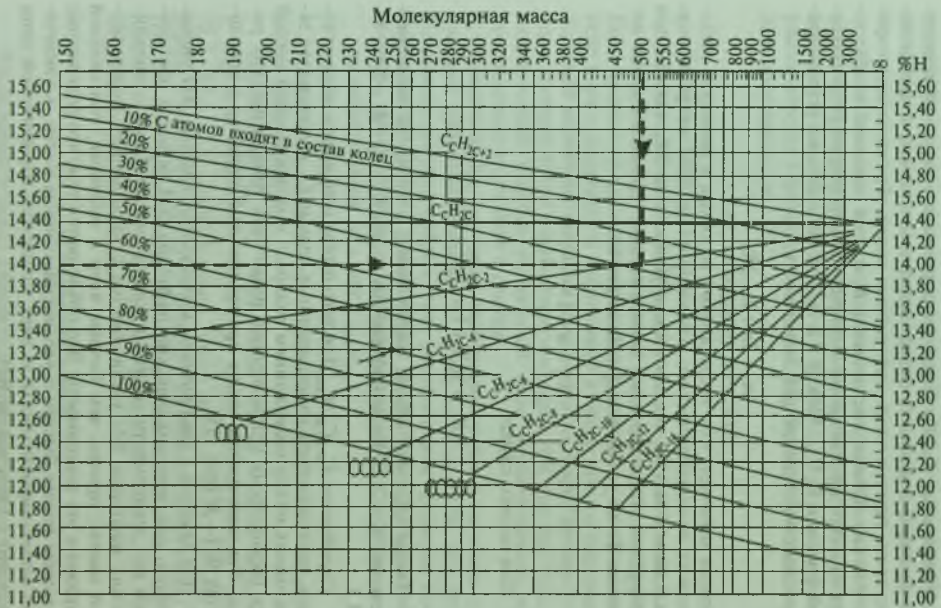

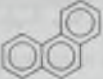
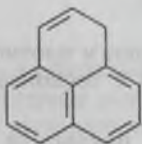


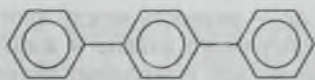
Рис. 55. Зависимость %C<sub>x</sub> от молекулярной массы и содержания водорода

График (рис. 55) составлен из предположения, что все полициклические углеводороды нефти являются ката-конденсиро-

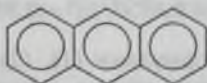
ванными линейного  или ангулярного  строения. Хотя в нефтях содержатся полициклические углеводороды и другого строения, ката-конденсированные углеводороды условно выбраны потому, что они занимают промежуточное положение среди всех полициклических углеводородов по числу атомов углерода, приходящихся на 1 кольцо:



Пери-конденсированное строение (4 атома С на 1 кольцо)



Неконденсированное строение (6 атомов С на 1 кольцо)



Ката-конденсированное строение (5 атомов С на 1 кольцо)

На графике для нашего случая ( $H = 14\%$ ;  $M = 505,7$ ) находим  $C_k = 29\%$ . Следовательно,  $C_n = C_k - C_a = 29 - 16 = 13\%$  и  $C_n = 100 - 29 = 71\%$ .

Для определения структурно-группового состава прямым методом необходимо определение элементного состава и проведение гидрирования фракции, что делает этот метод трудоемким. Поэтому разработан ряд упрощенных методов определения структурно-группового состава. Наибольшее распространение имеет метод Тадема, или метод  $n-\rho-M$ .

**Метод  $n-\rho-M$ .** Ранее этот метод был известен как метод  $n-d-M$ . По этому методу необходимо точно определить  $n_D^{20}$ ,  $\rho_4^{20}$  и  $M$  фракции (для вязких фракций  $n_D^{70}$ ,  $\rho_4^{70}$ ). На основании этих данных вычисляют структурно-групповой состав с помощью специальных формул или номограмм.

Тадема установил линейную зависимость между содержанием атомов углерода, составляющих различные структурные группы ( $C_a$ ,  $C_n$ ,  $C_k$ ), и константами фракции:

$$\%C = \frac{a}{M} + b\Delta\rho + c\Delta n, \quad (1)$$

а также зависимость между числом колец и теми же константами:

$$K = a' + b'M\Delta\rho + c'M\Delta n, \quad (2)$$

где  $M$  — средняя молекулярная масса;

$\Delta\rho$  — разность между плотностью фракции и плотностью гипотетического алкана в жидком состоянии с бесконечно большим числом углеродных атомов;

$\Delta n$  — соответствующая разность для показателя преломления;

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  — числовые константы.

Для гипотетического алкана выбраны следующие константы:

$$n_D^{20} = 1,4750; \rho_4^{20} = 0,8510.$$

В соответствии с формулами (1), (2) составлены номограммы, с помощью которых можно легко определить структурно-групповой состав фракции.

Метод  $n$ — $\rho$ — $M$  был исследован на большом количестве различных высших фракций и показал близкую сходимость с результатами анализа прямым методом.

Прямой метод, а также метод  $n$ — $\rho$ — $M$  применимы, если во фракции содержится до 2 % S, 0,5 % N и до 0,5 % O. Если содержание серы выше, то в формулы вводят поправку на серу.

Метод  $n$ — $\rho$ — $M$  нельзя применять для высокоароматизированных фракций, для которых  $\%C_a/\%C_n \geq 1,5$  и число ароматических колец больше 50 % от общего числа колец.

В этом случае применяются, кроме прямого метода, модификации метода  $n$ — $\rho$ — $M$ , в частности метод Хезельвуда. В этом методе, кроме  $n$ ,  $\rho$  и  $M$ , необходимо определение так называемого интерцепта плотности:

$$\Delta\rho = \left( \rho_4^{20} - \frac{n_D^{20}}{2} \right) - 0,1135.$$

В последнее время для определения структурно-группового состава получили распространение методы, основанные на использовании ЯМР-спектроскопии<sup>1</sup>.

**Метод ЯМР.** По спектрам ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  фракции и формуле ее «средней молекулы»  $\text{C}_n\text{H}_m$  рассчитывают параметры ее состава. С помощью спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  находят фактор ароматичности  $f_a$  и процентное содержание атомов углерода (%  $\text{C}_a$ ) по формулам:

$$f_a = \frac{I_a}{I_0}; \quad \%C_a = \frac{I_a}{I_0} \cdot 100,$$

где  $I_a$  — интегральная интенсивность сигналов ароматических атомов углерода в области 120—150 м.д.;  $I_0$  — суммарная интегральная интенсивность сигналов в спектре.

Количество ароматических атомов углерода в «средней молекуле» фракции находят по формуле

$$C_a = n f_a.$$

На основании спектра ПМР находят долю ароматических протонов

$$h_a = \frac{I_{H_a}}{I_{H_a} + I_{H_{\text{нас}}}},$$

где  $I_{H_a}$  — интегральная интенсивность ароматических протонов в области 6,4—8,3 м.д.;  $I_{H_{\text{нас}}}$  — интегральная интенсивность протонов насыщенных структур в области 0,5—4 м.д.

Умножая долю ароматических протонов на число атомов водорода в «средней молекуле», получают число ароматических атомов водорода:

$$H_a = m h_a.$$

Число атомов углерода в насыщенных структурах получают, вычитая из общего числа атомов углерода в «средней молекуле» ( $n$ ) число ароматических атомов углерода ( $C_a$ )

$$C_{\text{нас}} = n - C_a.$$

<sup>1</sup> Огородников В. Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти. Новосибирск: Наука, 1987. С. 49—67.



Число атомов водорода в насыщенных структурах получают, вычитая из общего числа атомов водорода в «средней молекуле» ( $m$ ) число ароматических атомов водорода ( $H_a$ ):

$$H_{\text{нас}} = m - H_a.$$

Число алкильных заместителей ароматического ядра ( $N$ ) в «средней молекуле» находят по формуле:

$$N = m \frac{H_a}{x},$$

где  $H_a$  — доля протонов, находящихся у  $\alpha$ -углеродных атомов боковых цепей;  $x$  — отношение водорода к углероду в насыщенных структурах, равное:

$$x = H_{\text{нас}} / C_{\text{нас}},$$

Число узловых атомов углерода ( $C_i$ ) находят по формуле

$$C_i = C_a - H_a - N.$$

Число ароматических колец в «средней молекуле» находят по формуле

$$K_a = \frac{C_i + 2}{2}.$$

Общее количество колец в «средней молекуле» ( $K_0$ ) находят на основании зависимости между  $m$  и  $n$ :

$$m = 2n + 2 - 2K_0 - n \frac{\%C_a}{100},$$

откуда

$$K_0 = n + 1 - \frac{m}{2} - \frac{n}{2} \left( \frac{\%C_a}{100} \right).$$

Количество нафтеновых колец получают, вычитая из общего числа колец ( $K_0$ ) число ароматических колец:

$$K_n = K_0 - K_a.$$

Степень замещения атомов водорода ароматических ядер ( $\sigma$ ) находят по формуле

$$\sigma = 1 - \frac{H_a}{C_a}$$

На основании спектров ПМР<sup>1</sup> можно рассчитать соотношение протонов различного типа в «средней молекуле» фракции по интенсивности соответствующих сигналов (шкала  $\delta$ ), м.д.:

Тип протона	Хим. сдвиг, $\delta$ , м.д.
Протоны $\text{CH}_3$ -групп алканов и $\text{CH}_3$ -групп в $\gamma$ -положении алкилбензолов . . . . .	0,5—1,0
Протоны $\text{CH}_2$ -групп алканов и $\beta$ - $\text{CH}_3$ -групп алкилбензолов . . . . .	1,0—1,45
Протоны нафтенов и $\text{CH}$ -групп изоалканов . . . . .	1,45—2,0
Протоны $\alpha$ - $\text{CH}_3$ -групп алкилбензолов и при $\text{C}=\text{C}$ -связи алкенов . . . . .	2,0—2,37
Протоны $\alpha$ - $\text{CH}_3$ -групп в конденсированных аренах . . . . .	2,37—2,65
Протоны $\alpha$ - $\text{CH}$ - и $\text{CH}_2$ -групп в алкилбензолах и в конденсированных аренах . . . . .	2,65—4,0
Протоны при $\text{C}=\text{C}$ -связи алкенов . . . . .	4,5—6,3
Протоны бензольных ядер . . . . .	6,3—7,05
Протоны нафталиновых колец . . . . .	7,05—7,5
Протоны поликонденсированных аренов . . . . .	7,5—8,2
Протоны ароматических колец азотсодержащих гетероциклов . . . . .	8,2—9,0

<sup>1</sup> Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнareв Д. В. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. С. 330.

## Глава III

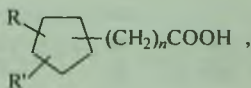
# ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА НЕФТИ

### § 1. КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ

Содержание кислорода в нефтях невелико (0,1—2 %). В нефтях находятся такие кислородные соединения, как нефтяные кислоты и фенолы. Значительное количество кислорода нефти приходится на смолы — вещества, которые кроме С, Н и О содержат N и S.

Нефтяные кислоты находятся в средних фракциях нефтей, выкипающих выше 250 °С, в количестве нескольких процентов и представляют собой смесь органических кислот, в которой преобладают алифатические и нафтеновые кислоты.

Нафтеновые кислоты — кислоты общей формулы  $C_nH_{2n-1}COOH$ , являются производными нафтеновых углеводородов — циклопентана и циклогексана, откуда и происходит их название. Установлено, что нафтеновые кислоты в зависимости от типа могут быть в основном производными либо циклопентана, либо циклогексана, причем карбоксильная группа, как правило, удалена от ядра на 1—5 атомов углерода. Общий вид формулы, отвечающей структуре моноциклических нафтеновых кислот:



где  $n = 1-5$ .

Алифатические (жирные) кислоты представлены в нефтях кислотами как линейного, так и изостроения, в том числе изопреноидного строения.

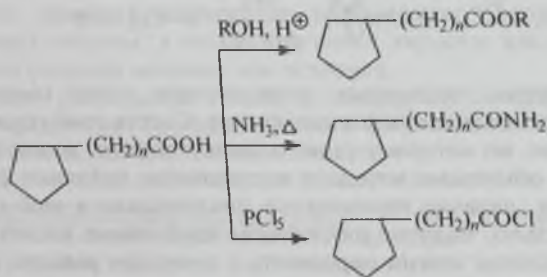
Ароматические кислоты нефтей являются производными бензола и полициклических аренов.

Следует отметить, что состав нефтяных кислот соответствует типу нефти. Так, в нефтях типа А преобладают алифатические кислоты; в нефтях типа Б — нафтеновые.

В высших фракциях нефти могут находиться кислоты, являющиеся производными углеводородов смешанного строения.

Сырые нефтяные кислоты, выделенные из нефти, представляют собой темные маслянистые жидкости с неприятным запахом. Они слабо растворимы в воде. Температура застывания нефтяных кислот зависит от соотношения алифатических и нафтеновых кислот и может быть очень низкой — около  $-80^{\circ}\text{C}$  (в случае, если преобладают в смеси нафтеновые кислоты).

**Химические свойства нефтяных кислот.** Нефтяные кислоты могут быть превращены в сложные эфиры, амиды, галогенангидриды:



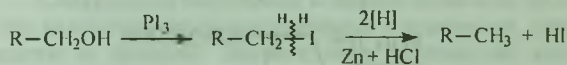
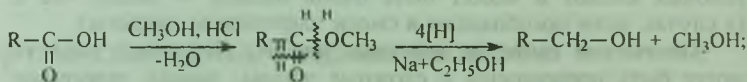
Соли щелочных металлов этих кислот обладают хорошими моющими свойствами (мылонафт). Соли меди и марганца растворимы в углеводородах, дают ярко окрашенные растворы и применяются в качестве катализаторов жидкофазного окисления углеводородов. Водный раствор калиевых солей нафтеновых кислот (40 %) используется в качестве ускорителя роста растений.

**Выделение, количественное определение и идентификация нефтяных кислот.** Нефтяные кислоты выделяют из средних фракций нефти ( $250\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ). Для этого фракцию обрабатывают 10%-ным водным раствором карбоната натрия. Натриевые соли кислот переходят в водный раствор, из которого можно выделить свободные нефтяные кислоты, подкисляя раствор минеральной кислотой.

Количественное определение кислот в нефтяных фракциях осуществляют методом кислотных чисел. Кислотное число — это число миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации 1 г вещества. Кислотное число определяют титрованием навески нефтепродукта спиртовым раствором гидроксида калия потенциометрическим титрованием или титрованием в присутствии индикаторов.

Изучение состава нефтяных кислот и их идентификацию можно проводить двумя путями.

1. Смесь кислот превращают в метиловые эфиры, а эфиры — в углеводороды по схеме (Н. Д. Зелинский):



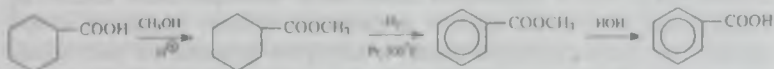
Строение полученных углеводородов точно соответствует строению исходных нефтяных кислот. Состав этой углеводородной смеси, по которому судят о составе кислот, может быть установлен обычными методами исследования нефтяных фракций. Например, наличие производных циклогексана в этой смеси и, следовательно, наличие циклогексан-карбоновых кислот в нефтяных кислотах можно определить с помощью реакции каталитического дегидрирования (образование ароматических углеводородов). Именно таким путем проводил исследование нафтеновых кислот Н. Д. Зелинский. При изучении кислот, выделенных из бакинских нефтей, Н. Д. Зелинский показал, что при дегидрировании углеводородов, полученных из этих кислот, образуются следы ароматических углеводородов, на основании чего был сделан вывод, что кислоты бакинских нефтей содержат очень мало шестизвенных циклов.

2. Проводят ректификацию кислот или их метиловых эфиров с получением узких фракций, а затем в каждой фракции идентифицируют кислоты химическими или физико-химическими методами.

Для доказательства строения циклической части нафтеновой кислоты ее переводят в углеводород по вышеприведенной схеме.

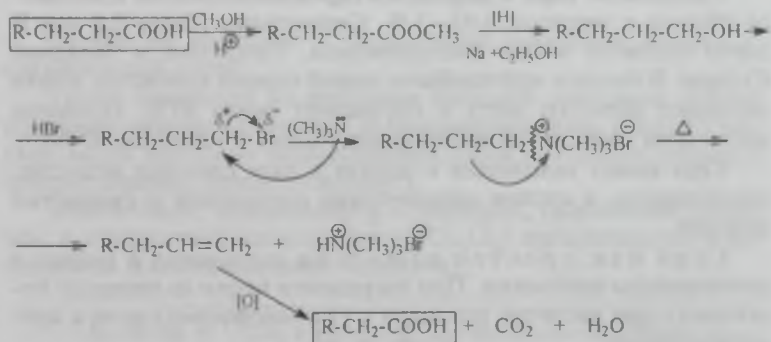


Полученный углеводород подвергают дегидрированию в условиях реакции Зелинского (Pt/C, 300 °С). Если образуется ароматический углеводород, это доказывает то, что молекула нафтеновой кислоты содержит шестичленный цикл, иногда проводят дегидрирование метиловых эфиров кислот. Именно таким путем было доказано присутствие в бакинской нефти циклогексанкарбоновой кислоты (А. Е. Чичибабин):



Для установления строения боковой цепи нафтеновых кислот (определение числа атомов углерода между карбоксильной группой и циклом) можно использовать ряд методов, которые в настоящее время имеют методологическое значение. Основной из них — метод постепенного расщепления. По этому методу проводят постепенное расщепление боковой цепи нафтеновой кислоты; в итоге получается кислота, имеющая на один атом углерода меньше, чем исходная.

Вначале исследуемую кислоту подвергают этерификации, а затем превращают последовательно в спирт, четвертичную аммониевую соль, олефин и новую кислоту:



Если в результате этих превращений образуется неизвестная кислота, которую не удастся идентифицировать, полученную кислоту подвергают тем же превращениям, что и исходную, и так до получения продукта, который поддается идентификации.

Кроме кислот нефти содержат фенолы (особенно много фенолов в смолистых нефтях). Из нефтей выделены крезолы (*o*-, *n*-, *m*-), ксилолы, *o*-этилфенол, диэтилфенолы,  $\beta$ -нафтол и другие фенолы. Фенолы можно выделить следующим образом: при обработке нефтяной фракции водным раствором едкого натра (~10 %) в водный раствор переходят феноляты натрия вместе с солями нефтяных кислот. Из водного раствора фенолы и кислоты могут быть выделены действием минеральной кислоты. Разделение нефтяных кислот и фенолов можно провести с помощью водного раствора соды, в котором фенолы не растворяются.

Используют также эффективный, хотя и трудоемкий, хроматографический метод выделения из фракции кислот и фенолов, основанный на использовании анионитов — органических твердых азотсодержащих полимеров. Фенолы элюируют с поверхности анионита смесью спирт—толуол, а нефтяные кислоты — водным раствором уксусной кислоты.

## § 2. СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Содержание серы в нефтях месторождений России изменяется обычно в пределах 0,05—3 %. Сернистыми (более 0,6 мас % серы) являются нефти Башкортостана, Татарстана и Западной Сибири. В балансе нефтедобычи нашей страны сернистые нефти занимают большую часть и составляют около 80 %. Основная масса серы содержится во фракциях топлив и масел (до 60 %).

Сера может находиться в нефтях в виде простого вещества, сероводорода, в составе органических соединений и смолистых веществ.

Сера как простое вещество содержится в нефтях в растворенном состоянии. При нагревании нефти (в процессе перегонки) сера частично реагирует с углеводородами (легче с ароматическими):



Сероводород содержится в некоторых нефтях в растворенном состоянии; часто появление его во фракциях нефти яв-

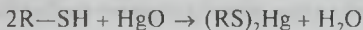
ляется следствием термического разрушения сернистых соединений.

Сера и сероводород вызывают коррозию металлов, кроме того, сероводород очень токсичен.

Основная масса серы входит в состав органических сернистых соединений и смолисто-асфальтовых веществ. В нефтях найдены меркаптаны  $R-SH$ , сульфиды  $R-S-R$ , дисульфиды  $R-S-S-R$ , производные тиофена, тиофана и тиоциклогексана. В настоящее время насчитывается свыше 200 различных сернистых соединений, найденных и идентифицированных в нефтях.

Тиолы (меркаптаны), содержащие от 1 до 9 атомов углерода (в общей сложности более 40), выделены из бензиновых фракций нефтей (в основном, алифатические). Следует отметить, что содержание меркаптановой серы в нефтях составляет 0,1—15 мас. % от общего содержания серы. Меркаптаны в бензиновых фракциях нефтей преобладают над другими сернистыми соединениями. С повышением температуры кипения фракций их содержание быстро уменьшается.

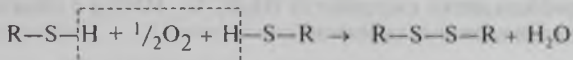
По своим химическим свойствам меркаптаны напоминают спирты, но атом водорода в группе  $SH$  более подвижен, поэтому меркаптаны реагируют легко с основаниями и даже с оксидами металлов, в частности с оксидом ртути:



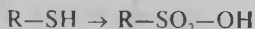
Отсюда их название — меркаптаны (mercurium captans — связывающий ртуть).

Тиолы извлекают из нефтяных фракций действием водных растворов гидроксида натрия и моноэтаноламина; в аналитических целях возможно использование солей некоторых металлов (нитрат серебра, плюмбит натрия).

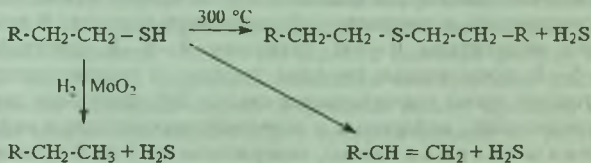
Меркаптаны, содержащиеся в бензинах, окислением воздухом в присутствии катализаторов ( $Cu_2Cl_2$ ) превращаются в дисульфиды (облагораживание бензинов):



Окисление меркаптанов азотной кислотой приводит к сульфокислотам:



При термическом разложении меркаптана разрывается связь C—S. Под действием водорода при повышенных давлениях и температурах в присутствии катализаторов происходит отщепление  $H_2S$  (гидроочистка):

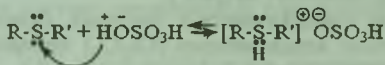


Сульфиды (тиоэфиры) наиболее распространены в бензиновых и в средних фракциях нефти, где они составляют 50—80 % от суммы сернистых соединений. Сульфиды нефтей подразделяются на алифатические (диалкилсульфиды) и алициклические, содержащие атом серы в цикле (тиацикланы). Последние преобладают в средних фракциях нефти. Из бензиновых фракций нефтей выделено и идентифицировано более 50 индивидуальных диалкилсульфидов.

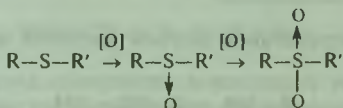
Диалкилсульфиды — нейтральные вещества. Однако в присутствии сильных кислот они проявляют основные свойства, благодаря тому что атом серы содержит свободные электронные пары:



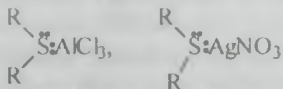
На этом свойстве сульфидов основан промышленный способ их экстракции из нефтяных фракций:



Сульфиды легко окисляются ( $H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $HNO_3$ ) с образованием сульфоксидов и сульфонов:



В аналитических целях для удаления сульфидов из фракций нефти используют их способность образовывать комплексы с различными акцепторами электронов:  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$ ,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ :

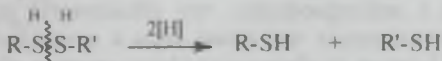


Эти комплексы можно разложить водным раствором аммиака и выделить сульфиды.

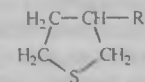
Термическое разложение сульфидов приводит к образованию сероводорода и углеводородов:



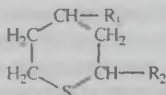
Дисульфиды  $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}'$  находятся в нефтях в небольшом количестве во фракциях до  $300^\circ\text{C}$ . На них приходится 7–15 мас. % всей серы. Восстановление дисульфидов водородом в момент выделения ( $\text{Zn}$  + уксусная кислота) приводит к образованию меркаптанов:



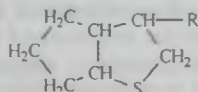
Тиацикланы. Это соединения, молекулы которых содержат пяти- и шестичленные циклы с атомом серы в цикле, причем пятичленные тиацикланы (тиофаны) преобладают над шестичленными (тиациклогексанами). Обычно тиацикланы содержат алкильные заместители и конденсированные нафтеновые и ароматические кольца, например:



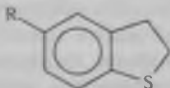
Алкилтиофан



Диалкилтиациклогексан



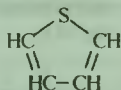
Алкилтиапенталан



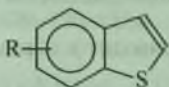
Алкилбензтиофан



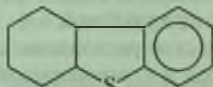
Тиофены — это гетероциклические сернистые соединения, производные тиофена:



Так же как и в случае тиофанов, молекулы тиофенов, найденных в нефтях, содержат алкильные группы и конденсированные нафтеновые и ароматические кольца:



Алкилбензтиофен



Циклогексанобензтиофен

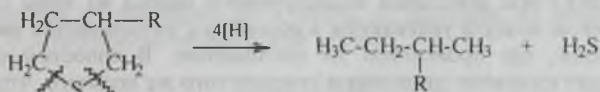
В нефтях найдено более 20 гетероциклических сернистых соединений. Это в основном алкилпроизводные тиофана, а также в небольшом количестве алкилпроизводные тиофена и тиациклогексана.

Электронодонорные свойства серы в тиофанах ниже, чем в алифатических сульфидах. Еще в меньшей мере эти свойства проявляются в алкилтиофенах, что объясняется сопряжением свободных электронных пар атома серы с  $\pi$ -электронами двойных связей. Поэтому тиофены и тиофаны труднее образуют комплексы с акцепторами электронов, чем диалкилсульфиды. Также трудно образуют комплексы арил- и диарилсульфиды. Благодаря этому можно с помощью таких акцепторов электронов, как азотнокислая ртуть или азотнокислое серебро, отделить алифатические сульфиды от ароматических и гетероциклических сернистых соединений, поскольку комплексы образуются только с алифатическими сульфидами.

В керосиновых и масляных фракциях нефти содержатся сернистые соединения полициклического строения. Выделение этих соединений в чистом виде представляет собой сложную задачу. Их выделение возможно в концентрированном виде вместе с полициклическими ароматическими углеводородами. Исследование таких концентратов позволило предположить, что сернистые соединения высших фракций нефти представляют собой производные бензтиофена, бензтиофана, дибензтиофена и других гетероциклических сернистых соединений, содержащих 3—5 ароматических и нафтеновых колец.

В 1987 г. в западно-сибирских нефтях методом масс-спектрометрии отрицательных ионов обнаружены сульфоксиды и сульфоны<sup>1</sup> (о масс-спектрометрии отрицательных ионов см. гл. I разд. 2.2.2).

Присутствие сернистых соединений в нефтепродуктах и в сырье некоторых процессов переработки нефти крайне нежелательно. Активные сернистые соединения (S, H<sub>2</sub>S, HSR) вызывают коррозию металлов. Сернистые соединения, находящиеся в топливах, при сгорании образуют диоксид серы, вызывающий коррозию двигателей. Даже ничтожные их примеси в сырье для платформинга вызывают отравление платинового катализатора. Удаление серы из нефтяных продуктов проводится с помощью гидроочистки, которая состоит в том, что нефтяной продукт подвергается действию водорода при 300—450 °С и 1,7—7 МПа над катализаторами, состоящими из сульфидов и оксидов металлов переменной валентности. При этом сера, входящая в состав сернистых соединений, превращается в сероводород, который удаляется с газами:



По способности к гидродесульфированию сернистые соединения можно расположить в следующий ряд: дисульфиды > тиолы > сульфиды > тиофаны > тиофены.

Количественное определение серы в нефтяных фракциях проводят путем сжигания определенной навески вещества. При сгорании продукта сера превращается в диоксид серы, который улавливается с помощью титрованного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,05N или 0,1N). После сжигания титруют раствор соды с помощью 0,05N или 0,1N растворов HCl.

Параллельно ставят холостой опыт сжигания продукта, не содержащего серы. Расчет ведут по формуле

$$\%S = \frac{(V_0 - V_1) \cdot N \cdot 16}{10P}$$

<sup>1</sup> Шмаков В. С., Ляпина К. К. и др. // ДАН СССР. 1987. Т. 296. № 3. С. 619.

где  $V_0$  — объем  $\text{HCl}$  в холостом опыте;

$V_1$  — объем  $\text{HCl}$  для основного опыта;

$N$  — нормальность раствора  $\text{HCl}$ ;

16 — грамм-эквивалент серы;

$P$  — навеска, г.

Для легких фракций хорошие результаты дает анализ путем сжигания в лампе со специальным фитилем. Однако даже в случае легких фракций анализ осложняется тем, что происходит неполное сгорание нефтепродукта, фитиль покрывается углистыми отложениями. В настоящее время широко применяется наиболее удачный вариант лампового метода, который называется пиролитическим ламповым методом. По этому методу навеску анализируемого продукта подвергают сильному нагреву в кварцевой ампуле (рис. 56), пары вещества и продуктов разложения поступают в пламя диоксановой горелки<sup>1</sup>, где происходит их полное сгорание. Твердые продукты пиролиза, оставшиеся в ампуле, окисляют кислородом, который вводят в ампулу с помощью капилляра. Продукты полного окисления навески ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ) под действием водоструйного насоса из зоны сгорания током воздуха увлекаются в абсорбер с титрованным раствором соды, где происходит их поглощение. В холостом опыте проводят сжигание диоксана в течение того же времени, что и во время основного опыта. В холостом опыте учитывается влияние

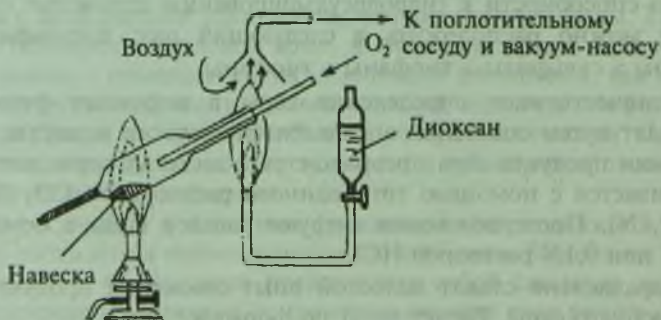


Рис. 56. Принципиальная схема прибора для пиролитического лампового определения серы

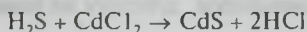
<sup>1</sup> В модификации этого метода (прибор Н. П. Волынского, ИНХС им. А. В. Топчиева) вместо диоксановой горелки используют газовую микрогорелку.

углекислого газа, образовавшегося главным образом при сгорании диоксана, на титр раствора соды.

Одним из эффективных физико-химических методов количественного определения серы является метод рентгено-флуоресцентного анализа. Этот метод основан на зависимости наблюдаемой интенсивности спектра флуоресценции серы (под действием рентгеновских лучей) от содержания серы в анализируемом образце<sup>1</sup>.

Для количественного определения отдельных групп сернистых соединений применяют, наряду с пиролитическим ламповым методом и химическими методами, физико-химические методы анализа.

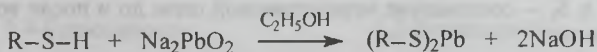
1. *Сероводород* определяют по разности двух количественных определений серы до и после его удаления из нефтепродукта с помощью хлористого кадмия:



2. *Свободная сера* может быть определена по разности количественных определений до и после ее удаления из нефтепродукта с помощью металлической ртути:



3. Содержание *меркаптановой серы* можно определить по разности двух определений серы до и после удаления меркаптанов плюмбитом натрия:

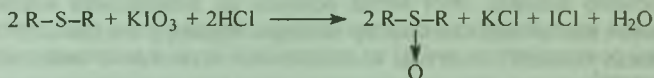


Другим способом определения меркаптанов является амперметрическое титрование меркаптанов водным раствором  $\text{AgNO}_3$ . Меркаптаны могут быть определены также потенциометрическим титрованием азотнокислым аммиаком серебра  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ :



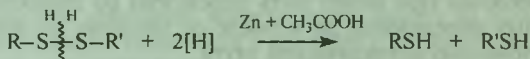
<sup>1</sup> Бордунов В. В., Беликова Т. М. О выборе оптимального метода определения серы в нефтепродуктах // Инструментальные методы исследования нефти. Новосибирск: Наука, 1987. С. 41.

4. Сульфиды определяют потенциометрическим титрованием навески нефтепродукта раствором  $KIO_3$  в 90%-ной уксусной кислоте. При этом происходит окисление сульфидов в сульфоксиды:



Предварительно из нефтепродукта необходимо удалить S и  $H_2S$ . Меркаптаны можно не удалять, но при этом в результатах определения делают поправку, так как меркаптаны окисляются в дисульфиды. Дисульфиды в этих условиях дальше не окисляются.

5. Дисульфиды определяют после всех компонентов активной серы ( $RSH$ , S,  $H_2S$ ) и после удаления S и  $H_2S$ . Вначале проводят восстановление дисульфидов, действуя на навеску активным водородом:



Затем определяют образовавшиеся меркаптаны и рассчитывают содержание дисульфидной серы:

$$S_{\text{дисульфид}} = S_2 - S_1,$$

где  $S_1$  и  $S_2$  — содержание меркаптановой серы до и после восстановления.

6. Остаточную серу определяют по разности между общим содержанием серы в нефтепродукте и суммарным содержанием серы всех остальных групп сернистых соединений. В остаточную серу входит сера малоактивных ароматических сульфидов, тиофенов и тиофанов, а также сульфоксиды и сульфоны.

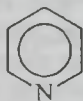
### § 3. АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Содержание азота в нефтях составляет десятые доли процента (обычно до 0,3 мас. %), но в отдельных случаях может достигать до 1,5 мас. %. Азот входит в основном в состав смоли-

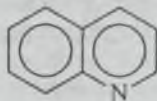


сто-асфальтеновых веществ нефти. При перегонке эти вещества могут разлагаться с образованием азотистых соединений, которые таким путем попадают в нефтяные фракции. Интересно отметить, что, видимо, этим и объясняется повышение содержания азота в нефтяных фракциях по мере увеличения их температуры кипения. Азотистые соединения нефтей подразделяются на две основные группы: азотистые основания и «нейтральные» (слабоосновные) соединения.

Азотистые основания, находящиеся в низших и средних фракциях нефтей, являются в основном алкильными или циклоалкильными производными пиридина и хинолина:

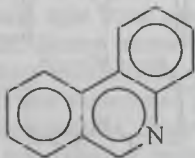


Пиридин

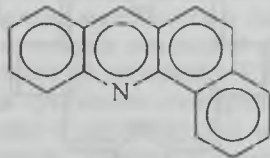


Хинолин

В высших фракциях идентифицированы бензохинолины и бензоакридины, молекулы которых содержат несколько конденсированных бензольных или нафтеновых циклов, например:



3,4-Бензохинолин

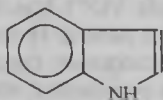


1,2-Бензоакридин

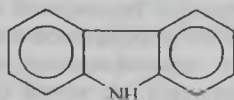
Содержание азотистых оснований в нефтях может составлять 20—40 мас. % от общего количества азотистых соединений.

Нейтральные (слабоосновные) азотистые соединения, идентифицированные в нефтях, подразделяются:

а) на производные индола и карбазола:

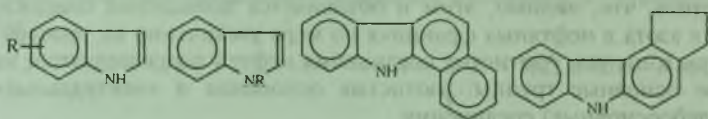


Индол

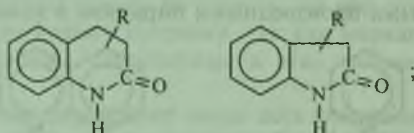


Карбазол

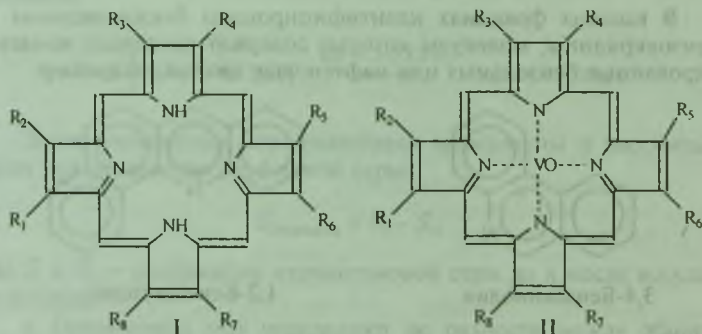
содержащие алкильные заместители в бензольных ядрах и у атома азота, а также конденсированные с бензольными или нафтеновыми циклами, например:



б) циклические амиды (лактамы) ароматических *o*-аминокислот:



в) порфирины — соединения, содержащие пиррольные фрагменты:



Порфирины имеют структуру, аналогичную структуре гемина (красящее вещество крови) и хлорофилла (формула I), но их молекулы не содержат комплексно-связанного железа (в случае гемина) и магния (в случае хлорофилла). Вместо этих металлов в структуре порфиринов содержатся комплексно-связанные никель и ванадий (последний в виде ванадила  $VO^{2+}$ ) (см. формулу II). Наличие порфиринов свидетельствует в пользу теории органического происхождения нефти. Такие сложные соединения, как порфирины, не могли образоваться в результате минерального синтеза. Очевидно, они попали в нефть из органического вещества живых организмов;

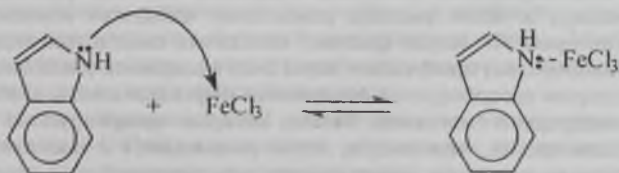
г) полипептидные фрагменты белковых молекул, содержащиеся в асфальтеновых и порфириновых концентратах. В результате кислотного гидролиза этих концентратов в продуктах гидролиза обнаружен ряд аминокислот.

В нефтях обнаружены также гетероциклические соединения, содержащие кроме азота серу (тиазолы).

Для количественного определения азота в нефтепродуктах обычно используют различные модификации метода Кьельдаля. Навеску нефтяной фракции обрабатывают избытком концентрированной серной кислоты, и все азотистые соединения переходят в сернокислотный слой, который кипятят в присутствии катализатора. При этом весь азот связывается в сульфат аммония. Раствор нагревают со щелочью, выделяющийся аммиак поглощают титрованным раствором серной кислоты, избыток которой оттитровывают щелочью. Содержание основного азота определяют методом потенциометрического титрования 0,1N раствором хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) в смешанном растворителе (укусная кислота—бензол = 1 : 1).

Азотистые основания извлекают из нефтей или нефтяных фракций с помощью разбавленной хлороводородной или серной кислот в виде водных растворов солей; растворы обрабатывают щелочами, при этом азотистые основания выделяются в свободном виде. Более полное выделение азотистых оснований достигается при использовании крупнопористого катионита КУ-23 в присутствии полярных растворителей (укусного ангидрида, диметилформамида). Нефтяную фракцию с растворителем многократно пропускают через слой катионита. Азотистые основания сорбируются на его поверхности. Десорбцию азотистых оснований с поверхности катионита проводят с помощью спиртового раствора аммиака или едкого натра.

Нейтральные азотистые соединения извлекают хлорным железом, которое образует комплексные соединения с нейтральными азотистыми веществами:



Комплексы разлагают щелочами. При этом азотистые соединения выделяются в свободном виде.

Полученные азотистые основания или нейтральные соединения подвергают ректификации для выделения индивидуальных соединений или концентратов. Далее следует идентификация азотистых соединений физико-химическими методами (масс-спектрометрией, ИК-, УФ-спектроскопией). В последние 10—15 лет для идентификации азотистых соединений в их смесях успешно используется метод хромато-масс-спектрометрии. Иногда используют химические методы идентификации. С этой целью получают кристаллические производные — пикраты, хлористоводородные соли, хлорплатинаты.

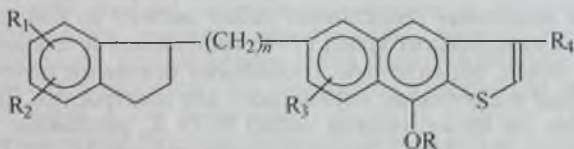
Для идентификации азотистых соединений нейтрального характера используют восстановление алюмогидридом лития ( $\text{LiAlH}_4$ ). При этом амиды и нитрилы превращаются в амины. Гетероциклические соединения не подвергаются изменениям.

#### § 4. СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА (САВ)

После отгонки легких, средних и масляных фракций нефти в остатке получают гудрон — сложную смесь тяжелых углеводородов и САВ высокой молекулярной массы. Количество этих веществ в высокосмолистых нефтях может достигать 40 мас. %. В высококонцентрированном виде САВ находятся в природе в виде природных битумов. Для выделения САВ навеску нефти разбавляют 20-кратным количеством легкого алкана (пентана, изопентана, гексана). При стоянии из раствора осаждается нерастворимая часть — асфальтены, которые отделяют фильтрованием и взвешивают. Для выделения и определения асфальтенов в твердых нефтепродуктах (битумах, гудронах) навеску растворяют в бензоле, а затем раствор разбавляют избытком изопентана и фильтруют. Фильтрат (раствор остальных смолистых веществ и углеводородов) пропускают через слой адсорбента (силикагеля), на котором адсорбируется оставшиеся нефтяные смолы вместе с углеводородами (маслами). Масла, которые адсорбируются значительно слабее, чем смолы, легко вымываются с поверхности силикагеля пентаном, изопентаном или петролевым эфиром.

Нефтяные смолы вытесняют с поверхности адсорбента спирто-бензольной смесью. Их получают в чистом виде отгонкой растворителя. Таким образом, можно разделить и количественно определить асфальтены, масла и смолы. Нефтяные смолы состоят из нейтральных смол и асфальтогеновых кислот. Асфальтогеновые кислоты отличаются от нейтральных смол не только своими кислотными свойствами, но и лучшей растворимостью в органических растворителях (например, в спирте). На этом основано их отделение от нейтральных смол.

Нейтральные смолы — густые вязкие вещества бурого цвета. Их плотность  $1,1 \text{ г/см}^3$  и молекулярная масса в пределах 600—700. Что представляют собой эти вещества по химической природе? Основными структурными единицами нейтральных смол являются конденсированные кольчатые системы, связанные между собой алифатическими цепочками и состоящие из ароматических (преимущественно) нафтенных и гетероциклических колец с алкильными боковыми цепями:



Нейтральные смолы растворимы во многих растворителях, в том числе и в алканах.

Нейтральные смолы под влиянием нагрева, освещения, под действием кислот легко подвергаются химическим превращениям, уплотняются и превращаются в асфальтены.

Асфальтены — твердые высокоплавкие хрупкие вещества черного цвета, не растворимые в алканах, но растворимые в ароматических углеводородах и других растворителях. Молекулярная масса равна 2000—3000. Иногда выше — до 6000. Если растворы асфальтенов нагревать или освещать, то они подвергаются конденсации и превращаются в карбены и карбоиды, нерастворимые продукты еще большей молекулярной массы. Молекулы асфальтенов можно рассматривать как продукты конденсации нескольких молекул нейтральных смол.

Между молекулами САВ существуют межмолекулярные взаимодействия (ММВ) в результате образования водородных связей, слабых донорно-акцепторных связей,  $\pi$ — $\pi$ - и  $n$ — $\pi$ -сопряже-



ния, диполь-дипольного взаимодействия и сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее сильно эти взаимодействия проявляются в асфальтенах. Вследствие ММВ асфальтены обычно находятся в нефти в форме коллоидных частиц-полиассоциатов (мицелл), образующих «ядро», сольватированное полярными молекулами нефтяных смол (сольватный слой). Такая частица называется сложной структурной единицей (ССЕ) нефтяной дисперсной системы (нефть, тяжелые фракции нефти, нефтяные остатки) и находится в среде углеводородов (дисперсионная среда), а совокупность ССЕ называется дисперсной фазой.

Будучи увеличенными электронным микроскопом, ССЕ в сильно разбавленных растворах нефтяных дисперсных систем представляют собой округлые частицы овальной формы размером от 20—30 до  $10^6$  Å; чаще всего 6—300 нм.

Рентгеноструктурным анализом установлено, что большинство асфальтенов, выделенных из нефти, имеют слоистое строение и состоят из 5—6 почти плоских «пластин», образующих «пачки». Каждая «пластина» представляет собой систему из конденсированных ароматических колец (3—6) нафтеновых и гетероциклических колец, обрамленную алкильными боковыми цепочками, короткими и длинными, нормального или изостроения. Диаметр пластины (ее ароматической части) 9—15 Å, расстояние между пластинами 3,5—3,7 Å. Общая толщина «пачки» 16—20 Å. Пластины связаны в «пачке» углеводородными или гетероатомными цепочками, возможно также  $\pi$ — $\pi$ -взаимодействие между ароматическими фрагментами соседних пластин. Ароматические поликонденсированные фрагменты пластин содержат, по-видимому, небольшое число ароматических колец. На это указывает относительно небольшая величина  $\lambda = 260$  нм, соответствующая максимуму в УФ-спектре многих асфальтенов. Причем с увеличением молекулярной массы асфальтенов не наблюдается батохромный сдвиг максимума при  $\lambda = 260$  нм, что свидетельствует о том, что с увеличением молекулярной массы асфальтенов не происходит увеличение поликонденсированных ароматических фрагментов.

Методом ЭПР установлено, что асфальтены содержат от  $10^{18}$  до  $10^{20}$ /г парамагнитных центров (стабильных радикалов), и это число увеличивается с увеличением степени ароматичности асфальтенов. Другая точка зрения на природу асфальтенов подвергает сомнению пачечную структуру асфальтенов. Высказывается предположение, что наряду с пачечной кристаллической структу-

рой (доля которой невелика) основная масса асфальтенов представлена углеродными структурами, имеющими линейно-полимерную форму<sup>1</sup>.

Легкость химических превращений асфальтенов можно объяснить, в частности, наличием парамагнитных центров.

Асфальтогеновые кислоты — темные вязкие вещества, растворимые в щелочах, спирте. Их молекулы содержат несколько гидроксильных и карбоксильных групп. В остальном их структура близка структуре нейтральных смол.

Смолистые вещества, содержащиеся в нефтяных продуктах (например, в маслах), ухудшают их свойства, повышают склонность масел к окислению и осадкообразованию. Поэтому для получения товарных масел необходимо удаление этих веществ из масляной фракций, что достигается различными методами очистки масел с помощью селективных растворителей или адсорбентов. Остатки от перегонки (мазут, гудрон), а также крекинг-остатки служат сырьем для получения искусственных битумов. Битумы находят широкое применение в строительной промышленности, дорожном строительстве, производстве бетонов и асфальтов, приготовлении лаков. Качество битумов, предназначенных, в частности, для дорожного строительства, зависит от содержания в них различных смолистых веществ. Так, асфальтены придают битумам твердость, повышают их температуру размягчения, а нейтральные смолы и асфальтогеновые кислоты обеспечивают эластичность битумов и повышают их прочность.

## § 5. МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

К минеральным компонентам нефти относятся вода, соли, растворенные в ней (соли щелочных и щелочноземельных металлов:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т. д.), сероводород и его соли. Кроме того, в нефти содержатся различные металлы в составе солей органических кислот (нафтенных, жирных, асфальтогеновых), а также в составе комплексных соединений. При полном сгорании образца нефти или остатка от перегонки нефти

<sup>1</sup> Унгер Ф. Г., Андреева Л. И. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука, 1995. С. 192.

все металлы и некоторые неметаллы в виде оксидов и солей переходят в золу. При сгорании часть некоторых элементов (В, Сu, V, Ni и др.) в виде летучих соединений теряется. Поэтому озоление необходимо проводить в специальных герметических сосудах. Содержание золы в нефти очень мало и составляет сотые или десятые доли процента. Спектральный анализ элементов, входящих в состав золы, позволил расположить эти элементы в порядке уменьшения их содержания в следующий ряд:

S, O, N, P, V, K, Ni, Si, Ca, Fe, Mg, Na, Al, Mn, Pb, Ag,  
Au, Cu, U, Sn, As.

Всего в нефтях найдено более 50 элементов. 15—20 % от массы золы составляют щелочные и щелочноземельные металлы (в нефти содержатся в виде солей нефтяных кислот, фенолов, входят в состав асфальтенов). Элементы подгруппы меди (Cu, Ag) концентрируются в основном в остатке (в асфальтенах и смолах). Металлы подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg) содержатся главным образом в высококипящих фракциях и остатках в виде металлопорфиринов и солей нефтяных кислот. Элементы III группы (B, Al, Ca, In, Tl) присутствуют в нефтях в виде комплексов с фенолами и кислотами. Такие элементы IV группы, как Si, Pb, Sn, и элементы V группы — P, As, Sb, Bi обнаружены во фракциях нефти в виде элементоорганических соединений. Из элементов V подгруппы в нефтях найден только V в виде ванадил-порфиринов (летучие соединения) и в составе комплексов с асфальтенами и смолами (с участием атомов N, S, O). В нефтях содержатся галогены Cl, Br, I; фтор не обнаружен. Из элементов VIII группы найдены Fe, Co, Ni в виде комплексных соединений с асфальтенами и смолами, из радиоактивных элементов — U и Ra (в виде комплексов с порфиринами)<sup>1</sup>.

Интересно отметить, что V и Ni, являясь микроэлементами в земной коре, по содержанию в нефтях занимают первое место среди металлов. В золе некоторых нефтей содержание Ni может достигать до 36, а V — до 60 %. Причем ванадий содержится преимущественно в золе сернистых и смолистых нефтей. Для определения микроэлементов нефтей используют обычно атомно-абсорбционную спектроскопию (ААС), эмиссионную спектроскопию и нейтронный активационный анализ.

<sup>1</sup> Антипова В. Р., Мелков В. И., Титов В. И. // Нефтехимия. 1979. № 5. С. 273.

В случае ААС исследуют спектр поглощения специально подготовленного образца нефтепродукта, который подвергают высокотемпературному воздействию, например вводят в пламя (пламенная ААС) или в специальную камеру с высокой температурой — так называемый атомизатор (беспламенная ААС). Через пары образца пропускают соответствующий монохроматический свет, который поглощают только атомы анализируемого элемента. По интенсивности полосы поглощения с помощью калибровочного графика рассчитывают процентное содержание элемента (см. гл. 1, разд. 2.2.5).

Эмиссионная спектроскопия (ЭС) основана на исследовании спектров испускания атомов образца, введенных в зону высоких температур (например, в вольтову дугу). Этот вид спектроскопии применяют для определения элементов, имеющих низкие энергии возбуждения (Li, Na, K, Sr, Ba, В, Al, P, S и др.). Элементы, имеющие высокую энергию возбуждения (Be, Mg, Co, Pt, Zn, Cd, Ag, Au, Hg, Pb и др.), анализируют методом атомно-абсорбционной спектроскопии, нейтронно-активационного анализа<sup>1</sup>.

Микроэлементные соединения нефтей играют большую роль в каталитических процессах переработки нефти; они отравляют катализаторы, снижают их активность и селективность. Микроэлементные соединения присутствуют почти во всех нефтяных топливах — бензинах, дизельных и реактивных топливах. При сгорании образующиеся оксиды металлов откладываются на деталях двигателей. Использование мазутов, в которых концентрируется основная часть микроэлементов, в качестве котельных топлив приводит к выбросу в атмосферу вместе с дымовыми газами большого количества ядовитых оксидов. Так, например, количество оксида ванадия  $V_2O_5$ , выбрасываемого вместе с дымовыми газами теплоэлектростанций измеряется сотнями килограммов. Большое количество оксидов различных элементов, в том числе и радиоактивных, может содержаться в золе котельных установок, использующих в качестве топлива мазут.

<sup>1</sup> Подробнее об ААС и ЭС см.: Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Т. Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. Кн. 2. С. 677; Юинг Г. В. Инструментальные методы анализа. М.: Госатомиздат, 1963. С. 211.



## Глава IV

# ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ГАЗА

---

---

### § 1. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

В этой главе будут рассмотрены зависимости некоторых характеристик связей в молекулах углеводородов (в частности, энергии диссоциации) от электронной структуры связей, типы разрыва связей с образованием нестабильных углеводородных частиц (ионов и радикалов), а также термодинамические аспекты термических превращений углеводородов.

#### 1.1. Основные характеристики связей в молекулах углеводородов. Типы разрыва связей

В молекулах углеводородов связи между атомами С и Н осуществляются с помощью  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов. В молекулах алканов углерод находится в первом валентном состоянии ( $sp^3$ -гибридизация), т. е. в образовании каждой валентности атома углерода участвуют орбитали одного  $s$ -электрона и трех  $p$ -электронов.

В этиленовых углеводородах атомы углерода, связанные двойной связью, находятся во втором валентном состоянии ( $sp^2$ -гибридизация).

Только два  $p$ - и один  $s$ -валентные электроны каждого атома углерода при двойной связи участвуют в образовании трех гибридных  $\sigma$ -связей, а один  $p$ -электрон остается свободным, и он участвует в образовании  $\pi$ -связи.



В ацетилене атом углерода находится в третьем валентном состоянии ( $sp$ -гибридизация), т. е. только один  $p$ - и один  $s$ -электрон участвуют в гибридизации в образовании  $\sigma$ -связей, два  $p$ -электрона участвуют в образовании двух  $\pi$ -связей.

Доля  $s$ -электронного облака в орбитали при  $sp^3$ -гибридизации равна 25 %, при  $sp^2$ -гибридизации — 33 %, а при  $sp$ -гибридизации — 50 %.

Так как  $s$ -электроны находятся ближе к ядру, чем  $p$ -электроны, увеличение доли  $s$ -электронного облака в гибридизованной орбитали атома углерода повышает способность последнего притягивать электроны, т. е. повышает его электроотрицательность:

Углеводород	% $s$ -Облака	Электроотрицательность атома углерода, эВ
Этан	25	2,5
Этилен	33,3	2,62
Ацетилен	50,0	2,75

Вследствие различной электроотрицательности атомов углерода различаются и характеристики связей в молекулах углеводородов.

Основные характеристики связей — это длина связи (измеряется в нм или Å), дипольный момент связи (измеряется в дебаях), энергия диссоциации связи (выражается в кДж/моль). В табл. 15 приводятся значения этих характеристик для этана, этилена и ацетилена.

Таблица 15. Характеристики связей в молекулах этана, этилена и ацетилена

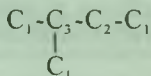
Углеводород	Энергия дис. связи С—Н, кДж/моль	Длина связи, нм*		Дипольный момент С—Н, дебай**
		С—Н	С—С	
Этан	410	0,1094	0,1540	0,307
Этилен	435	0,1084	0,1332	0,629
Ацетилен	473	0,1064	0,1201	1,05

\* 1 нм =  $10^{-9}$  м.

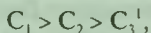
\*\* дебай равен  $10^{-18}$  эл. статич. ед. × см.

Характеристики связей зависят не только от валентного состояния атома углерода, но и от взаимного влияния атомов в молекуле углеводорода (индукционный эффект, а также эффект сопряжения в случае ненасыщенных углеводородов).

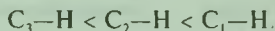
Так, например, в молекулах изопентана характеристики связей С—С так же как и С—Н различны (различны длины, дипольные моменты, энергии диссоциации связей), хотя различия эти и малы.



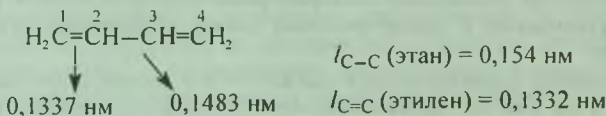
Электроотрицательность атомов углерода падает в ряду:



а энергии диссоциации связей С—Н возрастают:



В молекуле бутадиена имеется сопряжение между  $\pi$ -электронами двойных связей. Это приводит к укорочению простой связи между атомами 2 и 3 и некоторому удлинению двойных связей по сравнению со стандартными значениями:

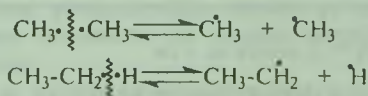


Связь между атомами 2 и 3 характеризуется определенной кратностью, т. е. является частично двойной связью.

В молекулах бензола кратность связи С—С равна 1,5, поэтому эта связь является очень прочной и ее полный разрыв не проходит даже при температурах пиролиза 700—900 °С.

Связи в молекулах углеводородов могут разрываться гомолитически и гетеролитически.

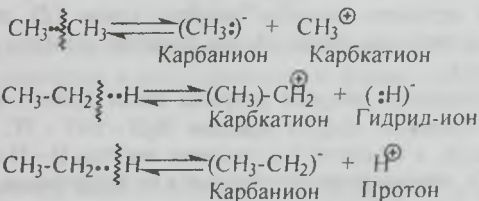
Гомолитический разрыв связей приводит к образованию свободных радикалов. Связь разрывается так, что у каждого осколка молекулы остается по одному электрону:



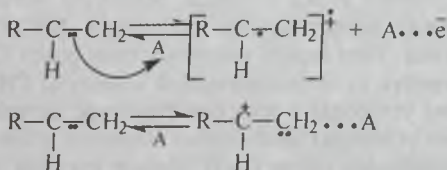
<sup>1</sup> C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> — соответственно первичный, вторичный и третичный атомы углерода.

Гомолитический разрыв происходит чаще всего при термических превращениях углеводов.

Гетеролитический разрыв приводит к образованию ионов. Связь разрывается так, что пара электронов связи целиком переходит к одному из атомов, образующих связь:



Углеводородные радикалы, ионы (карбокатионы, карбанионы), атом водорода ( $\text{H}^{\bullet}$ ), гидрид-ион ( $\text{H}^{\ominus}$ ) и протон ( $\text{H}^{\oplus}$ ) являются промежуточными частицами в процессах термокаталитических превращений углеводов. Они обладают высокой реакционной способностью. Гетеролитический разрыв связей происходит только при каталитических превращениях углеводов. Кроме полного разрыва связей может происходить частичный их разрыв (отрыв одного электрона или сильная поляризация связи) под действием активного центра катализатора (акцептора электронов — А):



Гомолитический разрыв связи требует меньше энергии, чем гетеролитический, так как в последнем случае необходимо затратить энергию на преодоление электростатического взаимодействия ионов. Еще меньшая энергия требуется для отрыва одного электрона (одноэлектронный перенос). Впервые концепция одноэлектронного переноса при гетеролитических реакциях была высказана советским ученым О. Ю. Охлобыстиным<sup>1</sup>. В на-

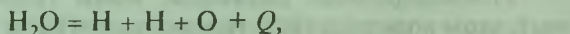
<sup>1</sup> Билевич К. А., Охлобыстин О. Ю. // Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 2161; Охлобыстин О. Ю. Перенос электронов в органических реакциях. Ростов н/Д: Изд-во Ростов. ун-та, 1974.

стоящее время установлена значительная роль одноэлектронного переноса в каталитических превращениях углеводородов<sup>1</sup>.

Важной характеристикой связи является энергия, необходимая для гомолитического ее разрыва, называемая энергией диссоциации связи.

Следует отличать понятие энергии связи ( $E$ ) от понятия энергии диссоциации связи ( $D$ ) для сложных молекул (более чем двухатомных).

Так, например, энергия разрыва связи  $\text{HO}-\text{H}$  в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. тепловой эффект реакции  $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$ , составляет 295 кДж/моль, в то время как средняя энергия  $\text{O}-\text{H}$ -связи в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , равная половине теплоты ее атомизации, т. е. половине теплового эффекта реакции



составляет 460 кДж/моль.

Другой пример. Энергия разрыва одной из связей  $\text{C}-\text{H}$  в молекуле  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$ ) равна 428 кДж/моль, средняя же энергия связей  $\text{C}-\text{H}$  в  $\text{CH}_4$  равна 415 кДж/моль. Несовпадение энергии разрыва связи  $\text{C}-\text{H}$  и ее средней энергии объясняется тем, что при диссоциации связи  $\text{C}-\text{H}$  молекулы метана происходит изменение геометрической конфигурации системы и валентного состояния атома углерода. Молекула метана — тетраэдр, угол между валентностями составляет  $109^\circ 28'$ . Метил — плоская частица. Угол между валентностями равен  $120^\circ$ .

Чтобы перейти от тетраэдрической молекулы  $\text{CH}_4$  ( $sp^3$ -гибридизация атома углерода) к плоской структуре метила ( $sp^2$ -гибридизация атома углерода) необходимо затратить энергию, поэтому энергия диссоциации связи  $\text{C}-\text{H}$  больше средней энергии этой связи<sup>2</sup>.

Энергия диссоциации связи равна энергии активации распада молекулы на радикалы, так как обратная реакция соединения

<sup>1</sup> Вишнецкая М. В., Романовский Б. В. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 67. № 5. С. 933.

<sup>2</sup> Последующие отрывы атома водорода от метила требуют следующих значений энергии:  $\text{CH}_2^\bullet-\text{H} = 440$  кДж/моль,  $\text{CH}^{\bullet\bullet}-\text{H} = 452$  кДж/моль,  $\text{C}^{\bullet\bullet\bullet} - \text{H} = 348$  кДж/моль. В первом случае происходит переход из  $sp^2$ -гибридизации в  $sp$ -гибридизацию атома углерода. Повышение значения  $D$  во втором случае объясняется высокой электроотрицательностью атома углерода в 3-м валентном состоянии.

радикалов идет с нулевой энергией активации. Поэтому для экспериментального определения энергии диссоциации связи С—С необходимо знать зависимость константы скорости распада молекулы по этой связи от температуры:

$$K = Ae^{-\frac{D}{RT}},$$

где  $A$  — частота колебаний разрываемой связи,  $10^{13} \text{ C}^{-1}$ .

То же уравнение в логарифмической форме имеет вид:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{D}{RT}.$$

Построив эту зависимость графически (рис. 57), определяют тангенс угла наклона прямой и вычисляют  $D$ .

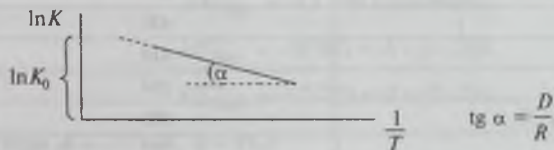


Рис. 57. Зависимость  $\ln K$  от от обратной температуры

Как и другие характеристики связей (длина, дипольный момент и т. д.), энергия диссоциации связи зависит от ее положения в молекуле углеводорода. В табл. 16 приведены значения энергий диссоциации некоторых связей С—С и С—Н.

Из приведенных данных видно, что энергия диссоциации связи С—С изменяется при изменении длины углеводородной цепи и положения связи в молекуле. Энергия диссоциации связи С—Н изменяется в зависимости от характера углеводородного атома — первичный, вторичный, третичный. При замене атома водорода в этане на фенильный радикал энергия диссоциации связи С—С уменьшается по сравнению с незамещенным этаном. Вообще легкость гомолитического разрыва связи С—С и, следовательно, уменьшение энергии диссоциации соответствующей связи находится в прямой зависимости от устойчивости образующихся при этом свободных радикалов. Так, энергия диссоциации связи  $C_{\text{алиф}}-C_{\text{алиф}}$  гексафенилэтана всего  $\sim 42$  кДж/моль.

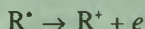
Энергия гетеролитического разрыва связей значительно выше, чем гомолитического. Значения энергий гетеролитическо-



Таблица 16. Энергия диссоциации связей С—С и С—Н<sup>1</sup>

Углеводород и связь	Энергия разрыва, кДж/моль
CH <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	352
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	503
CH≡CH	964
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	337
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	333
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>3</sub>	314
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	281
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	377
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	268
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	251
CH <sub>3</sub> —H	428
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —H	410
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —H	394
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—CH <sub>2</sub> —H	390
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—H	377
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH <sub>2</sub> —H	348
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —H	427

го разрыва связей могут быть вычислены на основании данных по потенциалам ионизации радикалов:



и значений энергий гомолитического разрыва связей. Для простых молекул углеводородов они могут быть найдены экспериментально (методом электронного удара).

Б. С. Гринсфельдер<sup>2</sup> указывает на высокое значение гетеролитического разрыва центральной связи С—С в молекуле гексана, которое равно 1089 кДж/моль. Для различных связей С—Н значение энергии гетеролитического разрыва изменяется в пределах 670—1689 кДж/моль.

<sup>1</sup> Приведены усредненные данные, полученные различными методами (пиролиз, электронный удар, фотоионизация и др.).

<sup>2</sup> Гринсфельдер Б. С. Теория каталитического крекинга // Химия углеводородов нефти. М., Гостоптехиздат, 1958. Т. 2. С. 137.

## 1.2. Термическая стабильность углеводородов

Термическая стабильность углеводородов различных рядов определяется энергией Гиббса образования углеводородов из простых веществ и зависимостью этой энергии от температуры:

$$\Delta G_T^{0\text{эф}} = A + BT.$$

Коэффициенты  $A$  и  $B$  можно легко найти, если известна энергия Гиббса при двух температурах. Например, для метана:



$$\Delta G_{298\text{K}}^{0\text{эф}} = -50\,867 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{700\text{K}}^{0\text{эф}} = -12\,799 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298\text{K}}^0 = -50\,867 = A + B \cdot 298;$$

$$\Delta G_{700\text{K}}^0 = -12\,799 = A + B \cdot 700,$$

откуда  $A = -79\,019$ ,  $B = 94,6$ .

Зная  $A$  и  $B$ , получаем уравнение зависимости энергии Гиббса образования метана от температуры:

$$\Delta G_T^{0\text{эф}} = -79\,019 + 94,6T.$$

Аналогичные уравнения можно найти для любого углеводорода (если есть справочные данные) и с помощью этих уравнений можно построить прямые, выражающие зависимость энергии Гиббса от температуры (рис. 58).

Из рисунка видно, что с повышением температуры энергия Гиббса образования углеводородов различных рядов изменяется различным образом. Быстрее повышается энергия Гиббса алканов и циклоалканов. Энергия Гиббса для аренов и алкенов увеличивается медленнее. В случае же ацетилена энергия Гиббса уменьшается с увеличением температуры. Различный характер изменения энергий Гиббса образования углеводородов с температурой приводит к уменьшению различий в энергиях Гиббса с повышением температуры. Вследствие этого меняется соотношение термодинамических устойчивостей углеводородов. До температуры 500 К алканы являются наиболее устойчивыми. Так, до 900 К этан более устойчив, чем бензол, после 900 К бензол более устойчив, чем этан. Зная уравнение зависимости энер-

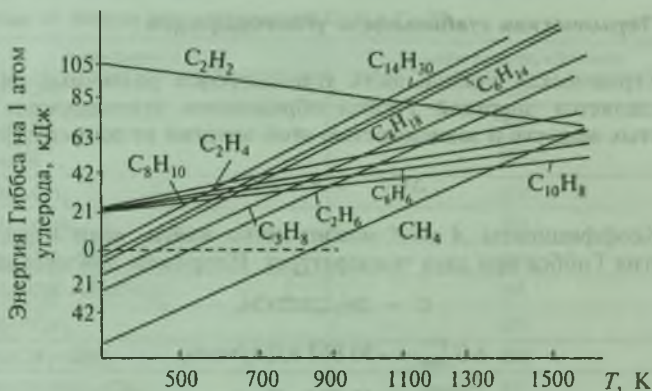
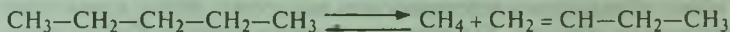


Рис. 58. Зависимость энергии Гиббса образования углеводородов от температуры. По графику зависимости энергии Гиббса от температуры, можно найти температуру, выше которой теоретически возможно разложение углеводородов. Например, для метана:

$$\Delta G_7^{\text{обр}} = -79\,019 + 94,6T.$$

Если  $\Delta G = 0$ , то  $T = 835$  К.

Аналогично, зная уравнение зависимости энергии Гиббса реакции крекинга какого-либо углеводорода от температуры, можно найти температуру, при которой возможен крекинг этого углеводорода в данном направлении. Предположим, что необходимо найти температуру, при которой возможен крекинг пентана с образованием метана и бутена:



В справочнике находим значения энергии Гиббса образования из простых веществ для всех трех углеводородов при двух различных температурах:

T, К	$G_T^{\text{обр}}$ , кДж/моль			$G_T^{\text{реакции}}$ , кДж/моль
	$\text{CH}_4$	бутен-1	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	
298	-50 866	+72 139	-8212	+29 485
700	-12 779	+177 697	+190 426	-28 743

Составляем уравнение зависимости  $G_T^0$  реакции от температуры:

$$\Delta G_{298}^0 = A + B \cdot 298;$$

$$\Delta G_{700}^0 = A + B \cdot 700,$$

откуда находим:  $A = 72\,621$ ;  $B = 144,8$ .

Следовательно, уравнение зависимости энергии Гиббса реакции крекинга от температуры имеет вид:

$$\Delta G_T^0 = 72\,621 - 144,87T.$$

При  $\Delta G = 0$  находим температуру (510 К), выше которой возможно протекание реакции крекинга пентана с образованием метана и бутена. Следует отметить, что если реакция термодинамически возможна в данных условиях, то это не означает, что она реально осуществима. Термодинамически возможную реакцию можно осуществить, если в данных условиях она протекает со значительной скоростью. Например, реакция распада молекул алканов с числом атомов углерода  $n \geq 7$  с образованием углерода и водорода



термодинамически возможна при 25 °С, однако реально она не осуществима при этой температуре, так как скорость ее бесконечно мала.

## § 2. ХИМИЗМ И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ГАЗА

Основными процессами термической переработки нефтяного сырья являются термический крекинг, коксование и пиролиз.

### *Термический крекинг*

Термический крекинг мазута под давлением (470—520 °С, давление 2—5 МПа) с получением бензина является устаревшим процессом. В настоящее время установки крекинга мазута под давлением не строятся.

В последнее время развиваются процессы термического крекинга тяжелых очищенных дистиллятов нефти, главная цель которых — получение не бензина, а крекинг-остатка с низким содержанием асфальтенов и металлов, пригодного для получения игольчатого кокса — кокса высокой степени чистоты и механической прочности, применяемого для изготовления электродов при производстве стали и алюминия.

Важным термическим процессом является также процесс легкого крекинга гудрона (висбрекинг — в переводе с англ. «снижение вязкости») с получением небольших количеств газа, бензина и дизельной фракции (суммарно ~20) и котельного топлива (~80 %). Этот процесс протекает при температуре 450—480 °С, давлении 0,2 МПа и малом времени контакта.

### *Коксование*

Процессы коксования нефтяных остатков служат для получения электродного кокса (выход 10—40 % в зависимости от сырья и типа процесса). Кроме кокса образуется газ (выход 10—20 %) и дистилляты коксования (50—70 %).

Условия процесса коксования: температура 450—550 °С (иногда и выше) и небольшие давления, близкие к атмосферному.

### *Пиролиз*

Процесс пиролиза служит для получения газообразных олефинов, главным образом этилена<sup>1</sup>. Сырье для пиролиза — бензин прямой перегонки, керосино-газойлевые фракции, а также природные и попутные газы. Пиролиз протекает при небольшом давлении — ~0,1 МПа и температуре 700—900 °С.

Рассмотрим химизм и механизм превращения углеводородов различных рядов в условиях вышеназванных процессов.

## **2.1. Термические превращения углеводородов**

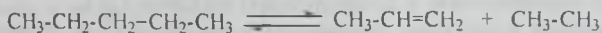
### **Алканы**

Предельные углеводороды расщепляются как по связям С—С, так и по связям С—Н. Так как энергия диссоциации связи С—С меньше, чем связей С—Н, более вероятен распад С—С-связей. При распаде по С—С-связи (реакция крекинга) из молекулы

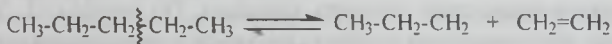
<sup>1</sup> О составе газов термической и каталитической переработки нефтяного сырья см. табл. 12.



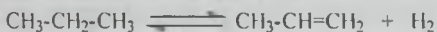
алкана в простом случае образуется алкен и алкан меньшей молекулярной массы:



либо



При распаде по С—Н-связям происходит дегидрирование алкана:



Для низших алканов (этан, пропан) реакция дегидрирования является преобладающей. Это объясняется тем, что в молекулах низших алканов число С—Н-связей значительно превышает число С—С-связей. Для высших алканов преобладает реакция крекинга.

Наиболее термически устойчив метан. Как мы уже установили (гл. IV, разд. 1.2), термическая деструкция метана термодинамически возможна при температурах выше 560 °С (835 К). Однако со значительной скоростью метан распадается только при 900 °С и выше. При температурах более 1400 °С метан распадается полностью на углерод и водород. Однако, если время пребывания метана в зоне этой температуры мало, можно получить кроме углерода и водорода этилен и ацетилен (до 10 об. %). На этом основано промышленное производство ацетилена из метана.

Этан менее устойчив, чем метан. Заметная деструкция наступает при температуре более 500 °С. При 800 °С этан расщепляется со значительной скоростью. Основной реакцией при этом является реакция дегидрирования:



В меньшей степени происходит распад по связи С—С. Пропан расщепляется легче, чем метан и этан. Заметная деструкция начинается выше 450° и проходит по двум направлениям:



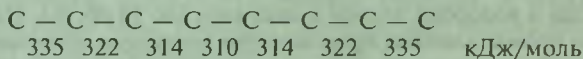
Бутан начинает заметно расщепляться при температурах более 430 °С и подвергается тем же превращениям, что и пропан, т. е. дегидрированию и расщеплению по связи С—С.

Начиная с пентана, расщепление по связи С—С становится преобладающим. Высшие алканы расщепляются только по С—С-связям, причем по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле возрастает скорость крекинга. По данным М. Д. Тиличеева, относительная скорость крекинга углеводородов ( $\nu$ ) различной молекулярной массы выражается следующей таблицей:

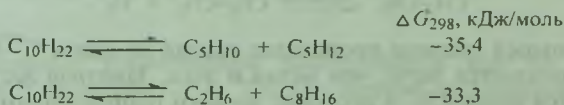
Число атомов углерода	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>20</sub>
$\nu$	1	4	9	10	32	46	120

Такое резкое увеличение скорости крекинга объясняется уменьшением энергии диссоциации связей С—С с ростом числа атомов углерода (колебательные движения углеродных атомов цепи) и увеличением числа связей С—С с малой энергией диссоциации.

Место разрыва в молекуле алкана определяется энергиями диссоциации связей, а также температурой и давлением. При умеренных температурах (400—500 °С) разрыв происходит ближе к середине молекулы, т. е. по наиболее слабым связям. Так, в молекуле октана энергии диссоциации различных связей имеют следующие значения:



Предпочтительность разрыва ближе к середине молекулы подтверждается также термодинамическими расчетами. Например, для реакции крекинга декана энергия Гиббса меньше в случае разрыва посередине:



С повышением температуры место разрыва становится неопределенным. Уменьшение давления способствует разрыву ближе к концу молекулы, так как при этом образуются продукты с большей упругостью пара, что находится в соответствии с прин-

ципом Ле-Шателье; при повышении давления место расщепления смещается к центру молекулы, так как при этом образуются продукты с меньшей упругостью пара.

Изоалканы крекируются несколько легче, чем алканы нормального строения, хотя некоторые изоалканы симметричного строения термически стабильны.

В настоящее время установлено, что термический крекинг большинства углеводородов протекает по радикально-цепному механизму. Существование свободных радикалов было доказано работами М. Гомберга (1900 г.) и Ф. Панета (1929 г.). Так, для радикала  $\text{CH}_3$  был найден полупериод жизни, равный 0,006 с.

Радикально-цепной механизм крекинга алканов был впервые выдвинут американским химиком Ф. Райсом (в 30-х гг. XX столетия). В соответствии с этим механизмом крекинг проходит через следующие этапы:

**А. Зарождение цепи** (образование свободных радикалов). При термическом распаде всех алканов, начиная с этана, зарождение цепи происходит в результате разрыва связи  $\text{C}-\text{C}$ . При этом образуются свободные радикалы:

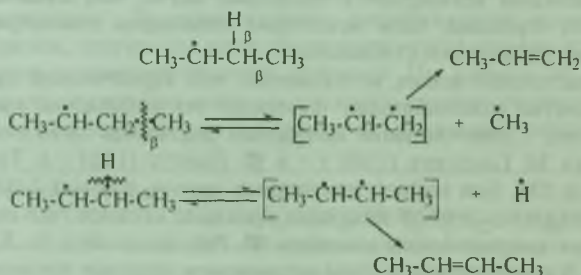


В случае алканов с большим числом атомов углерода при не очень высоких температурах крекинга (350—450 °С), как уже отмечалось, разрыв углеводородной цепи происходит посередине, т. е. по наиболее слабым связям  $\text{C}-\text{C}$ . При более высоких температурах могут разрываться и другие  $\text{C}-\text{C}$ -связи. Значительно менее вероятен при зарождении цепи разрыв  $\text{C}-\text{H}$ -связей углеводородов, и он возможен только в случае низших алканов (этан, пропан) при соударении их молекул со стенкой реактора при высоких температурах. Так как атомы водорода являются внешними атомами в молекулах, то при соударении со стенкой реактора может произойти отрыв атома водорода:



**Б. Продолжение цепи** (реакции свободных радикалов). Свободные радикалы обладают высокой реакционной способностью, так как содержат неспаренный электрон. Поэтому они стремятся стабилизироваться и подвергаются различным превращениям.

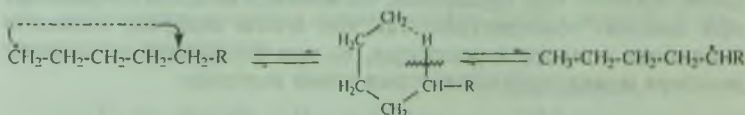
**Распад радикалов.** Радикалы распадаются по  $\beta$ -связям (C—C или менее вероятно C—H), находящимся в  $\beta$ -положении по отношению к атому углерода с неспаренным электроном:



Относительно устойчивыми к распаду являются низшие алифатические радикалы:  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ .

Такие радикалы, как  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\cdot$ ,  $\text{CH}_3-\text{CH}\cdot-\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , могут распадаться только с разрывом  $\beta$ -C—H-связей. Другие радикалы распадаются с разрывом как  $\beta$ -C—C, так и  $\beta$ -C—H-связей, причем разрыв  $\beta$ -C—C-связей протекает легче. Энергия диссоциации для различных  $\beta$ -связей C—C в радикалах изменяется в пределах 42—84 кДж/моль.

**Изомеризация радикалов.** Первичные радикалы могут изомеризоваться в более стабильные вторичные. Изомеризация протекает в результате внутримолекулярной миграции атома водорода из положения 4 или 5 в положение 1 через циклическое переходное состояние (1,4- и 1,5-изомеризация), например 1,5-изомеризация:

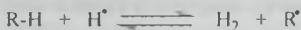


1,2- и 1,3-Изомеризации мало вероятны вследствие низкой стабильности соответствующих переходных состояний.

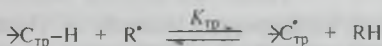
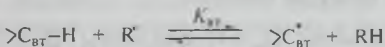
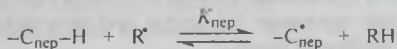
Следует отметить, что изомеризация радикалов протекает значительно медленнее, чем их распад по  $\beta$ -связи.

**Реакции радикалов с молекулами углеводов** (реакции передачи цепи). Эти реакции являются основными, приводящими к

развитию цепи. Низшие свободные радикалы (атомарный водород,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ) при столкновении с молекулами алканов отрывают от них атомы водорода:



Другие радикалы (состава  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  и выше) также могут вступать в эти реакции при повышенных давлениях (2—5 МПа) и при температурах до 600 °С. Однако в условиях пиролиза они значительно легче распадаются, чем вступают в эти реакции. При взаимодействии радикала с молекулой углеводорода, в частности алкана, возможен отрыв атомов водорода от первичных, вторичных и третичных атомов углерода. Вероятность отрыва первичного, вторичного и третичного атомов водорода зависит как от легкости разрыва связи С—Н, так и от количества соответствующих атомов водорода в молекуле углеводорода (т. е. от вероятности соударения радикала с атомами водорода различного типа).



Легкость разрыва связей С—Н при соударении с радикалом характеризуется константами скоростей соответствующих реакций:

$$K_{\text{пер}} = a_{\text{пер}} e^{-\frac{E_{\text{пер}}}{RT}}; \quad K_{\text{вт}} = a_{\text{вт}} e^{-\frac{E_{\text{вт}}}{RT}}; \quad K_{\text{тр}} = a_{\text{тр}} e^{-\frac{E_{\text{тр}}}{RT}}.$$

Здесь  $K_{\text{тр}}$ ,  $K_{\text{вт}}$ ,  $K_{\text{пер}}$  — константы скорости образования соответственно третичного, вторичного и первичного радикалов;  $a_{\text{пер}}$ ,  $a_{\text{вт}}$ ,  $a_{\text{тр}}$  — предэкспоненциальные множители,  $a_{\text{пер}} \approx a_{\text{вт}} \approx a_{\text{тр}}$ ;  $E_{\text{пер}}$ ,  $E_{\text{вт}}$ ,  $E_{\text{тр}}$  — соответствующие энергии активации реакции отрыва атомов водорода под действием радикала.

Энергии активации вышеназванных реакций можно вычислить по уравнению Семенова — Поляни для экзотермических реакций, зная значения их тепловых эффектов ( $Q$ ):

$$E = 11,5 - 0,25 Q \text{ ккал/моль.}$$



Вычислив значения  $E_{пер}$ ,  $E_{вт}$ ,  $E_{тр}$ , можно найти отношения констант скоростей реакции отрыва атома водорода от первичного, вторичного и третичного атомов углерода и относительные скорости отрыва соответствующих атомов водорода:

$$K_{пер} : K_{вт} : K_{тр} = v_{пер} : v_{вт} : v_{тр}.$$

Температура сильно влияет на соотношение скоростей отрыва различных атомов водорода. При небольших температурах (300—400 К) относительная активность атомов водорода сильно различается. Например, по отношению к  $\text{CH}_3$  при 455 К относительные активности первичных, вторичных и третичных атомов водорода относятся как 1 : 7 : 50. С повышением температуры различия в относительных активностях сглаживаются. Ф. Райс считал, что отношение этих скоростей при 600 °С равно 1 : 2 : 10, т. е. третичные атомы водорода отщепляются в 10 раз, а вторичные — в 2 раза быстрее, чем первичные.

Рассмотрим расчет относительных скоростей отрыва первичных, вторичных и третичных атомов водорода при 600 °С (873 К).

Известно, что тепловые эффекты соответствующих реакций отрыва атомов водорода равны:

$$Q_{пер} = 21 \text{ кДж/моль}; \quad Q_{вт} = 42 \text{ кДж/моль}; \quad Q_{тр} = 57 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитанные по формуле Семенова — Полини, соответствующие значения энергий активации равны:

$$E_{пер} = 43 \text{ кДж/моль}, \quad E_{вт} = 38 \text{ кДж/моль}, \quad E_{тр} = 33 \text{ кДж/моль}.$$

Находим отношения констант скоростей реакции, которые равны отношению скоростей отрыва атомов водорода:

$$\frac{v_{вт}}{v_{пер}} \cong \frac{K_{вт}}{K_{пер}} \cong e^{\frac{E_{пер} - E_{вт}}{RT}} \cong 10^{\frac{43\,000 - 38\,000}{19,11 \cdot 873}} \cong 2;$$

$$\frac{v_{тр}}{v_{пер}} \cong \frac{K_{тр}}{K_{пер}} \cong e^{\frac{E_{пер} - E_{тр}}{RT}} \cong 10^{\frac{43\,000 - 33\,000}{19,11 \cdot 873}} \cong 4.$$

Видно, что отношение скорости отрыва вторичных и первичных атомов водорода то же, что и предложенное Райсом (~2). Однако отношение скоростей отрыва третичного и первичного атомов водорода отличается (4 вместо 10). Это объясняется тем,

что Райс рассчитывал значения констант скоростей отрыва атомов водорода на основе энергий диссоциации соответствующих связей, что неточно.

Зная относительные скорости отрыва различных атомов водорода, можно рассчитать относительные вероятности их отрыва и, следовательно, относительные вероятности образования соответствующих радикалов

$$W_{\text{пер}} = v_{\text{пер}} \cdot n_{\text{пер}}$$

$$W_{\text{вт}} = v_{\text{вт}} \cdot n_{\text{вт}}$$

$$W_{\text{тр}} = v_{\text{тр}} \cdot n_{\text{тр}}$$

где  $W_{\text{пер}}$ ,  $W_{\text{вт}}$ ,  $W_{\text{тр}}$  — относительные вероятности образования соответственно первичного, вторичного и третичного радикалов;

$v_{\text{пер}}$ ,  $v_{\text{вт}}$ ,  $v_{\text{тр}}$  — относительные скорости образования соответствующих радикалов;

$n_{\text{пер}}$ ,  $n_{\text{вт}}$ ,  $n_{\text{тр}}$  — соответственно число первичных, вторичных и третичных атомов водорода в молекуле.

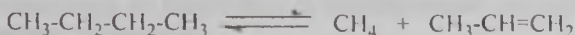
Зная относительные вероятности  $W_{\text{пер}}$ ,  $W_{\text{вт}}$ ,  $W_{\text{тр}}$ , можно рассчитать состав продуктов термического крекинга алканов. Расчетные данные имеют хорошую сходимость с экспериментальными для простейших алканов (см. ниже).

**В. Обрыв цепи.** Обрыв цепи происходит при столкновении радикалов, когда их концентрация в системе становится значительной:

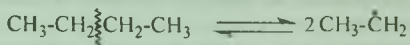


На основе радикально-цепного механизма Райса можно рассчитать состав продуктов крекинга низших алканов.

Рассмотрим конкретный пример термического крекинга бутана при температуре 500—600 °С. В этих условиях бутан подвергается преимущественно расщеплению по связям С—С:



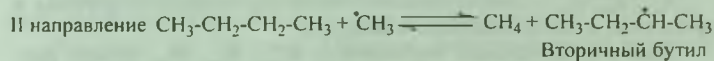
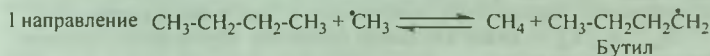
Зарождение цепи проходит в результате разрыва связи С—С:



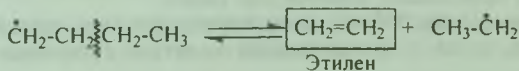
либо



Столкновение свободных радикалов с молекулами бутана приводят к развитию цепи. При этом возможен отрыв атомов водорода от первичного или вторичного атомов углерода с образованием бутила или вторичного бутила:



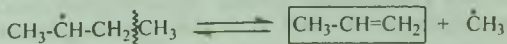
Бутил распадается с образованием этилена и этана:



и далее:



Вторичный бутил распадается с образованием пропилена и метана:



и далее:



Соотношение между продуктами распада бутила и вторично-го бутила определяется соотношением вероятностей их образования, которые равны:

$$W_{\text{бутил}} = v_{\text{пер}}^{\text{отн}} n_{\text{пер}} = 1 \cdot 6 = 6;$$

$$W_{\text{втор.бутил}} = v_{\text{втор}}^{\text{отн}} n_{\text{втор}} = 2 \cdot 4 = 8$$

и

$$\frac{W_{\text{втор.бутил}}}{W_{\text{бутил}}} = \frac{8}{6}.$$

Следовательно, из каждых 14 молекул бутана 8 молекул будут превращаться во вторичный бутил и затем в пропилен и метан, а 6 молекул будут превращаться в бутил и затем в этилен и этан:



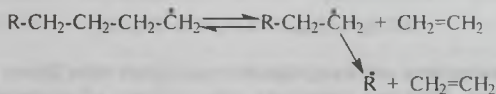
Суммируя эти уравнения, получаем:



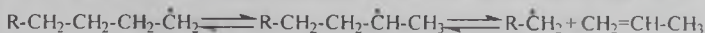
Расчет мольного содержания каждого продукта реакции дает следующие значения:  $C_3H_6$  — 28 %,  $CH_4$  — 28 %,  $C_2H_4$  — 21 %,  $C_2H_6$  — 21 %.

Результаты анализа продуктов крекинга близки к вышеприведенным данным.

Радикальный механизм термического расщепления углеводородов (распад радикалов по  $\beta$ -связи C—C) объясняет преобладание этилена в газообразных продуктах пиролиза:



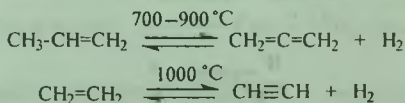
Однако выход этилена меньше расчетных значений, что объясняется протеканием в небольшой степени изомеризации первичных радикалов во вторичные и последующим их распадом с образованием пропилена:



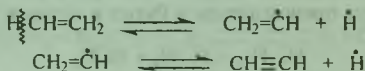
## Алкены

Непредельные углеводороды по сравнению с алканами термически более стабильны. Низшие олефины (этилен, пропилен) в условиях термического крекинга и пиролиза подвергаются следующим превращениям:

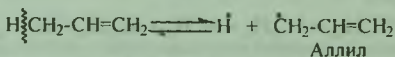
*Дегидрирование:*



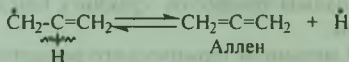
Механизм дегидрирования включает расщепление связи C—H и последующее отщепление атома водорода от радикала:



В случае пропилена разрывается наиболее слабая C—H-связь аллильного атома углерода:



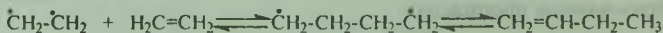
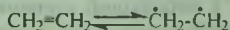
Образующийся аллил стабилизируется в результате разрыва β-C—H-связи:



*Полимеризация.* При атмосферном давлении полимеризация олефинов термодинамически возможна до 500 °C:



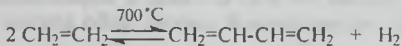
Под давлением полимеризация протекает при более высоких температурах. Реакция проходит через стадии образования бирадикала, который взаимодействует затем с молекулой олефина:



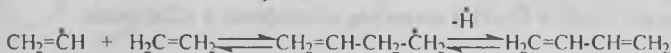
1,3-Изомеризация



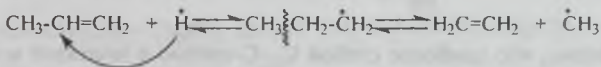
Дегидроконденсация:



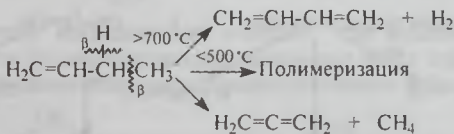
Механизм этой реакции включает разрыв связи С—Н с образованием винила, с последующим его присоединением к этилену:



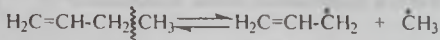
Пропилен в стадии развития цепи может расщепляться с образованием этилена:



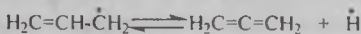
Бутены и пентены, кроме вышеприведенных реакций, подвергаются крекингу с разрывом наиболее слабой β-связи С—С или β-связи С—Н по отношению к двойной связи:



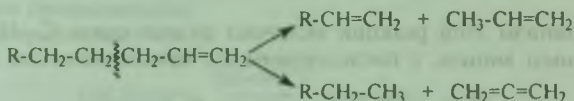
В стадии зарождения цепи происходит распад по β-С—С-связи:



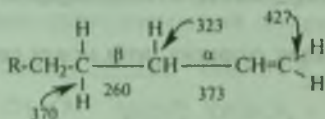
Затем



Для молекул высших алкенов при 400—450 °С преобладающим является распад по  $\beta$ -C-C-связи с образованием либо олефинов меньшей молекулярной массы, либо алкана и диена:

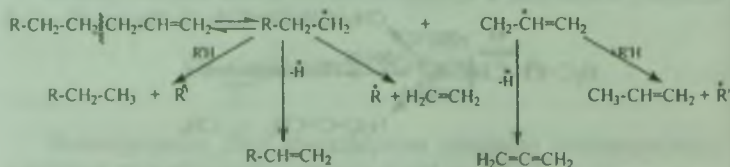


Ниже приведены значения энергий диссоциации различных связей C—C и C—H в молекуле  $\alpha$ -олефина в кДж/моль:

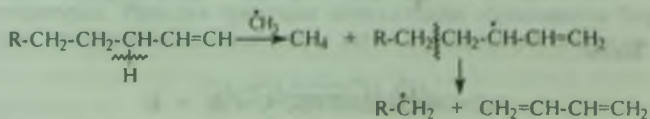


Видно, что наиболее слабой C—C-связью в молекуле  $\alpha$ -олефина является  $\beta$ -C—C-связь, наиболее прочной —  $\alpha$ -C—C-связь. Наиболее слабой C—H-связью является связь аллильного атома углерода (323 кДж/моль).

Механизм можно представить следующей схемой:

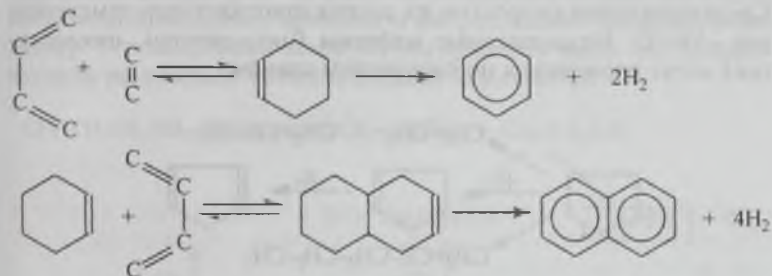


При взаимодействии свободных радикалов с молекулой олефина отщепляется аллильный атом водорода:

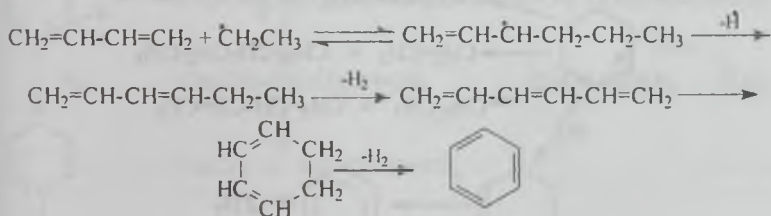


Образующиеся при распаде олефинов диены при температурах ниже 700 °С под давлением могут реагировать с олефинами

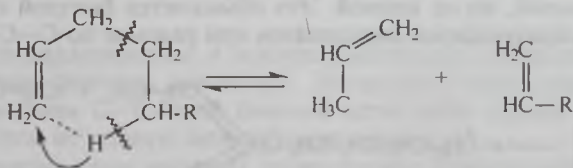
по схеме диенового синтеза с образованием ароматических углеводородов:



В случае пиролиза (700—900 °С, давление, близкое к атмосферному) диеновый синтез не происходит. В этом случае арены образуются из диенов по схеме:



Некоторые исследователи считают, что высшие  $\alpha$ -алкены крекируются по молекулярному механизму через стадии образования шестицентрового переходного состояния (Миллер):

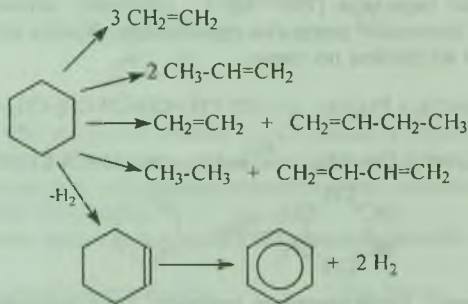
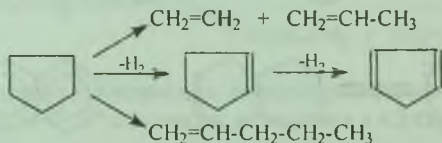


### Циклоолефины

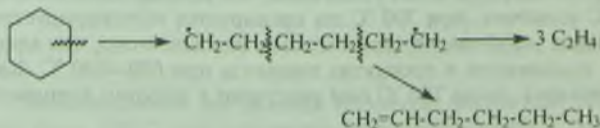
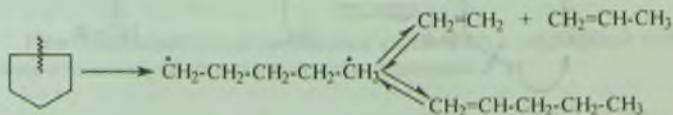
Эти углеводороды более устойчивы, чем алкены. Циклогексен до 600 °С устойчив, при 700 °С он крекируется и дегидрируется. Диены более устойчивы к термическому расщеплению, чем алкены; они появляются в продуктах пиролиза при 600—900 °С. Как уже отмечалось, ниже 700 °С они участвуют в реакции диенового синтеза.

### Нафтены

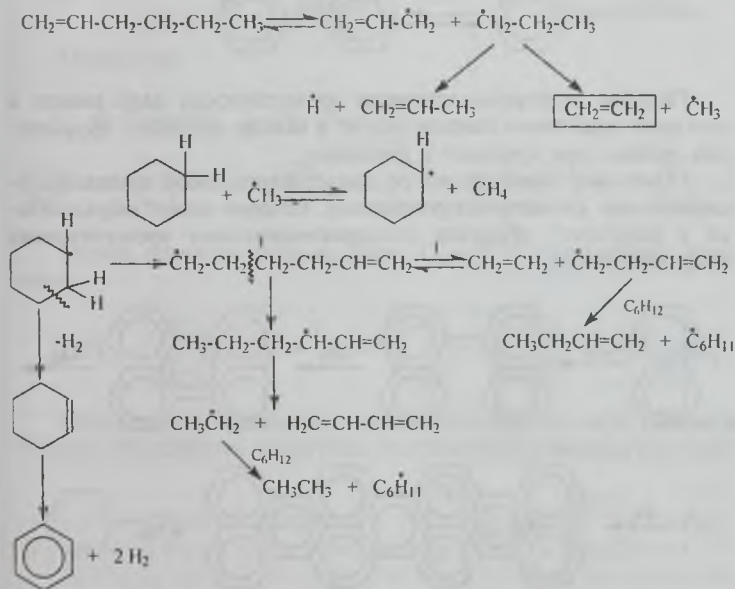
Углеводороды этого класса термически стабильнее алканов. Со значительной скоростью их распад протекает при температурах  $\sim 550^\circ\text{C}$ . Незамещенные нафтены (циклопентан, циклогексан) могут распадаться по следующим схемам:



Механизм распада незамещенных нафтенов до  $700\text{--}750^\circ\text{C}$  радикальный, но не цепной. Это объясняется быстрой стабилизацией образующихся бирадикалов при разрыве по C—C-связи:



Однако при накоплении в реакционной смеси олефинов, содержащих слабую  $\beta$ -C—C-связь по отношению к двойной связи, возможно протекание процесса и по радикально-цепному механизму. С повышением температуры крекинга выше  $750^\circ\text{C}$  вероятность радикально-цепного распада повышается:



Алкилциклопентаны и алкилциклогексаны распадаются по радикально-цепному механизму. Зарождение цепи происходит путем разрыва C—C-связи боковой цепи, либо отрыва метильной группы от молекул метилпроизводных.

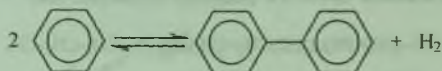
Бициклические нафтены подвергаются дециклизации и дегидрированию с образованием смеси углеводородов ряда бензола, олефинов, нафталина.

### Ароматические углеводороды

Углеводороды ароматической природы обладают высокой термической стабильностью. Наибольшую термическую стабильность имеют незамещенные арены и среди них бензол. Самой слабой связью в молекуле бензола является связь C—H,

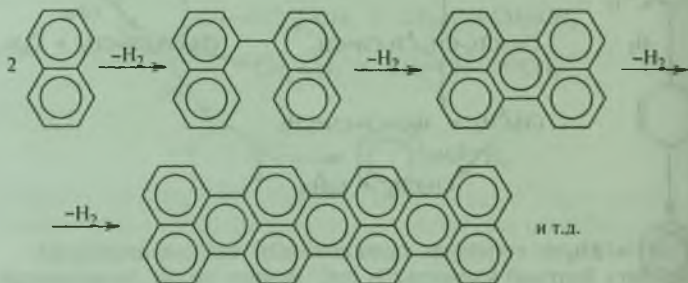


энергия диссоциации которой равна 427 кДж/моль. Разрыв связи С—С требует 494 кДж/моль. Поэтому в условиях пиролиза основной реакцией бензола является его дегидроконденсация с образованием дифенила:

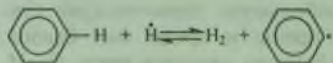
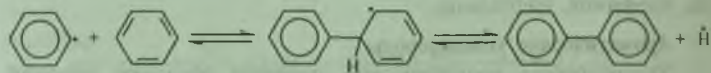
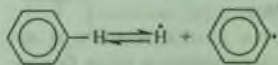


Реакция дегидроконденсации ароматических ядер вместе с реакцией диенового синтеза лежит в основе процесса образования «кокса» при крекинге и пиролизе.

«Кокс» по своей структуре представляет собой поликонденсированную ароматическую систему, которая может образоваться в результате процесса дегидроконденсации ароматических ядер, например:



Реакция дегидроконденсации протекает по радикально-цепному механизму:





## 2.2. Термические превращения высокомолекулярных компонентов нефти в жидкой фазе

В сырье термического крекинга и коксования (мазуте, гудроне) содержится значительное количество высокомолекулярных соединений нефти: углеводородов, смол и асфальтенов. Так, в состав гудрона могут входить алканы  $C_{20}$ — $C_{40}$ , полициклические ароматические и нафтено-ароматические углеводороды, молекулы которых содержат несколько колец и боковые алкильные цепи, смолы, молекулы которых содержат 3—6 ароматических и нафтеновых колец или гетероциклов с алкильными боковыми цепями, а также асфальтены, молекулы которых могут содержать до 20 и более колец, боковые алкильные цепи и углеродные мостики. Суммарное содержание асфальтенов и смол в гудроне может достигать 50—60 мас. %.

В состав асфальтенов входят такие металлокомплексные соединения, в которых атом металла с переменной валентностью координирован с гетероатомами (S, N, O) молекул асфальтенов и смол.

Соединения, входящие в состав нефтяных остатков, обладают невысокой термической стабильностью. Это объясняется тем, что в молекулах этих соединений содержатся слабые C—C-связи в алкильных боковых цепях и углеводородных мостиках.

Низкая термическая стабильность асфальтенов объясняется также тем, что их молекулы содержат значительное число парамагнитных центров ( $10^{18}$ — $10^{19}$  на г).

Нефтяные остатки при обычных условиях представляют собой структурированные коллоидные системы, состоящие из дисперсионной среды (углеводороды) и дисперсной фазы (ассоциированные молекулы смол и асфальтенов).

В процессе термического крекинга и коксования значительная часть сырья находится в жидкой фазе. Расщепление молекул компонентов сырья в жидкой фазе имеет свои особенности. Во-первых, гомолитический разрыв связи углеводорода в жидкой фазе не приводит к быстрому образованию двух разобнесенных радикалов, как это происходит в газовой фазе. Это объясняется тем, что расщепляющаяся молекула сольватирована, т. е. находится в тесном окружении других молекул, находится как бы в «клетке». Для того чтобы вырваться из этого окружения,

образовавшийся радикал должен получить дополнительную энергию (энергия активации диффузии). Величина этой энергии зависит от характера сольватации, т. е. межмолекулярного взаимодействия между радикалом и окружающими молекулами.

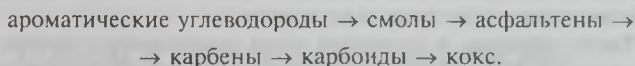
Если сольватация является неспецифической (слабое межмолекулярное взаимодействие, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса), то энергия активации диффузии невелика. Примером может служить распад молекулы, окруженной неполярными молекулами алканов.

В случае если молекула углеводорода окружена полярными молекулами, например молекулами ароматических углеводородов или смолистых веществ, то энергия активации диффузии будет значительно больше вследствие более сильного межмолекулярного взаимодействия окружающих молекул (диполь-дипольное, донорно-акцепторное) и сильного их взаимодействия с образовавшимся радикалом. В этом случае радикал будет легче вступать в химическое взаимодействие с окружающими молекулами (присоединение к кратным связям), чем диффундировать из клетки, так как энергия активации химического взаимодействия:



будет значительно меньше энергии активации диффузии. Поэтому при жидкофазном крекинге углеводородной смеси с высоким содержанием ароматических углеводородов выход газа и легких фракций будет небольшим, так как ароматические углеводороды являются «ловушками» для радикалов.

Вместе с тем ароматические углеводороды, особенно полициклические, будут подвергаться реакции дегидрогенизационной конденсации с образованием асфальтенов и кокса по схеме:



Высокое содержание в сырье ароматических углеводородов, являющихся хорошими растворителями для асфальтенов, также благоприятствует выходу «кокса», так как при этом пороговая концентрация асфальтенов в растворе, при которой начинается коксообразование, будет высокой.

Еще более сложная картина наблюдается в том случае, если происходит распад молекул смол или асфальтенов. Смолы и асфальтены находятся в углеводородных растворах при повышен-

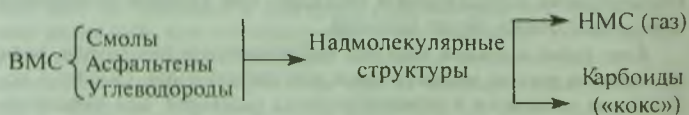
ных концентрациях в ассоциированном состоянии. Надмолекулярная структура асфальтенов представляет собой несколько ассоциированных молекул асфальтенов (пакеты из 2—5 молекул). Смолы также ассоциированы.

При термической деструкции асфальтенов и смол происходит разрыв наиболее слабых С—С-связей боковых цепей и углеводородных мостиков. Образовавшиеся радикалы малоподвижны вследствие значительных размеров, к тому же они находятся в составе надмолекулярной структуры, связаны с остальной ее частью силами межмолекулярного взаимодействия. Поэтому они могут только реагировать либо с соседними молекулами внутри ассоциата (взаимодействие с  $\pi$ -электронами ароматических ядер с образованием прочных связей с ароматическими атомами углерода), либо с соседними ассоциатами асфальтенов или смол. В процессе термического распада асфальтенов исчезают слабые связи, появляются прочные. Происходит сшивка молекул асфальтенов в ассоциате и соединение ассоциатов друг с другом. В результате этого образуются более крупные частицы, обладающие худшей растворимостью в углеводородах.

Если углеводородная дисперсионная среда, окружающая асфальтены, содержит мало ароматических углеводородов, то продукты конденсации асфальтенов выделяются из раствора в виде капель, и в дальнейшем происходит превращение этих капель в «коксы».

Если углеводородная дисперсионная среда высокоароматизирована и хорошо растворяет асфальтены, то по мере их конденсации не происходит их выделения из раствора, а образуется студень — трехмерная структурированная система, внутри которой находятся молекулы углеводородной среды (масла). «Кокс» образуется в результате дальнейшей сшивки этой структуры, при этом дисперсионная среда вытесняется.

Таким образом, в конечном итоге высокомолекулярные соединения (ВМС) нефти (полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены) в результате термической деструкции превращаются в низкомолекулярные соединения (НМС) и карбоиды («коксы»):



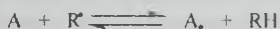


Механизм конденсации асфальтенов в «кокс» является радикально-цепным.

В стадии зарождения цепи происходит распад молекулы асфальтена по слабой С—С-связи, например боковой цепи с образованием асфальтенового ( $A^{\bullet}$ ) и алифатического ( $R^{\bullet}$ ) радикалов:



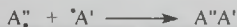
В стадии развития цепи эти радикалы взаимодействуют с другими молекулами асфальтенов:



Длина цепи составляет около 120—150 звеньев.

Обрыв цепи происходит тогда, когда в результате поликонденсации образуется высокомолекулярный малоактивный радикал, в котором свободная валентность делокализована. Этот радикал не может продолжать реакцию цепь.

Обрыв цепи может произойти также в результате рекомбинации радикалов:



Однако этот путь обрыва цепи маловероятен вследствие малой подвижности и больших размеров асфальтеновых радикалов.

### § 3. ХИМИЗМ И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ГАЗА

В этом разделе будут рассмотрены химизм и механизм превращений углеводородов в процессах каталитического крекинга, риформинга, гидрокрекинга, в реакциях алкилирования, ступенчатой полимеризации, изомеризации.

Вышеназванные превращения углеводородов протекают обычно в условиях гетерогенного катализа в присутствии твердых или жидких (реже) катализаторов. Твердые катализаторы, применяемые в нефтепереработке, могут быть подразделены:

- 1) на металлические катализаторы, например: Pt, Pd, Ni;
- 2) полупроводники, например: ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WS<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>;
- 3) изоляторы<sup>1</sup>, например: алюмосиликатные катализаторы, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Гетерогенно-каталитическая реакция над твердыми пористыми катализаторами протекает через следующие стадии:

1. Диффузия реагентов к поверхности катализатора (внешняя и внутренняя).
2. Активированная адсорбция.
3. Химическое превращение.
4. Десорбция продуктов реакции.
5. Диффузия продуктов реакции в объем.

Скорость всего процесса определяется наиболее медленной стадией. Если такой стадией является диффузия, то процесс протекает в так называемой диффузионной области, скорость его мало зависит от температуры, и процесс описывается уравнениями скорости диффузии. Если реакция тормозится диффузией, то необходимо применять крупнопористые катализаторы или сильно измельченный, например, пылевидный катализатор, что позволит увеличить доступную поверхность катализатора.

Если наиболее медленной стадией является химическая реакция, то процесс находится в кинетической области. Скорость процесса будет зависеть от температуры, так как повышение температуры увеличивает скорость химической реакции в 2—3 раза при увеличении температуры на 10 °С. Однако повышение температуры надо проводить до определенного предела, иначе реакция перейдет в диффузионную область. Каждая стадия гетерогенно-каталитического процесса представляет собой очень сложное явление. Стадию химического превращения или механизм химических превращений на катализаторах мы рассмотрим позже. Сейчас же рассмотрим механизм активированной адсорбции молекул на поверхности катализатора.

---

<sup>1</sup> В последнее время в ряде работ показано, что в определенных условиях оксид алюминия является полупроводником.

При активированной адсорбции молекула удерживается на поверхности валентно-химическими силами. Продолжительность пребывания молекулы на поверхности катализатора выражается уравнением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}},$$

где  $Q$  — теплота адсорбции, кДж/моль;

$\tau_0$  — минимальное время жизни молекулы на поверхности (при  $Q = 0$ ,  $T = \infty$ ) —  $10^{13}$ – $10^{16}$  с.

За время пребывания на поверхности молекула перемещается с одного адсорбционного центра на другой. Поэтому существует другое понятие — время жизни молекулы на адсорбционном центре:

$$\tau' = \tau'_0 e^{\frac{Q'}{RT}},$$

где  $Q'$  — величина энергетического барьера для перехода с одного центра на другой.

Приняв, что  $\tau'_0 = \tau_0$ , найдем отношение  $\frac{\tau}{\tau'} = \frac{Q - Q'}{RT}$ .

Если  $Q = 41,9$  кДж/моль,  $Q' = 20,9$  кДж/моль, а  $T = 300$  К, то  $\frac{\tau}{\tau'} = 1000$ .

Таким образом, за время жизни на поверхности катализатора молекула совершает огромное количество скачков.

### 3.1. Каталитический крекинг

Создание процесса каталитического крекинга было обусловлено необходимостью смягчить условия крекинга нефтяных продуктов (понижить температуру и давление), повысить выход бензина и улучшить его качество. Наиболее активным катализатором крекинга углеводородов является хлорид алюминия. Впервые крекинг в присутствии  $AlBr_3$  и  $AlCl_3$  был проведен в России Г. Г. Густавсоном. Под действием хлорида алюминия крекинг, например, парафина начинается при  $100^\circ$ , а при  $200^\circ C$  протекает с высокой скоростью. Недостатки процесса крекинга

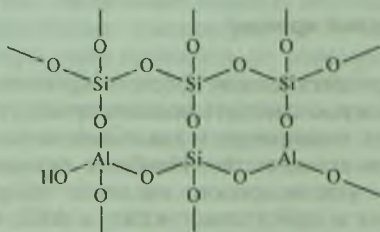
в присутствии этого катализатора состоят в повышенном расходе хлорида алюминия и невозможности его регенерации, а также в том, что при его разложении под действием влаги воздуха выделяется хлорид водорода, сильно корродирующий аппаратуру.

В настоящее время широко используются в качестве катализаторов крекинга алюмосиликатные катализаторы (аморфные и кристаллические), которые менее активны, чем хлорид алюминия, но лишены всех его недостатков. Эти катализаторы обладают высокой механической прочностью, высокой химической и термической стабильностью, не вступают в необратимое химическое взаимодействие с сырьем, легко реактивируются выжигом углистых отложений («кокса»). Крекинг в присутствии алюмосиликатных катализаторов проходит в паровой фазе при 400—500 °С и давлении, близком к атмосферному. Сырьем служат вакуумные газойли с концом кипения 500 °С и выше, к которым иногда добавляют деасфальтизаты нефтяных остатков (около 20 %).

В настоящее время в нашей стране разрабатываются, а за рубежом действуют установки каталитического крекинга мазута.

Алюмосиликатные катализаторы представляют собой гранулированные вещества, обладающие высокой удельной поверхностью (400—1000 м<sup>2</sup>/г). По своей химической природе алюмосиликатные катализаторы являются слабыми кислотами. Так, их можно титровать бутиламином в присутствии индикатора *n*-диметиламиноазобензола.

Кристаллическая решетка аморфных алюмосиликатов может рассматриваться как трехмерная кристаллическая решетка поликремневой кислоты, в которой часть атомов кремния заменена на атомы алюминия:



В промышленности синтез аморфного алюмосиликатного катализатора (ААК) проводят следующим способом.

При взаимодействии водных растворов силиката натрия и сульфата алюминия образуется силикат алюминия, который в среде минерального масла под действием поверхностного натяжения превращается в гранулы геля; гранулы после промывки и сушки прокаливают при 600—800 °С.

В лабораторных условиях смешивают в необходимых пропорциях гель гидрата оксида алюминия и гель кремневой кислоты. Из полученной смеси гелей формируют гранулы, которые промывают, высушивают и прокаливают. При прокаливании происходит химическое взаимодействие кремневой кислоты и гидрата оксида алюминия и образуется алюмосиликат.

Химический состав алюмосиликатного катализатора иногда рассматривают как смесь оксида алюминия и оксида кремния, находящихся в химическом соединении, и записывают химическую формулу алюмосиликатного катализатора следующим образом:  $n\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Необходимо отметить, что ни оксид алюминия, ни оксид кремния, взятые в отдельности, не являются катализаторами крекинга. Их механические смеси также неактивны. Однако если добавить к гелю кремневой кислоты даже небольшое количество геля гидрата оксида алюминия, то при прокаливании такой смеси получается активный катализатор крекинга углеводородов. Зависимость активности ААК от содержания химически связанного оксида алюминия изучалась Г. М. Панченковым. Им найдено, что максимум активности катализатора соответствует 30%-ному содержанию оксида алюминия.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности широко применяются кристаллические алюмосиликатные цеолитсодержащие катализаторы крекинга. Эти катализаторы содержат до 20 мас. % цеолитов на аморфной алюмосиликатной матрице. Цеолитсодержащие катализаторы крекинга значительно активнее аморфных (выход бензина выше на 30—50 %).

Наиболее активны катализаторы, содержащие цеолиты типа У. В их присутствии процесс превращения углеводородов идет глубоко. Состав продуктов крекинга с применением ААК и цеолитов существенно различается. Так, бензин, полученный при крекинге на ААК, содержит 30 % ароматических углеводородов, 42 % нафтенных, 12 % олефинов, 12 % алканов; а бензин, полученный из того же сырья на цеолите, содержит 50 % ароматических углеводородов, 22 % нафтенных, 5 % олефинов и 25 %



алканов<sup>1</sup>. Однако цеолиты, несмотря на их высокую активность, обычно сами не применяются в качестве катализаторов крекинга, так как вследствие малых размеров пор при крекинге не используется полностью внутренняя поверхность гранул цеолита (крекинг протекает в диффузионной области). Это можно иллюстрировать следующими данными: средний диаметр пор ААК равен 30—50 Å, а цеолитов 3—10 Å; средний эффективный диаметр молекул полициклических углеводородов в сырье каталитического крекинга может достигать 13—15 Å и более. Поэтому применяют цеолитсодержащие катализаторы.

Продукты крекинга (бензин и газ) с применением аморфного и цеолитсодержащего алюмосиликатных катализаторов также различаются по составу, хотя и в меньшей мере, чем с использованием чистых цеолитов.

В табл. 17 приведен состав бензинов каталитического крекинга на аморфном (А) и цеолитсодержащем (В) алюмосиликатных катализаторах<sup>2</sup>.

Таблица 17

Катализатор	Состав, мас. %			
	алканы	нафтены	ароматические углеводороды	олефины
Катализатор А	43,2	20,7	28,0	8,1
Катализатор В	53,3	13,9	29,3	3,5

В газе крекинга на цеолитсодержащем катализаторе больше изобутана и меньше бутенов, чем в газе крекинга на аморфном алюмосиликатном катализаторе.

Алюмосиликатные катализаторы содержат воду, связанную химически и адсорбированную физически. Физически адсорбированная вода понижает активность катализатора, поэтому ее необходимо удалить прокаливанием при 500—600 °С.

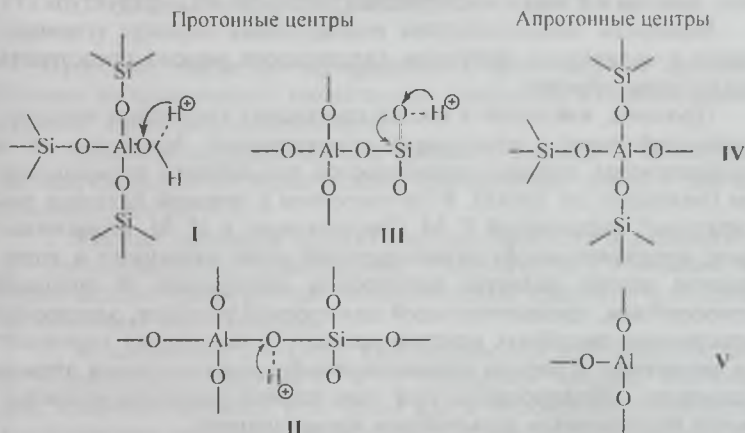
Химически связанная вода играет, по-видимому, большую роль в механизме каталитического действия, так как полное уда-

<sup>1</sup> Тарама К. Достижения в области изучения каталитического активирования углеводородов в гетерогенном катализе: Доклад на IX Нефтяном конгрессе в Японии. 1976.

<sup>2</sup> Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979. С. 39.

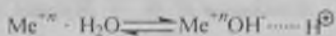
ление воды из катализатора (прокаливание при 1000 °С) приводит к потере его активности.

В соответствии с современными представлениями на поверхности алюмосиликатных катализаторов имеется 2 типа каталитических центров: протонные и апротонные. Ниже представлены предполагаемые структуры этих центров:



С участием протонных центров алюмосиликатных катализаторов катализ осуществляется подвижными протонами. Это протоны либо воды, хемисорбированной координационно ненасыщенным атомом алюминия (структура I), либо гидроксильных групп, сорбированных атомом алюминия (структура II), или свободных (структура III). Во всех этих структурах протон приобретает подвижность вследствие сильной поляризации связи O—H за счет электроноакцепторных свойств координационного ненасыщенного атома алюминия.

На поверхности цеолитов поливалентных металлов также находятся как апротонные активные центры (координационно ненасыщенные атомы алюминия), так и протонные активные центры. Дополнительно к протонным центрам, структура которых указана выше на рисунке, в цеолитах поливалентных металлов имеются протонные центры, обусловленные протонизацией молекул воды, сорбированных катионами металла:

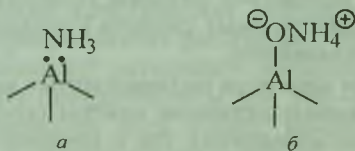


В апротонных центрах носителями каталитической активности являются координационно ненасыщенные атомы алюминия с координационным числом 5, 4 или 3. Вероятность существования атомов алюминия с координационным числом 3 мала (структура V) вследствие очень высокой активности таких атомов. Наиболее вероятно наличие атома алюминия с координационным числом, равным 4 в алюмоокислородном тетраэдре  $\text{AlO}_4$  (структура IV).

Механизм взаимодействия реагирующих молекул углеводородов с активными центрами катализатора можно представить следующим образом.

Протоны, входящие в состав протонных кислотных центров, взаимодействуют с молекулами углеводородов, превращая их в карбокатионы, которые подвергаются дальнейшим превращениям (механизм см. ниже). В соответствии с теорией катализа полиэдрами<sup>1</sup>, выдвинутой Г. М. Панченковым и И. М. Колесниковым, координационно ненасыщенный атом алюминия в апротонном центре является акцептором электронов. В процессе хемосорбции, предшествующей химической реакции, электроны реакционноспособных центров молекул углеводорода переходят на вакантные орбитали координационно-ненасыщенных атомов алюминия. Образующиеся при этом катион-радикалы углеводородов подвергаются дальнейшим превращениям.

Наличие в алюмосиликатных катализаторах протонных и апротонных кислотных центров доказано с помощью ИК-спектроскопии. Найдено, что при адсорбции аммиака или органических оснований на поверхности алюмосиликатного катализатора существуют соединения, которые можно рассматривать как продукты взаимодействия основания с апротонным (а) и протонными (б) центрами:



Рассмотрим химизм и механизм каталитического крекинга различных углеводородов.

<sup>1</sup> Панченков Г. М., Колесников И. М. // Журнал физической химии. 1970. № 4. С. 900.

## Алканы

Как и при термическом крекинге, при каталитическом крекинге происходит распад молекул алкана с образованием в простейшем случае молекулы алкана и молекулы алкена меньшей молекулярной массы:



Протекает также дегидрирование с образованием алкенов. Однако по сравнению с термическим крекингом каталитический крекинг имеет ряд особенностей.

1. Скорость каталитического крекинга алканов в 40—60 раз больше скорости их термического крекинга при одной и той же температуре (500 °С).

2. Жидкие продукты каталитического крекинга алканов имеют преимущественно изостроение. Следовательно, в отличие от термического крекинга при каталитическом крекинге интенсивно протекает изомеризация.

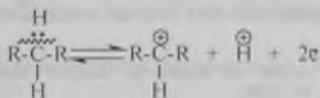
3. Газообразные продукты каталитического крекинга состоят из углеводородов состава  $C_3$  и  $C_4$  (пропилен, пропан, изобутилен, изобутан, бутены), в то время как в газообразных продуктах термического крекинга преобладают углеводороды состава  $C_1$  и  $C_2$  (метан, этан и этилен).

4. Скорость каталитического крекинга чистых алканов резко возрастает в присутствии следов олефинов.

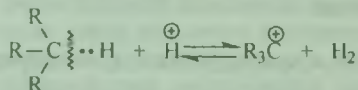
5. Изоалканы крекируются с большей скоростью, чем алканы с прямой цепью.

Все эти особенности химизма каталитического крекинга, а также кислотный характер катализаторов привели к гипотезе об ионном механизме каталитического крекинга углеводородов, протекающего через стадию образования карбокатионов. Эта гипотеза была выдвинута американскими учеными Р. Хансфэрдом, Б. Гринсфельдером и К. Томасом.

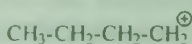
Карбокатион — это положительно заряженный углеводородный ион, который можно рассматривать как продукт отщепления от молекулы алкана протона и пары электронов:



Как видно из этой схемы, для образования карбокатиона из молекулы алкана необходимо гетеролитическое расщепление связи С—Н, которое может проходить как под действием апротонного, так и протонного кислотного центра:



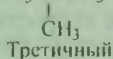
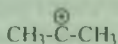
Карбокатионы могут быть первичными, вторичными и третичными:



Первичный

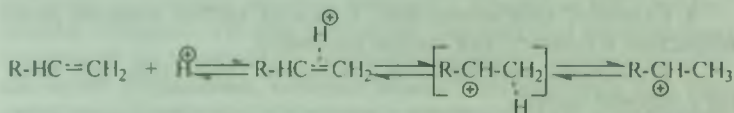


Вторичный

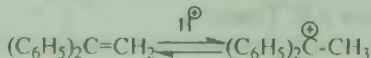


Третичные карбокатионы более устойчивы, чем вторичные и первичные, так как положительный заряд на третичном атоме углерода частично компенсирован смещением электронов от трех алкильных групп.

Образование карбокатиона из олефинов на поверхности алюмосиликатного катализатора происходит при взаимодействии протона каталитического центра с  $\pi$ -электронами двойной связи:



Стабильные карбокатионы были идентифицированы на поверхности алюмосиликатного катализатора с помощью УФ-спектров. Так, при адсорбции дифенилэтилена на алюмосиликате был идентифицирован дифенилметилкарбокатион<sup>1</sup>:



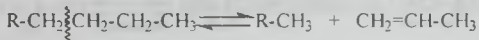
Образовавшийся карбокатион либо взаимодействует с молекулами других углеводородов, либо подвергается расщеплению. Это приводит к продолжению реакционной цепи.

<sup>1</sup> Webb A. N. // Actes du deuxieme congres international Catalyse. Technip. Paris, 1961. P. 1289.

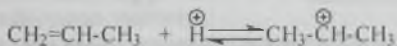


Рассмотрим стадии механизма каталитического крекинга алканов.

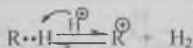
**А. Образование карбокатионов.** В случае каталитического крекинга чистых алканов следы алкена, необходимого для образования карбокатиона, могут возникнуть в результате чисто термического крекинга алкана:



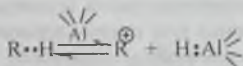
Далее образующийся алкен адсорбируется на кислотном протонном центре и превращается в карбокатион:



Как указывалось выше, образование карбокатиона возможно также непосредственно из молекулы алкана путем отщепления гидрид-иона под действием протонного центра



или апротонного центра катализатора:



Возможность такого пути образования карбокатиона подтверждается тем, что спектры изобутилена и изобутана, адсорбированных на одном и том же катализаторе, идентичны<sup>1</sup>.

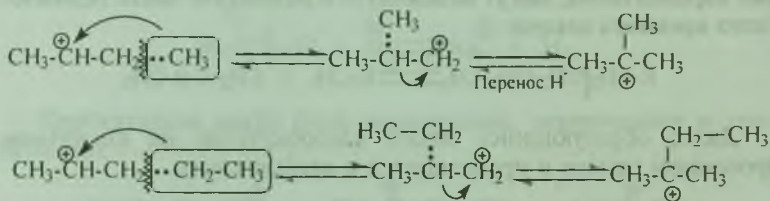
**Б. Реакции карбокатионов.** Карбокатионы могут подвергаться различным превращениям, что приводит к развитию процесса каталитического крекинга. Все превращения карбокатионов обусловлены их нестабильностью, стремлением стабилизироваться.

*Изомеризация.* Первичные карбокатионы стремятся превратиться во вторичные за счет гидридного переноса (2,1-сдвиг гидрид-иона):



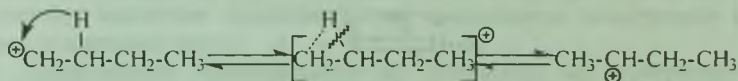
<sup>1</sup> Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972. С. 57.

вторичные — в третичные за счет алкильного переноса. При алкильном переносе происходит переход алкиланиона (метил, этил), причем разрывается связь в  $\beta$ -положении по отношению к атому углерода с положительным зарядом:

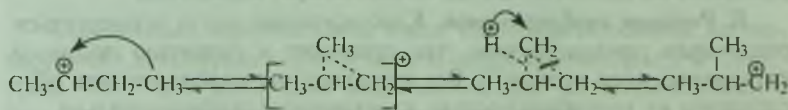


Другие алкильные группы (пропил, бутил и т. д.) в условиях каталитического крекинга легче отщепляются в виде карбока-тионов, чем участвуют в алкильном переносе.

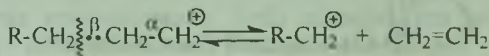
Гидридный 2,1-сдвиг протекает, по-видимому, по схеме:



В условиях низкотемпературной изомеризации алканов под действием кислот Льюиса или очень сильных протонных кислот (гл. IV, разд. 3.3.3) в алкильном переносе, по-видимому, могут участвовать и алкиланионы  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  и др. Алкильный перенос проходит через стадию образования неклассического трехцентровово-го карбокациона ( $\pi$ -комплекса):

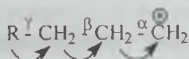


*Расщепление карбокационов.* Карбокационы стремятся стабилизироваться путем разрыва  $\beta$ -связи  $\text{C}-\text{C}$  с образованием алкена и нового карбокациона:



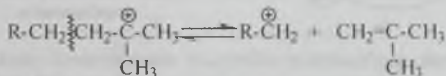
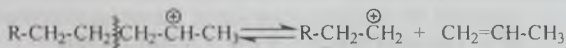
Разрыв  $\beta$ -связи  $\text{C}-\text{C}$  (а не  $\alpha$ - или  $\gamma$ -связи) обуславливается следующим: под действием положительно заряженного атома уг-

лерода происходит сильное смещение электронов (поляризация) у  $\alpha$ - и  $\beta$ -C—C-связей;  $\gamma$ -связь C—C поляризуется слабее, так как она значительно удалена от положительно заряженного атома углерода:



Это облегчает гетеролитический разрыв  $\beta$ -связи. Разрыв  $\alpha$ - и  $\gamma$ -связей энергетически невыгоден, так как приводит к образованию двух нестабильных частиц.

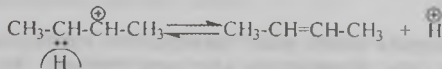
Так как в процессе каталитического крекинга вторичные и третичные карбокатионы преобладают вследствие изомеризации, то при их расщеплении образуются углеводороды  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ , которые в основном и составляют газы каталитического крекинга (в газах термического крекинга преобладают углеводороды  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_2$ ):



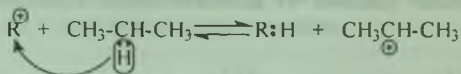
При этом легкость разрыва  $\beta$ -связи увеличивается в ряду:  $\text{C}_2\text{—C}_1 < \text{C}_2\text{—C}_2 < \text{C}_2\text{—C}_3 < \text{C}_2\text{—C}_4$ , где  $\text{C}_1, \text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_4$  — соответственно первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода.

Расщепление карбокатиона по  $\beta$ -связи протекает тем легче, чем больше молекулярная масса образующегося при распаде нового иона.

Расщепление карбокатионов может проходить также и по  $\beta$ -связи C—H по отношению к заряженному атому углерода:

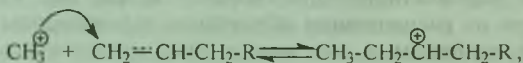


Взаимодействие карбокатионов с углеводородами. Сталкиваясь с молекулой алкана, карбокатион отрывает от нее гидрид-ион:

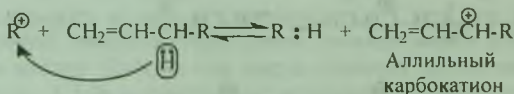


В эту реакцию вступают главным образом низшие карбокатионы  $CH_3^+$ ,  $C_2H_5^+$ ,  $C_3H_7^+$ . Карбокатионы большей молекулярной массы могут также отрывать гидрид-ионы от молекул углеводородов, однако они легче расщепляются, чем вступают в эту реакцию.

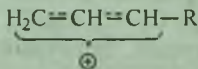
Сталкиваясь с молекулами олефинов, низшие карбокатионы присоединяются к двойной связи так же, как и протон:



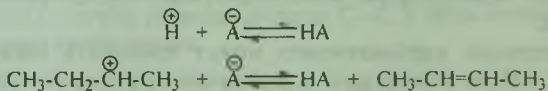
либо отщепляют гидрид-ион с образованием стабильных аллильных карбокатионов:



Аллильный карбокатион обладает пониженной реакционной способностью вследствие того, что положительный заряд делокализован между тремя атомами углерода:



### В. Обрыв цепи:



### Алкены

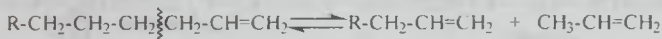
Углеводороды этого рода крекируются значительно легче, чем алканы (при термическом крекинге труднее). Это объясня-

ется, по-видимому, большей способностью алкенов хемосорбироваться на активных центрах катализатора (наличие лабильных  $\pi$ -электронов).

Скорость каталитического крекинга алкенов на 2—3 порядка выше скорости их термического крекинга. При каталитическом крекинге алкены подвергаются следующим химическим превращениям: крекингу, изомеризации, перераспределению водорода, циклизации.

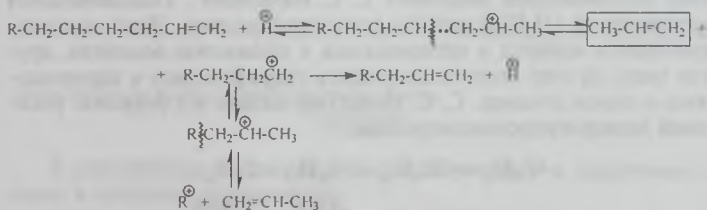
Рассмотрим химизм и механизм этих превращений.

При *крекинге* происходит расщепление по связи C—C в  $\beta$ -положении по отношению к двойной связи. При этом из молекулы алкена образуется в простейшем случае две молекулы алкенов:



Реально крекинг протекает сложнее.

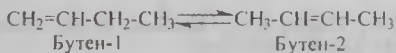
Механизм. Молекула алкена адсорбируется на активном центре катализатора, присоединяет протон и превращается в карбокатион, который затем расщепляется по  $\beta$ -связи:



Так как первичные карбокатионы изомеризуются во вторичные, а затем происходит их распад, в газообразных продуктах каталитического крекинга содержатся значительные количества пропилена.

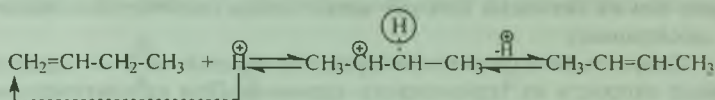
*Изомеризация алкенов.* В условиях каталитического крекинга алкены могут подвергаться изомеризации с перемещением двойной связи и скелетной изомеризации:

а) перемещение двойной связи:

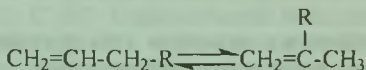




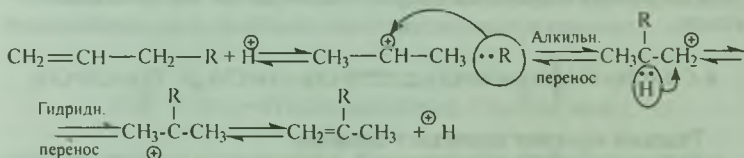
Механизм:



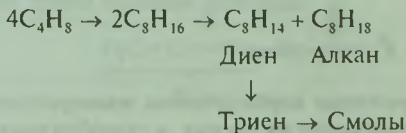
б) скелетная изомеризация протекает по реакции:



Механизм:



*Перераспределение водорода.* Впервые перераспределение водорода в процессе превращения алкенов в присутствии кислотных катализаторов наблюдал С. С. Наметкин<sup>1</sup>. Под действием катализатора (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) алкены полимеризовались. Часть полимеров теряла водород и превращалась в смолистые вещества, другая часть за счет этого подвергалась гидрированию и превращалась в смесь алканов. С. С. Наметкин назвал эту реакцию реакцией дегидрогидрополимеризации<sup>2</sup>:



Впоследствии было установлено, что эта реакция протекает по ионному механизму (ионное дегидрирование—гидрирование)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Наметкин С. С., Абакумовская Л. Н. // Журнал органической химии. 1932. Т. 2. С. 608.

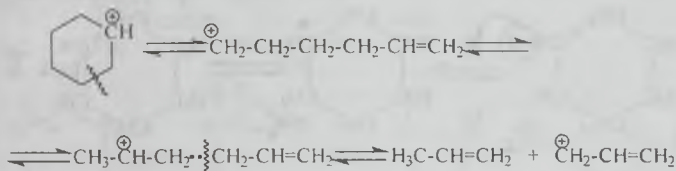
<sup>2</sup> Наметкин С. С. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 606.

<sup>3</sup> Курсанов Д. Н., Парнес З. Н., Калинин М. И., Лойм Н. М. Ионное гидрирование. М.: Химия, 1979.

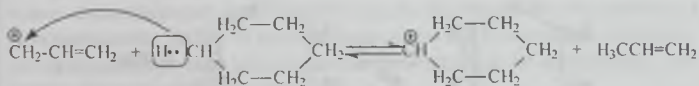




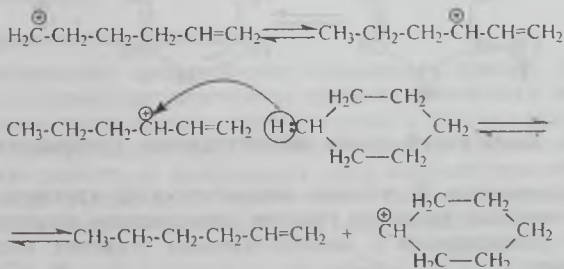
который затем расщепляется по  $\beta$ -связи. Образующийся при этом ненасыщенный первичный карбокатион изомеризуется во вторичный, который расщепляется:



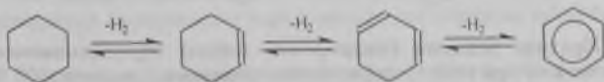
и далее:



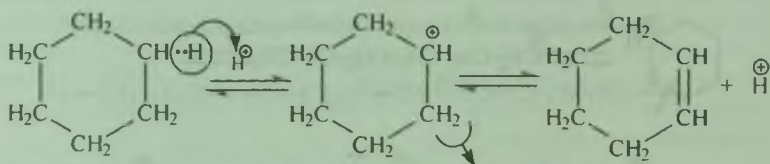
Образование гексена менее вероятно и возможно в результате изомеризации ненасыщенного первичного карбокатиона по схеме:



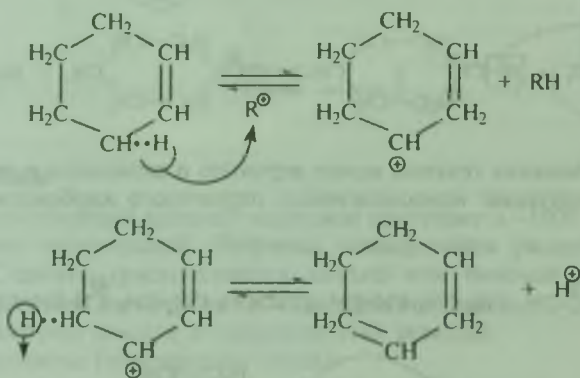
**Дегидрирование.** Циклические насыщенные углеводороды претерпевают следующие превращения:



Механизм. Под действием протонного кислотного центра катализатора происходит образование карбокатиона и затем расщепление  $\beta$ -связи C—H:



В дальнейшем от аллильного атома углерода молекулы циклогексена может отщепиться гидрид-ион, а затем протон:



По аналогичной схеме циклогексадиен превращается в бензол.

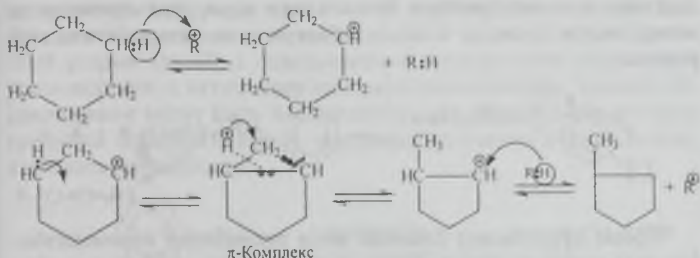
**Изомеризация.** В условиях каталитического крекинга термодинамически возможна реакция изомеризации циклогексановых углеводородов в циклопентановые (сужение кольца), например:



Обратная реакция (расширение цикла) термодинамически невозможна при температурах каталитического крекинга (500 °С).



Механизм сжатия цикла можно объяснить следующей схемой:



Вначале под действием какого-либо карбокатиона (или протона катализатора) происходит отрыв гидрид-иона от молекулы циклогексана. Затем в циклогексильном карбокатионе образуется протонированное циклопропановое кольцо ( $\pi$ -комплекс), которое разрывается по связи  $\text{CH}_2\text{—CH}$ .

Представление о протекании изомеризации через стадию протонированного циклопропанового кольца (неклассический трехцентровый карбокатион) позволяет объяснить самые различные случаи изомеризационных превращений циклопарафиновых углеводородов<sup>1</sup>.

### Ароматические углеводороды

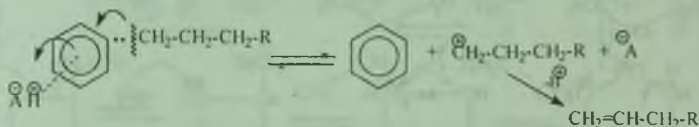
Голаядерные ароматические углеводороды (бензол, нафталин) в условиях каталитического крекинга практически не подвергаются превращениям; крекинг толуола в этих условиях проходит незначительно. Высшие алкилбензолы крекируются легко, причем скорость их превращения выше скорости термического крекинга. В отличие от термического крекинга расщепляется не  $\beta$ -, а  $\alpha$ -связь  $\text{C—C}$  боковой цепи алкилбензола:



Это находит объяснение с позиции гипотезы об образовании  $\pi$ -комплекса бензольного ядра с активным центром катализато-

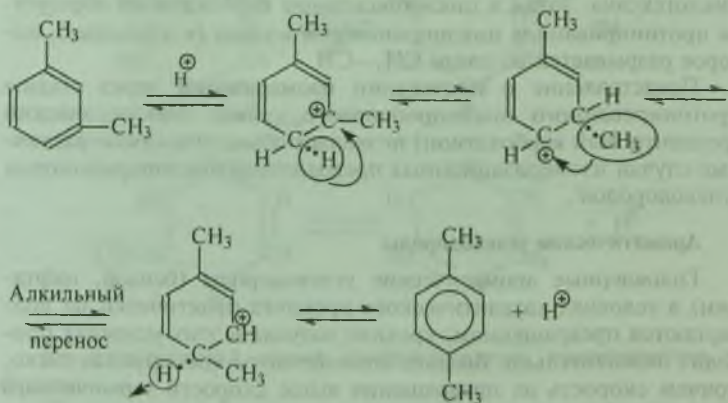
<sup>1</sup> Петров Ал. А. Химия нафтенов. М.: Наука, 1971. С. 162.

ра. Согласно гипотезе об образовании  $\pi$ -комплекса, в процессе крекинга образуется  $\pi$ -комплекс между активным центром катализатора и  $\pi$ -электронами бензольного ядра, что приводит к поляризации  $\alpha$ -связи C—C и облегчает ее гетеролитический разрыв:



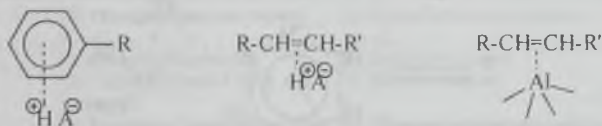
Кроме отщепления боковой цепи происходит перемещение боковых цепей по кольцу (изомеризация), которая находит объяснение с точки зрения карбений-ионной теории.

Например, изомеризация *m*-ксилола в *n*-ксилол:



Таким образом, выше мы рассмотрели возможные схемы механизмов превращения углеводородов с помощью карбений-ионной теории. Качественная сторона этой теории получила общее признание. Она объясняет многие особенности химизма каталитического крекинга углеводородов. Слабым местом этой теории является количественная сторона, так как на ее основе не удастся предсказать ход процесса каталитического крекинга индивидуальных углеводородов и рассчитать состав продуктов крекинга. Следует также отметить, что существование карбокатионов на поверхности алюмосиликатных катализаторов

при температурах крекинга не доказано экспериментально. Возможно, что промежуточными частицами при каталитическом крекинге углеводородов являются не карбокатионы ( $\sigma$ -комплексы), для образования которых необходим полный гетеролитический разрыв связей, а поверхностные комплексные соединения углеводородов с активными центрами катализатора. Такими соединениями могут быть  $\pi$ -комплексы, для образования которых требуется меньшая энергия, чем для образования  $\sigma$ -комплексов, либо катион-радикалы:



Катион-радикалы могут образоваться в результате одноэлектронного переноса от молекулы углеводорода к активному центру катализатора:



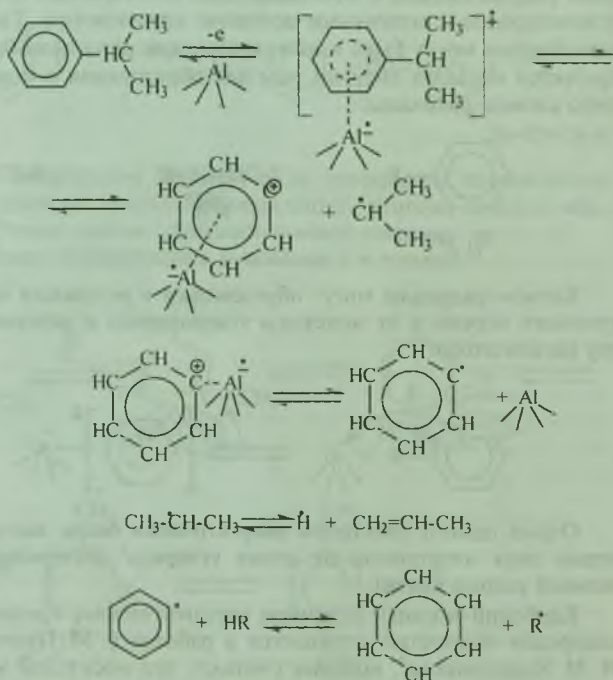
Отрыв одного электрона энергетически более выгоден, чем отрыв двух электронов от атома углерода<sup>1</sup> (гетеролитический полный разрыв связи).

Карбений-ионный механизм каталитического крекинга углеводородов полностью отрицается в работах Г. М. Панченкова и И. М. Колесникова<sup>2</sup>, которые считают, что носителем каталитической активности алюмосиликатных катализаторов являются не протоны, а координационно-ненасыщенные атомы алюминия алюмоокислородных тетраэдров и крекинг алкилбензолов протекает через стадию образования катион-радикалов за счет перехода  $\pi$ -электрона на вакантную  $3d$ -орбиталь атома алюминия. В соответствии с представлениями об одноэлектронном переносе-

<sup>1</sup> Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977. С. 420.

<sup>2</sup> Панченков Г. М., Колесников И. М. // Журнал физической химии. 1974. № 4. С. 900.

се и теорией полиэдров Г. М. Панченкова и И. М. Колесникова механизм каталитического крекинга алкилбензолов с участием апротонного центра катализатора можно представить следующими схемами:



В табл. 18 приводится сравнение химизма превращений углеводородов при термическом крекинге (пиролизе) и каталитическом крекинге.

Устойчивость углеводородов к химическим превращениям возрастает при термическом и каталитическом крекинге по-разному. Термический крекинг: парафины < олефины < нафтены < алкиларены < голаядерные ароматические углеводороды; каталитический крекинг: олефины < алкиларены < нафтены < парафины < голаядерные ароматические углеводороды.

Таблица 18. Сравнение химизма превращений углеводородов при термическом и каталитическом крекинге

Углеводороды	Реакции	
	Термический крекинг (пиролиз)	Каталитический крекинг
Алканы	1) Расщепление по связям С—С (в газах преобладают углеводороды $C_1$ , $C_2$ ). 2) Дегидрирование низших алканов	1) Расщепление по связям С—С (в газах преобладают углеводороды $C_3$ , $C_4$ ). 2) Дегидрирование. 3) Изомеризация
Олефины	1) Расщепление по связям С—С. 2) Дегидрирование. 3) Полимеризация (под давлением). 4) Реакция с диеновыми углеводородами, диеновый синтез (под давлением)	1) Расщепление по связям С—С. 2) Дегидрирование. 3) Изомеризация. 4) Перераспределение водорода (гидродегидрополимеризация). 5) Циклизация
Диолефины	Диеновый синтез (под давлением)	Гидродегидрополимеризация, приводящая к образованию «кокса»
Нафтены	1) Расщепление по связям С—С. 2) Дегидрирование	1) Расщепление по связям С—С. 2) Дегидрирование. 3) Изомеризация
Ароматические углеводороды	1) Конденсация с образованием многоядерных углеводородов 2) Расщепление алкилбензолов по $\beta$ -связям С—С	1) Расщепление алкилбензолов по $\alpha$ -связям С—С. 2) Изомеризация

### 3.2. Превращения углеводородов и других компонентов нефти и газа в гидрогенизационных процессах переработки

Процессы переработки углеводородов нефти под давлением водорода (гидрокрекинг, гидроочистка и риформинг) в последнее время приобретают все возрастающее значение. Это объясняется рядом причин.

1. В связи с ограниченными запасами нефти перед нефтеперерабатывающей промышленностью стоит задача углубленной



переработки нефти с получением максимального количества топлива, смазочных масел и сырья для нефтехимической промышленности.

В настоящее время глубина переработки нефти в нашей стране составляет ~70 %. Достичь более глубокой переработки нефти невозможно без применения водорода. Это объясняется тем, что содержание водорода в нефтях невысоко (12—13 %) вследствие значительных количеств смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов, тогда как содержание водорода в светлых нефтепродуктах выше (например, в бензинах 15—16 %). Поэтому для повышения выхода светлых нефтепродуктов необходимо насыщение водородом и расщепление тяжелых компонентов нефтей, что достигается в процессе гидрокрекинга.

2. В процессах каталитического риформинга и гидрокрекинга использование водорода способствует длительной работе катализаторов без реактивации, так как водород под повышенным давлением гидрирует ненасыщенные углеводороды, адсорбированные на поверхности катализаторов, что и препятствует их уплотнению и превращению в «кокс». Водород подавляет также реакции дегидроконденсации ароматических углеводородов, приводящие также к коксообразованию и отравлению катализаторов.

3. Во многих нефтях в значительных количествах содержатся сернистые и другие гетероатомные соединения, а также металлы. В нашей стране сернистые и высокосернистые нефти составляют ~80 % от перерабатываемых нефтей. При переработке таких нефтей (перегонка атмосферная, вакуумная, каталитический крекинг) в нефтепродукты попадает значительная доля гетероатомных соединений, ухудшающих их качество. Для гидрирования гетероатомных соединений, а также полициклических и ненасыщенных углеводородов нефтепродуктов в промышленности широко применяются процессы гидроочистки. В этих процессах в присутствии катализаторов под давлением водорода происходит насыщение двойных связей и гидрогенолиз связей C—S, C—N, C—O с удалением гетероатомов в виде сероводорода, аммиака и воды, а также удаление тяжелых металлов (Ni, V и др.). Гидроочистке подвергаются также мазуты (котельное топливо) и сырье для процессов каталитического крекинга и риформинга.

В процессе гидрокрекинга наряду с насыщением водородом и расщеплением полициклических аренов и смол также происходит удаление серы, азота и кислорода, т. е. гидроочистка.

### 3.2.1. Гидрокрекинг

Гидрокрекинг возник на базе процессов деструктивной гидрогенизации каменного угля, угольных и сланцевых смол. Эти процессы получили развитие в 30—40-е гг. XX в. с целью получения искусственных моторных топлив. Затем интерес к процессам получения топлив на базе каменного угля ослаб, так как такие топлива не могли конкурировать с более дешевыми нефтяными.

Процессы гидрокрекинга нефтяного сырья начали развиваться в 50—60-х гг. Значение их возросло особенно в последнее время в связи с проблемой углубленной переработки нефти и повышением требований к качеству нефтепродуктов.

Сырьем процесса гидрокрекинга обычно являются тяжелые нефтяные дистилляты, нефтяные остатки (мазут, гудрон), тяжелые и высокосернистые нефти.

Гидрокрекинг очень гибкий процесс. В зависимости от сырья и условий в результате гидрокрекинга можно получать различные нефтепродукты: высокооктановый бензин, реактивное или дизельное топливо, смазочные масла, котельное топливо.

Гидрокрекинг может протекать в одну стадию или в две стадии.

В одностадийном процессе наряду с гидрированием и крекингом компонентов сырья происходит гидроочистка от азотистых, сернистых соединений и металлов.

В двухступенчатом процессе стадия гидроочистки и частичного гидрирования углеводородов отделена от стадии гидрокрекинга.

Одностадийный гидрокрекинг гудрона, тяжелых смолистых нефтей проводят при 400—500 °С и давлении водорода от 7,0 до 20 МПа. При этом из сырья удаляется до 90—98 % серы и металлов. В качестве катализаторов используют бифункциональные оксидные катализаторы, содержащие как крекирующие, так и гидрирующие центры.

Продуктами гидрокрекинга этого типа в зависимости от степени превращения сырья являются: газ (3—5 %), бензиновая фракция 30—175 °С (12—22 %); фракция 170—370 °С (30—60 %), газойлевая фракция 370—540 °С (20—10 %) и остаток > 540 °С (40—5 %), который служит котельным топливом.

В большинстве процессов гидрокрекинга в качестве сырья используют широкие тяжелые фракции (например, вакуумный

газойль); в качестве компонентов сырья могут быть использованы тяжелые фракции продуктов вторичных процессов. Процессы этого типа проводят при 370—450 °С и давлении 10—24 МПа (процессы высокого давления) или 7,0—10,0 МПа (процессы среднего давления). Они могут быть одноступенчатыми или двухступенчатыми. Продуктами этих процессов являются газ, бензин, газойли (легкие или тяжелые) и очищенные от гетероатомов и металлов остатки, выкипающие выше 380 °С (мазуты), которые могут служить либо котельным топливом, либо сырьем для каталитического крекинга.

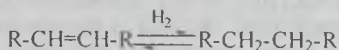
В случаях двухступенчатого гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций в первой ступени в присутствии оксидных катализаторов при 350—400 °С и давлении 10—15 МПа происходит насыщение сырья водородом в результате разрыва  $\pi$ -связей С—С, связей С—S, С—N, С—O; происходит также разрыв наиболее слабых  $\sigma$ -связей С—С. Ниже приводятся усредненные значения энергий этих связей.

Связь	$E$ , кДж/моль
$\pi$ -С—С (олефины) . . . . .	167
С—S . . . . .	272
С—N . . . . .	335
С—O . . . . .	377

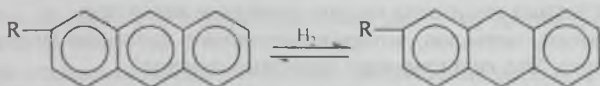
Энергия диссоциации наиболее слабых  $\sigma$ -С—С-связей составляет 294 кДж/моль. Если сопоставить приведенные значения энергий связей, то видно, что наиболее легко должны расщепляться и гидрироваться  $\pi$ -С—С-связи, затем С—S, слабые  $\sigma$ -С—С-связи, затем связи С—N и С—O. Однако в присутствии катализаторов легче разрываться и гидрироваться будут связи С—S, С—N, С—O, а затем уже  $\sigma$ -связи С—С, так как разрыв связей С—S, С—N, С—O облегчается в результате электронодонорной способности атомов S, N, O и их более прочной хемосорбции на каталитически активных центрах.

При разрыве связей С—S, С—N и С—O и насыщении осколков водородом происходит удаление гетероатомов в виде  $H_2S$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$ . Наиболее легко происходит удаление из сырья серы и труднее — азота и кислорода. Таким образом, происходят гидроочистка и частично крекинг. Ниже приводятся схемы реакций, протекающих в этом процессе.

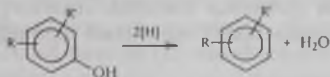
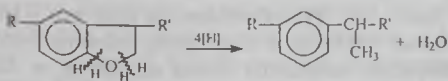
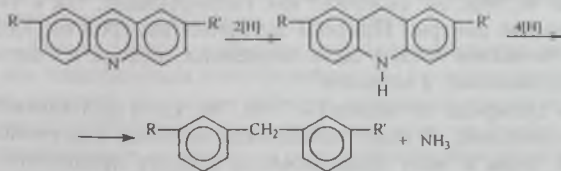
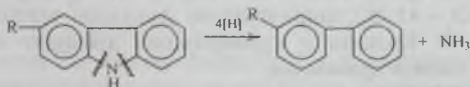
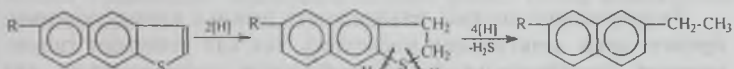
1. Гидрирование алифатических двойных связей:



2. Частичное гидрирование полициклических ароматических углеводородов:



3. Гидрогенолиз гетероатомных соединений:



4. Гидрогенолиз алканов и алкильных боковых цепей проходит в небольшой степени, разрываются наиболее слабые связи:



Во второй ступени гидрокрекинга тяжелого дистиллятного сырья, как и в одноступенчатом, применяют активные бифункциональные катализаторы: оксиды и сульфиды вольфрама, молибдена, никеля, а также металлы на кислотном носителе (оксид алюминия, аморфные алюмосиликаты, цеолиты). Они содержат каталитические активные центры двух типов: 1) гидрирующие; 2) крекирующие и изомеризующие. В случае катализаторов Pt, Ni на кислотных носителях такими центрами являются:

- атомы металлов, которые выполняют функцию гидрирования. Это гидрирующие активные центры;
- кислотные центры носителя (протонные и апротонные), на которых протекает расщепление и изомеризация углеводородов.

Гидрирующие центры, находящиеся рядом с крекирующими, препятствуют деактивации последних, так как ускоряют гидрирование адсорбированных ненасыщенных углеводородов, что препятствует их уплотнению и превращению в «кокс». В случае оксидных катализаторов, таких как  $\text{Co}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{WO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ , гидрирующую функцию выполняют оксиды Co, Mo, W. Крекинг и изомеризация проходят на кислотных центрах оксида алюминия.

Сульфиды W, Mo, Ni, содержат как гидрирующие, так и кислотные активные центры. Природа активных центров оксидов и сульфидов металлов может быть объяснена, исходя из электронных представлений в катализе<sup>1</sup>.

Оксиды и сульфиды металлов (W, Mo, Ni, Co и др.) являются полупроводниками. В полупроводниках переход электронов из валентной зоны в зону проводимости требует преодоления энергетического барьера, так называемой энергии активации электропроводности  $V$  (рис. 59). Это объясняется тем, что в металле атомы — нейтральные частицы и электроны обобществлены. В оксидах или сульфидах находятся ионы металлов, и для отрыва электронов от ионов требуется энергия. Поэтому оксиды металлов (кроме оксидов-изоляторов) начинают проводить ток только при нагревании.

Полупроводники подразделяются на *n*-полупроводники (электронные) и *p*-полупроводники (дырочные). В полупроводнике (оксиде или сульфиде) всегда имеются примеси или нару-

<sup>1</sup> Волькенштейн Ф. Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматиздат, 1960. С. 187.



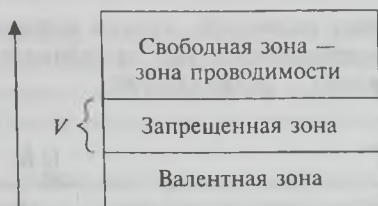
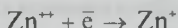


Рис. 59. Переход электронов из валентной зоны в зону проводимости

шения стехиометрического состава (избыток металла или неметалла). Например, в оксиде цинка имеется примесь цинка (цинк является донорной примесью, донором электронов). При нагревании происходит ионизация атомов цинка путем отщепления электронов:



Электрон может переходить на ион цинка:

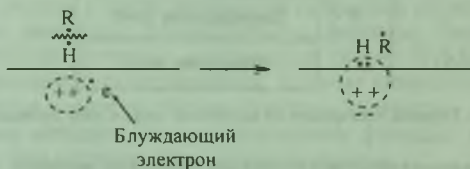


и от иона  $\text{Zn}^+$  к иону цинка  $\text{Zn}^{++}$ , т. е. электрон блуждает по кристаллической решетке оксида цинка. При этом соответственно появляются «блуждающие» ионы цинка.

Оксид цинка с избыточными атомами цинка является типичным электронным полупроводником (*n*-полупроводником). Если же в оксиде металла в избытке находится неметалл, который является акцептором электронов, то в решетке оксида или сульфида появляются т. н. дырки за счет перехода электронов от ионов металла к неметаллу. Этот переход ускоряется с повышением температуры. Например, в оксиде никеля (II) присутствует избыточный кислород. Он захватывает электроны у  $\text{Ni}^{++}$  и превращает его в  $\text{Ni}^{+++}$ , который, в свою очередь, захватывает электрон у соседнего иона  $\text{Ni}^{++}$ , т. е. происходит перемещение дырок (положительных зарядов); возникает дырочная проводимость, или *p*-проводимость. Оксид никеля (II) является *p*-полупроводником.

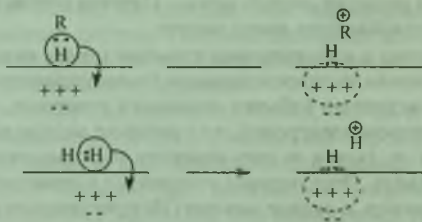
Следует отметить, что ряд промышленных катализаторов гидрокрекинга являются *n*-полупроводниками. Это  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ . На поверхности таких катализаторов могут находиться свободные электроны, при взаимодействии с которыми молекулы углеводородов, водорода или других компонентов реакционной смеси подвергаются гомолитическому расщеплению с обра-

зованием свободных радикалов, атомов водорода. Таким образом, механизм гидрокрекинга над оксидными катализаторами (*n*-полупроводниками) — радикальный:



Образовавшийся радикал или атомарный водород продолжают цепной процесс крекинга.

Промышленные сульфидные катализаторы являются *p*-полупроводниками. Они содержат примесь серы. Так, формула промышленного катализатора — сульфида вольфрама —  $WS_2$ , а не  $WS_3$ . Избыточная сера в сульфидах обуславливает образование дырок, под влиянием которых происходит гетеролитический разрыв связей в углеводородах с образованием карбокатионов. Молекулы водорода под действием дырок могут также подвергаться гетеролитическому расщеплению с образованием протонов:



Карбокатионы и протоны продолжают цепной процесс превращения углеводородов. Таким образом, на сульфидных катализаторах протекают ионные реакции превращения углеводородов (крекинг, изомеризация). Вместе с тем на поверхности сульфидных катализаторов имеются также неспаренные электроны, которые обуславливают протекание радикальных реакций, в частности реакции гидрирования. Следовательно, сульфидные катализаторы являются бифункциональными.

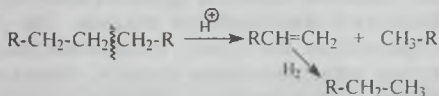
Во второй ступени двухступенчатого гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций, а также в процессе их одноступенчатого

гидрокрекинга протекает гидрогенизация сернистых, азотистых, кислородных соединений, которые не подверглись гидрогенизации в первой ступени (или содержатся в сырье одноступенчатого гидрокрекинга). Схемы превращений этих соединений приведены выше.

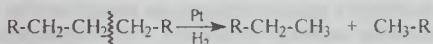
Углеводороды сырья подвергаются глубоким превращениям. Рассмотрим основные превращения углеводородов в процессе гидрокрекинга.

Алканы в условиях гидрокрекинга над бифункциональным катализатором подвергаются превращениям по трем направлениям.

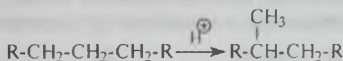
*Крекинг* с участием кислотных центров с насыщением продуктов расщепления водородом:



*Гидрогенолиз* на гидрирующих активных центрах:



*Изомеризация* на кислотных центрах:



Крекинг и изомеризация протекают с участием обоих центров катализатора (гидрирующих-дегидрирующих и изомеризирующих), и зарождение их происходит на центрах гидрирования-дегидрирования.

Хотя в условиях высокого давления водорода равновесие гидрирование-дегидрирование для алканов смещено в сторону гидрирования, небольшое количество олефинов образуется:



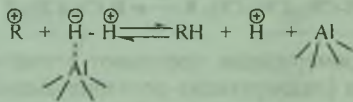
Образовавшийся олефин сорбируется на кислотных центрах катализатора и превращается в карбокатион, который инициирует реакции изомеризации или крекинга.

Гидрогенолиз алканов протекает, по-видимому, по радикальному механизму. Квантовомеханические расчеты показывают, что электронная плотность у атомов С в алканах падает в ряду:  $C_{\text{перв}} > C_{\text{втор}} > C_{\text{трет}} > C_{\text{четверт}}$ . Поэтому если катализатор обладает электроноакцепторными свойствами (например,  $Ni/Al_2O_3$ ), то разрываются связи между атомами углерода с повышенной электронной плотностью, если электронодонорными ( $Pt/SiO_2$ ), то разрываются связи между атомами углерода с пониженной электронной плотностью<sup>1</sup>.

Соотношение между реакциями гидрогенолиза, крекинга и изомеризации определяется соотношением между кислотной и гидрирующей-дегидрирующей функциями катализатора, а также давлением водорода и температурой.

Повышение давления водорода тормозит протекание ионных процессов крекинга и изомеризации алканов. Это объясняется следующими причинами. Во-первых, повышение давления водорода, препятствуя дегидрированию алканов, понижает концентрацию олефинов, а следовательно, снижает скорость изомеризации и крекинга, так как олефины являются промежуточными продуктами этих реакций. Во-вторых, с повышением давления водорода повышается концентрация на поверхности катализатора поляризованных молекул водорода, активированных под действием активных электроноакцепторных центров катализатора, например алюмоокислородных полиэдров ( $AlO_4$ ).

При взаимодействии карбокатионов с этими молекулами водорода они превращаются в молекулы углеводородов:



Вместе с тем необходимо отметить, что повышение давления водорода способствует гидрогенолизу алканов на гидрирующих активных центрах.

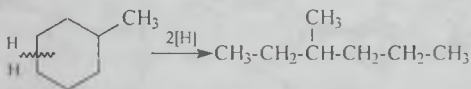
В отдельных случаях гидрогенолиз *n*-алканов является желательным (процессы гидрогенизационной депарафинизации дизельных топлив и масел). Катализаторами этих процессов являются Pt на цеолите или цеолит с высоким содержанием оксида кремния. Поры этих катализаторов имеют малые размеры, и в

<sup>1</sup> Levitskii I. I. // J. Catal. 1979. V. 58. № 1. P. 144.

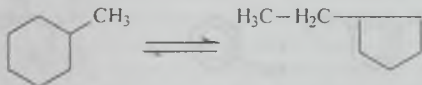
них проникают преимущественно *n*-алканы, которые и подвергаются гидрогенолизу. Установлены относительные скорости гидрогенолиза алканов состава C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>: *n*-гептан — 1,00; 2-метилгексан — 0,52; 2,3-диметилпентан — 0,09; *n*-гексан — 0,71; 2-метилпентан — 0,38; 2,2-диметил-бутан — 0,09<sup>1</sup>.

**Нафтенy** в условиях гидрокрекинга претерпевают следующие превращения.

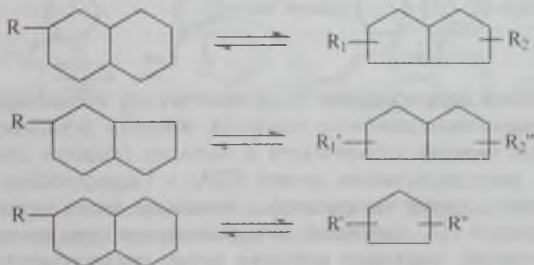
*Крекинг* длинных боковых цепей на кислотных центрах с насыщением водородом продуктов крекинга; в меньшей степени происходит расщепление колец. В случае катализаторов, имеющих активные гидрирующие центры (металлы — Pt, Pd, Ni), протекает гидрогенолиз колец:



*Изомеризацию* моноциклических нафтенy с циклогексановыми кольцами, протекающую с образованием алкилциклопентанов:



Бициклические нафтенy — производные декалина и гидриндана — подвергаются изомеризации с образованием производных пенталана или деструктивной изомеризации в алкилциклопентаны:

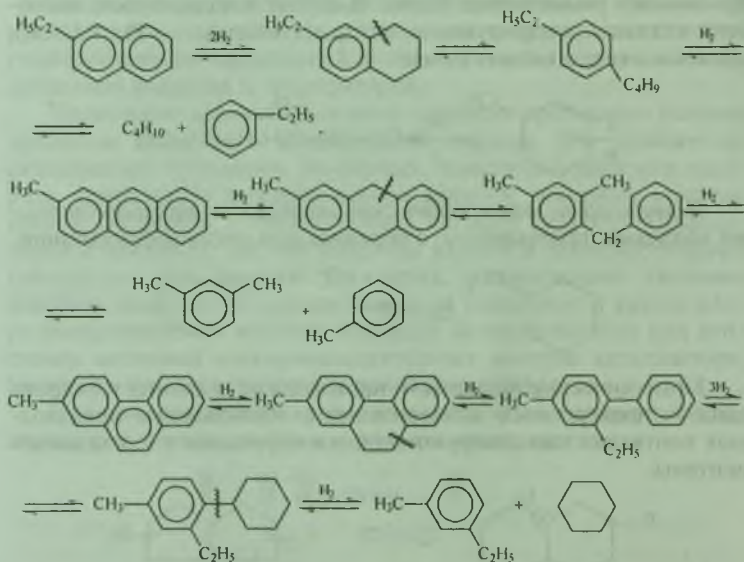


<sup>1</sup> Weisz P. B. Kinetics and Catalysis in Petroleum Processing // Preprint of the Tenth World Petroleum Congress. Review Papers. 1979. № 5. P. 5.



**Ароматические углеводороды** в условиях гидрокрекинга претерпевают следующие превращения.

*Гидрирование* с последующим расщеплением циклогексанных колец, которому подвергаются в основном полициклические ароматические углеводороды. В первую очередь гидрируются незамещенные ароматические кольца; конечными продуктами являются алкилбензолы, дальнейшее гидрирование которых нежелательно, так как это приводит к снижению октанового числа бензина:

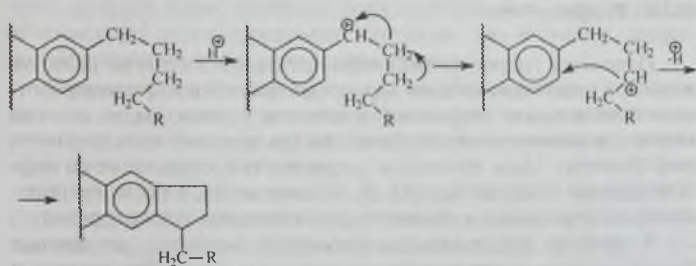


Реакциям гидрирования полициклических аренов способствуют повышенное давление водорода, высокая активность гидрирующих центров катализатора и большая скорость диффузии молекул полициклических аренов (ПА) к гидрирующим и крекирующим центрам катализатора. Учитывая значительные размеры молекул ПА, аморфные алюмосиликаты (как компоненты катализаторов), имеющие широкие поры, предпочтительнее по сравнению с цеолитами (узкие поры).

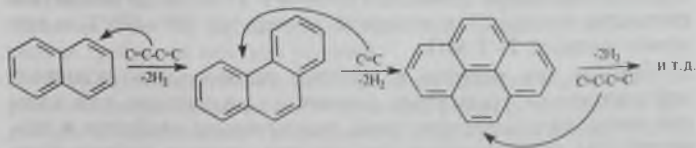
Так как вследствие этой причины скорость гидрирования полициклических аренов на катализаторах, содержащих цеоли-

ты, будет небольшой, то значительную роль начнут играть другие реакции: дегидроциклизация алкиларенов и реакция диенового синтеза, что может привести к повышению концентрации ПА и ухудшению свойств продуктов гидрокрекинга.

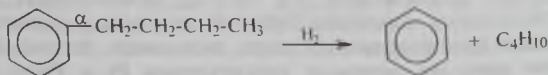
**Дегидроциклизация алкиларенов.** Хотя повышенное давление и более низкие температуры гидрокрекинга (по сравнению с риформингом) не способствуют дегидроциклизации, эта реакция может протекать в значительной степени. Так, алкилбензолы и алкилпроизводные ПА в условиях гидрокрекинга могут подвергаться дегидроциклизации по схеме:



**Реакция диенового синтеза.** Ей способствует повышенное давление в процессе гидрокрекинга. Полициклические ароматические углеводороды могут выступать как в роли диенофила, так и диена:



**Крекинг (деалкилирование).** Алкиларены расщепляются на кислотных центрах катализатора по  $\alpha$ -связям:



Механизм деалкилирования аналогичен механизму этой реакции при каталитическом крекинге (см. гл. IV, разд. 3.1). На гидрирующих металлических центрах возможен гидрогенолиз длинных боковых цепей с образованием алкилбензолов с короткими боковыми цепями.

*Изомеризация.* В условиях гидрокрекинга данная реакция происходит на кислотных центрах. Это изомеризация боковых цепей алкилбензолов и их перемещение по кольцу (механизм этих реакций см. гл. IV, разд. 3.1).

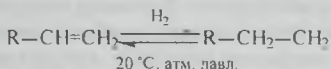
### 3.2.2. Гидроочистка

Процессы гидроочистки нефтепродуктов получили развитие в связи с увеличением доли сернистых нефтей в нефтепереработке и повышением требований к качеству топлив, масел, а также сырья для каталитических процессов (каталитического крекинга, риформинга). Цель процессов гидроочистки — удаление из нефтепродуктов гетероатомов (O, N, S) и металлов, а также гидрирование непредельных и частично ароматических углеводородов.

В качестве катализаторов применяют вещества, устойчивые по отношению к отравляющему действию серы. Это оксиды и сульфиды металлов переменной валентности — Ni, Co, Mo, W. Металлические катализаторы (Ni, Pt, Pd), несмотря на их высокую каталитическую активность, не используют при гидроочистке, так как они быстро отравляются. Катализаторы гидроочистки не должны обладать высокой кислотной активностью, чтобы исключить протекание процессов крекинга. Обычно процессы гидроочистки протекают в интервале температур 300—420 °С и давлении водорода 2—7 МПа.

Прежде чем перейти к химизму гидроочистки различных нефтепродуктов, рассмотрим условия и катализаторы, при которых происходит неdestructивное гидрирование олефинов и ароматических углеводородов, так как эти условия должны быть определяющими при выборе условий гидроочистки, наряду с условиями удаления гетероатомов. Неdestructивное гидрирование олефинов протекает легко в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni), используемых в виде мелкодисперсных порошков, либо на носителях с развитой поверхностью (активированный уголь, силикагель, глины). В присутствии наиболее активных катализаторов Pt и Pd, а также

PtO<sub>2</sub> полное гидрирование олефинов и диенов протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении:



В случае металлического никеля в мелкодисперсном состоянии (никель Ренея) для гидрирования двойной связи олефинов требуется более высокая температура (~180 °С) и атмосферное давление водорода. Легче гидрируются олефины с концевой двойной связью, труднее — олефины с центральным расположением двойной связи, особенно если двойная связь экранирована объемистыми углеводородными группами. *цис*-Изомеры олефинов гидрируются легче, чем *транс*-изомеры.

Полное гидрирование диенов до алканов протекает примерно в тех же условиях, что и гидрирование олефинов, однако при этом требуется большее время. Гидрирование протекает ступенчато: диен → олефин → алкан.

В промышленности и в лабораторных условиях иногда ставится задача селективного гидрирования диеновых и ацетиленовых углеводородов в их смеси с олефинами. Для этой цели используют комплексы платины и палладия с различными лигандами, а также некоторые сульфиды (например, PdS, Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Так, удастся селективно гидрировать в присутствии металлокомплексных катализаторов аллен и метилацетилен до пропилена в пропан-пропиленовой фракции газов пиролиза<sup>1</sup>. Циклопентадиен селективно гидрируется в циклопентен над PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при атмосферном давлении и 75—85 °С<sup>2</sup>. В случае оксидных катализаторов (оксиды Ni, Co, Cr, Mo, W) для гидрирования олефинов и диенов требуются жесткие условия.

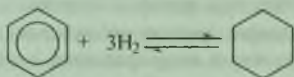
В нефтеперерабатывающей промышленности полное гидрирование олефинов до алканов проводят с целью подготовки сырья для каталитического риформинга, если сырьем служат бензины термического или каталитического крекинга. При давлении 2—3 МПа и температуре 350—400 °С в присутствии катализатора на основе оксидов Co, Mo, Al (алюмокобальтомолибденовый ка-

<sup>1</sup> Беренблум А. С., Лахман Л. И., Карельский В. В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1979. № 12. С. 26.

<sup>2</sup> Мухина Т. Н., Кричко А. А., Черных С. П. и др. // Нефтехимия. № 5. 1979. С. 663.

тализатор) происходит практически полное гидрирование олефинов в алканы. Гидрирование диеновых углеводородов в олефины, необходимое для стабилизации бензинов термического крекинга, пиролиза, а также гидрирование наиболее активных и поэтому малостабильных олефинов бензинов каталитического крекинга протекает над оксидными катализаторами в более мягких условиях: температура 300—350°, давление 0,5—2 МПа.

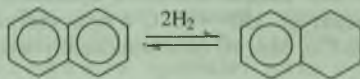
Ароматические углеводороды гидрируются труднее, чем олефины и диены. Наиболее трудно гидрируется бензол, что объясняется равномерным распределением  $\pi$ -электронной плотности в молекуле. Для гидрирования бензола в присутствии Pt и Pd при комнатной температуре требуется повышенное давление водорода 0,3—0,5 МПа:



В случае никелевых катализаторов гидрирование бензола и алкилбензолов проводят при 150—250 °С и давлении до 12 МПа.

Следует отметить, что сернистые соединения, даже в виде примеси, в ароматических углеводородах подавляют активность металлических катализаторов. Поэтому в промышленных условиях гидрирование ароматических углеводородов нефтепродуктов проводят на оксидах и сульфидах. В присутствии оксидов Ni, Co, Mo, W гидрирование бензола и его гомологов протекает в весьма жестких условиях: 350—450 °С и давление водорода 10—25 МПа. Следует отметить, что, как правило, алкилбензолы гидрируются труднее бензола вследствие пространственных затруднений при адсорбции на поверхности катализатора.

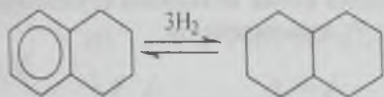
Нафталин гидрируется легче бензола<sup>1</sup> (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,2—1,5 МПа, 180—200°). Это объясняется неравномерным распределением  $\pi$ -электронной плотности в его молекуле. Скорость гидрирования нафталина до тетралина в несколько раз выше скорости гидрирования бензола в одинаковых условиях:



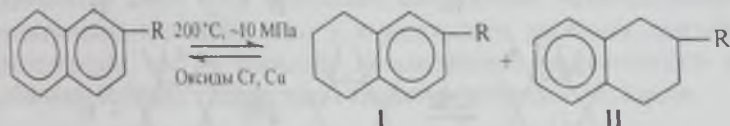
<sup>1</sup> Селективное гидрирование нафталина в тетралин достигается также при 260 °С, 3 МПа над PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Мухина Т. Н. Кричко А. А., Черных С. П. и др. // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 5. С. 663).



Однако дальнейшее гидрирование тетралина в декалин протекает значительно труднее, чем гидрирование бензола:

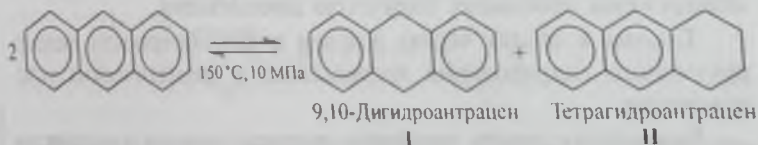


При гидрировании моноалкилнафталинов значительно легче гидрируется незамещенное ароматическое кольцо:

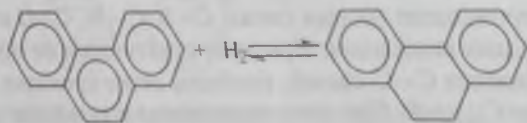


Соотношение углеводородов I и II в продуктах реакции равно примерно 2 : 1.

При гидрировании антрацена легче гидрируется среднее кольцо:



9,10-Дигидроантрацен (I) преобладает в продуктах реакции. Последующее гидрирование соединений I и II протекает значительно труднее. Фенантрен селективно гидрируется в 9,10-дигидрофенантрен в присутствии Pd при комнатной температуре и небольшом давлении водорода<sup>1</sup>:

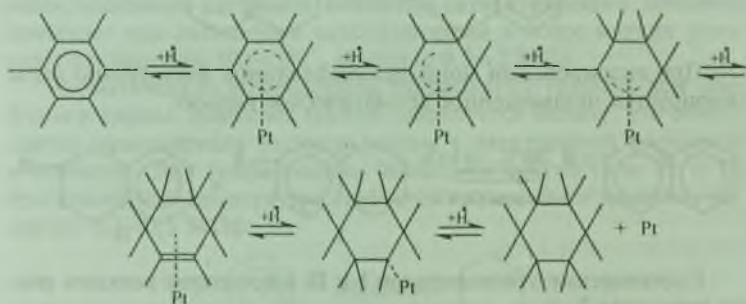


В настоящее время установлено, что гидрирование непредельных и ароматических углеводородов проходит через стадию образования  $\pi$ -комплекса с активными центрами катализатора в

<sup>1</sup> Фу Р. П., Lee H. M., Harvey R G. // J. Org. Chem. 1980. V. 45. № 14. P. 2797.

результате перехода  $\pi$ -электронов на вакантные  $d$ -орбитали металла или его ионов.

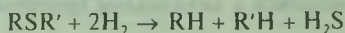
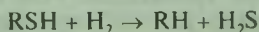
Ниже приведена схема механизма ступенчатой гидрогенизации бензола над Pt-катализатором:



На стадии образования циклогексена возможна десорбция последнего. В продуктах гидрирования бензола в ряде случаев обнаружены небольшие количества циклогексена.

Таковы в общих чертах условия и закономерности непродуктивного гидрирования непредельных и ароматических углеводородов.

Рассмотрим теперь некоторые вопросы химизма и механизма превращения гетероатомных соединений в условиях процессов гидроочистки. Особенности превращения гетероатомных соединений в условиях гидроочистки, по сравнению с гидрокрекингом, обуславливаются тем, что катализаторы гидроочистки обладают обычно значительно более слабыми кислотными свойствами, чем катализаторы гидрокрекинга. В процессе гидроочистки происходит разрыв связей  $C-S$ ,  $C-N$ ,  $C-O$  с насыщением осколков водородом. При этом практически не происходит разрыва простых  $C-C$ -связей, наиболее легко проходит гидрогенолиз связи  $C_{алиф}-S$ . При этом меркаптаны и сульфиды распадаются на алканы и сероводород:

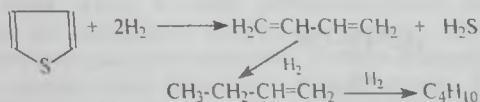


Связь  $C_{аром}-S$  прочнее связи  $C_{алиф}-S$ , поэтому тиофенолы и ароматические сульфиды труднее подвергаются гидрогенолизу.

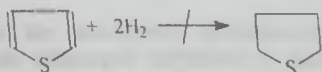
Тиофан и его производные подвергаются гидрогенолизу примерно с такой же скоростью, что и алифатические сульфиды:



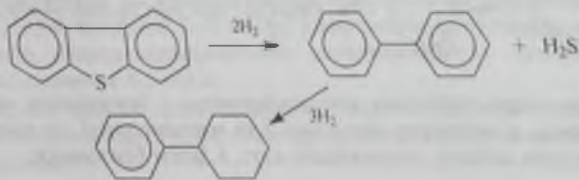
Скорость гидрогенолиза тиофена в несколько раз меньше скорости гидрогенолиза тиофана. Это объясняется повышенной прочностью связи C—S вследствие сопряжения неподеленных электронных пар атома серы и  $\pi$ -электронов двойных связей. Установлено, что на оксидных катализаторах гидроочистки в обычных условиях гидрогенолиз тиофена протекает по схеме:



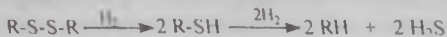
Образование тиофана не наблюдается<sup>1</sup>:



Дибензтиофен превращается труднее тиофена с образованием дифенила и циклогексилбензола:



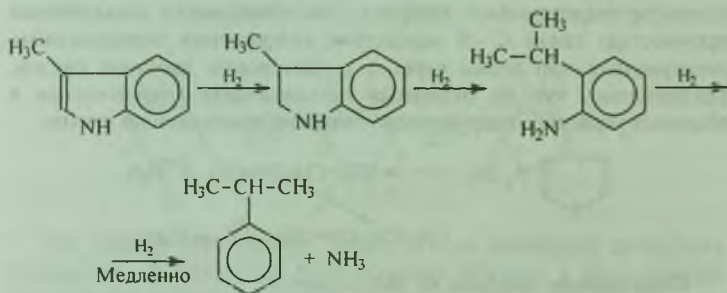
Дисульфиды легко подвергаются гидрогенолизу и дают в конечном итоге алканы и сероводород:



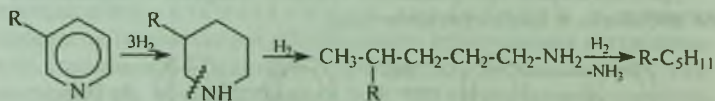
<sup>1</sup> Коган В. М., Парфенова М. П. и др. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 4. С. 638.

Азот содержится в нефтепродуктах в основном в составе гетероциклических соединений — производных пиррола и пиридина. Гидрогенолиз связи C—N протекает труднее, чем связи C—S, поэтому в процессе гидроочистки азот удаляется значительно труднее, чем сера.

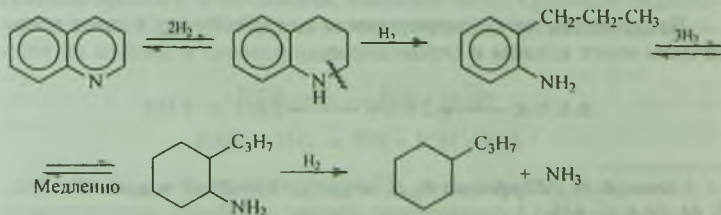
Легче подвергаются гидрогенолизу, по-видимому, производные пиррола:



Труднее — производные пиридина, так как сопряженная электронная система в молекуле пиридина значительно более устойчива, чем в молекуле пиррола:



Если ядро пиридина конденсировано с бензольным ядром (например, в молекуле хинолина или изохинолина), то вначале гидрируется кольцо, содержащее азот, а затем бензольное:



Это подтверждается тем, что в бензине гидрокрекинга 80—90 % азотистых оснований приходится на долю алкиланилинов<sup>1</sup>.

Кислородные соединения гидрируются по схемам, аналогичным приведенным в разд. 3.2.1.

Рассмотрим кратко химизм основных промышленных процессов гидроочистки.

Гидроочистку сырья для платформинга проводят обычно в присутствии алюмо-кобальт-молибденового катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—CoO—MoO}_3$ ) при 380—420 °С и давлении водорода 2,5—4 МПа. Если сырьем для платформинга служит прямогонный бензин, то цель гидроочистки — максимальное удаление серы, азота, а также микроколичеств мышьяка и свинца, так как соединения всех этих элементов являются ядами для катализаторов платформинга, причем мышьяк и свинец вызывают необратимое отравление катализаторов. Если к сырью платформинга добавляют бензины вторичного происхождения, то при гидроочистке происходит также полное гидрирование олефинов.

Селективную гидроочистку (облагораживание) бензинов термического и каталитического крекинга проводят с целью удаления серы, азота, а также для гидрирования диенов и некоторых олефинов (алкенилбензолов), которые снижают стабильность бензинов к окислению.

Катализатор — алюмо-кобальт-молибденовый, температура 340—360 °С, давление 1—2 МПа, в случае более активного сульфидного никель-вольфрамового катализатора — температура 300 °С, давление 0,5 МПа.

Кроме гидрогенолиза гетероатомных соединений, гидрирования диенов и части олефинов происходит также изомеризация олефинов.

Гидроочистку керосиновых фракций проводят с целью получения реактивного топлива. Применяют обычно алюмо-кобальт-молибденовый катализатор (температура 300—400 °С, давление 5—6 МПа). При этом происходит гидрогенолиз сернистых, азотистых, кислородных соединений и смолистых веществ и повышается термоокислительная стабильность топлив. В том

<sup>1</sup> Байков А. Я., Бельковский В. Г. // Химия и технология топлив и масел. 1960. № 5. С. 34.



случае когда нужно понизить содержание ароматических углеводородов (алкилнафталинов), применяют более активные сульфидные катализаторы, на которых происходит гидрирование ароматических колец.

Гидроочистку газойлей проводят для получения дизельных топлив. Если используют газойлевую фракцию прямой перегонки, то условия и химизм гидроочистки аналогичны условиям и химизму гидроочистки керосиновых фракций. Если используют газойли каталитического крекинга и коксования, необходимы более жесткие условия и более активные катализаторы, так как для получения стабильного дизельного топлива с высоким цетановым числом необходимо гидрирование олефинов и основной части ароматических углеводородов: температура до 400 °С, давление до 10 МПа.

Гидроочистка сернистых вакуумных газойлей и другого тяжелого сырья для процесса каталитического крекинга приводит к гидрированию полициклических ароматических углеводородов, металлоорганических, смолистых соединений и способствует более длительной и эффективной работе катализаторов крекинга, повышению выхода и качества бензина. Процесс гидроочистки тяжелого сырья для каталитического крекинга проводят при температуре 350—400 °С, давлении 5—6 МПа, катализаторы алюмо-кобальт- или алюмо-никель-молибденовые.

Гидроочистка (облагораживание) смазочных масел является заключительным этапом производства высококачественных смазочных масел: температура 250—375 °С, давление водорода 2—5 МПа, катализатор — алюмо-кобальт-молибденовый. В этих сравнительно мягких условиях проходит в основном гидрогенолиз кислородных, сернистых и азотистых соединений и разрушение смолистых веществ. В результате улучшается цвет, стабильность масел к окислению, снижается кислотное число, содержание азота, серы и кислорода. Гидрирование ароматических углеводородов не проходит.

### 3.2.3. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг — процесс превращения низкооктановых бензинов с целью повышения их октанового числа или получения ароматических углеводородов для химической переработки.

Для получения высокооктанового бензина в качестве сырья применяют фракцию 80—180 °С. В результате каталитического риформинга получают бензин с октановым числом 80—85. Для получения ароматических углеводородов используют узкие фракции: 60—85 °С — для получения бензола; 85—110 °С — толуола; 110—140 °С — ксилолов.

Процессы каталитического риформинга подразделяются:

1) на процессы с катализаторами на основе оксидов металлов. Это процессы гидроформинга. Катализаторами гидроформинга являются оксиды молибдена, хрома, кобальта. Температура 480—540 °С, давление водорода 1—2 МПа: в настоящее время не применяются;

2) процессы с применением катализаторов, содержащих платину. Это процессы платформинга. Катализаторы платформинга состоят из платины (обычно 0,3—0,6 мас. %), нанесенной на  $\gamma$ -оксид алюминия, который активируют HCl или HF с целью повышения его кислотной активности (содержание Cl или F 0,5—1 %). Кроме оксида алюминия в качестве носителей применяют аморфные алюмосиликаты и цеолиты. Температура процессов платформинга 470—540 °С, давление водорода 2,5—5 МПа.

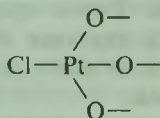
В последнее время получили распространение более эффективные платино-рениевые катализаторы, с применением которых удается снизить давление водорода до 1—1,5 МПа, повысить выход и качество бензина. Рений препятствует рекристаллизации (укрупнению частиц) платины на поверхности носителя, благодаря чему высокое число платиновых активных центров сохраняется длительное время.

Гидроформинг был одним из первых процессов каталитического риформинга. В настоящее время он потерял свое значение вследствие малой активности оксидных катализаторов по сравнению с платиновыми и уступил место платформингу. Катализаторы платформинга (особенно платино-рениевые) работают непрерывно, длительное время без реактивации (1—2 года). Это объясняется тем, что в присутствии платины под давлением водорода происходит гидрирование ненасыщенных углеводородов, что препятствует их уплотнению и образованию «кокса», снижающего активность катализатора. Реактивацию катализатора проводят, пропуская через него воздух, разбавленный дымовыми газами (содержание кислорода до 2 %) при 300—450 °С и 1—2 МПа. Проводят также реактива-

цию обработкой водородом. Общая продолжительность работы катализатора — несколько лет. Значительное влияние на длительность работы катализаторов платформинга оказывают азотистые и сернистые соединения, а также примеси в сырье мышьяка и свинца. Азотистые соединения подавляют активность кислотных центров. Сернистые соединения вызывают обратимое отравление платины (активность восстанавливается после реактивации), а мышьяк и свинец необратимо отравляют ее. Поэтому в сырье платформинга должно быть не более 0,002 мас. % серы,  $0,5 \cdot 10^{-4}$  мас. % азота и полностью должны отсутствовать мышьяк и свинец. Это достигается благодаря гидроочистке сырья в реакторе гидроочистки, содержащем алюмо-кобальт-молибденовый катализатор или алюмо-никель-молибденовый катализатор.

#### *Основные реакции, протекающие при платформинге*

Катализаторы платформинга являются бифункциональными, так как содержат два типа активных центров: кислотные активные центры носителя (в дальнейшем будем условно обозначать  $H^{\oplus}$ ) и металлические активные центры (атомы платины). Показано также, что на поверхности алюмоплатализаторов находятся катионы платины<sup>1</sup>:



В процессе платформинга на этих активных центрах углеводороды нефтяной фракции подвергаются глубоким превращениям. Об этом свидетельствуют данные группового состава сырья (прямогонного бензина) и продукта его превращения при платформинге (табл. 19).

Из табл. 19 видно, что в процессе платформинга происходит в основном превращение алканов и нафтенов, в результате чего повышается содержание ароматических углеводородов и изоал-

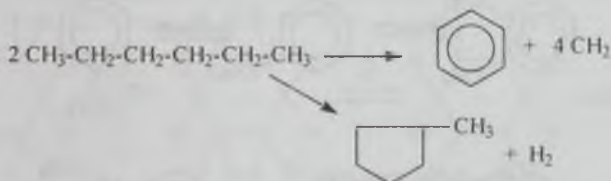
<sup>1</sup> Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Давыдова З. П. // Кинетика и катализ. 1968. Т. IX. С. 661.

Таблица 19. Состав сырья и продукты платформинга

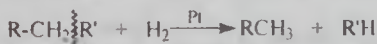
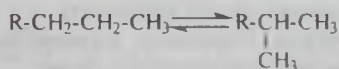
Углеводороды	Содержание, мас. %	
	в сырье	в продукте платформинга
Ароматические	10	50
Нафтоновые	40	4
Изопарафины	15	28
n-Алканы	35	18

канов, что соответственно приводит к повышению октанового числа платформата.

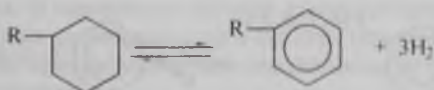
Алканы подвергаются в процессе платформинга дегидроциклизации на платиновых активных центрах с образованием ароматических углеводородов и алкилциклопентанов:



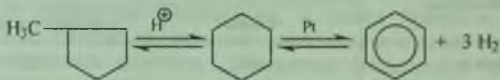
На кислотных центрах (возможно на ионах платины) проходит изомеризация, на платиновых центрах — гидрогенолиз:



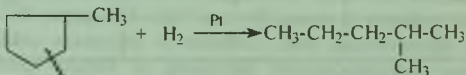
**Нафтены.** Шестизвенные нафтены подвергаются дегидрированию на платиновых центрах с образованием ароматических углеводородов:



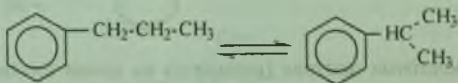
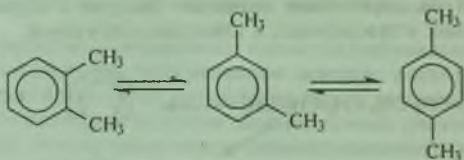
Алкилциклопентаны по реакции дегидроизомеризации превращаются в ароматические углеводороды:



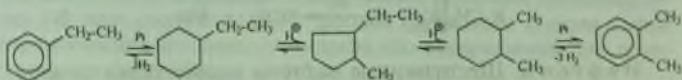
Частично проходит гидрогенолиз колец нафтенов:



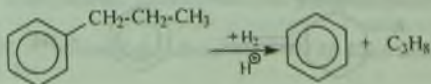
Ароматические углеводороды подвергаются изомеризации на кислотных центрах носителя (см. гл. IV, разд. 3.1):



Однако изомеризация может проходить и с участием платиновых активных центров. Например, изомеризация этилбензола в ксилолы, по-видимому, протекает по схеме:



Алкилбензолы деалкилируются:

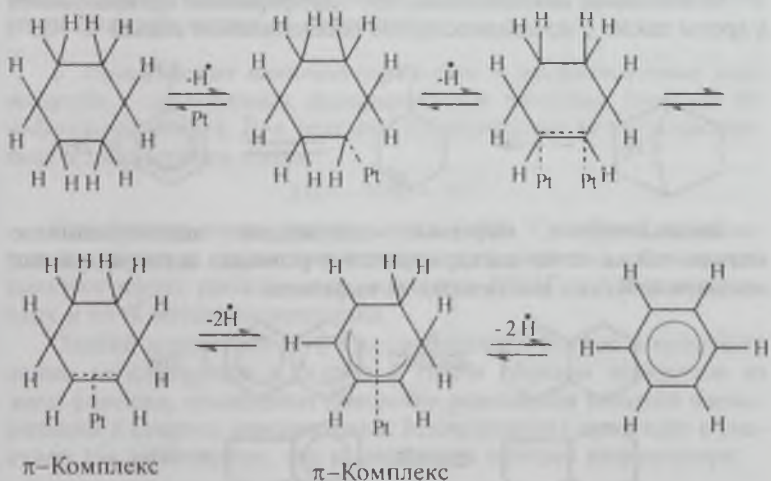




Рассмотрим более подробно химизм и механизм основных реакций, которые приводят к образованию в процессе платформинга ароматических углеводородов.

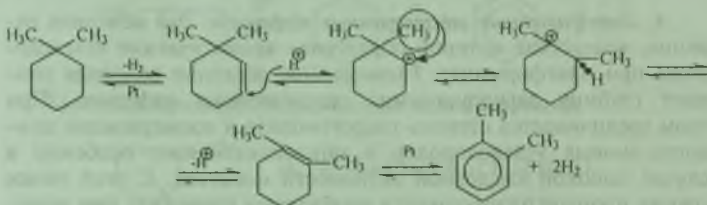
*А. Дегидрирование шестичленных нафтенов.* Это основная реакция, вследствие которой образуются ароматические углеводороды при платформинге. Повышенное давление водорода снижает глубину дегидрирования шестизвенных нафтенов. При этом увеличивается степень гидрогенолиза и изомеризации циклогексановых углеводородов в циклопентановые, особенно в случае высокой кислотной активности носителя. С этой точки зрения процесс платформинга необходимо проводить при пониженном давлении водорода, но достаточном для предотвращения коксообразования на катализаторе.

В соответствии с современными представлениями циклогексановые углеводороды дегидрируются на платиновых активных центрах по последовательной схеме:



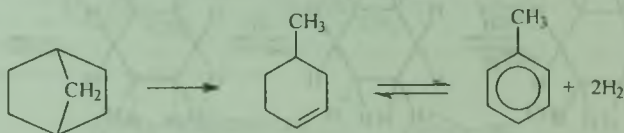
Скорость дегидрирования шестизвенных нафтенов зависит от их строения. В некоторых случаях дегидрирование невозможно без изменения углеводородного скелета молекулы. Примером может служить превращение гем-замещенных циклогексанов в условиях платформинга.

В присутствии бифункционального катализатора платформинга, например  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , возможно превращение 1,1-диметилциклогексана по схеме:

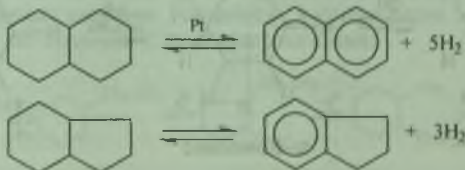


Вначале происходит дегидрирование 1,1-диметилциклогексана на платиновых активных центрах; образовавшийся диметилциклогексен на кислотном центре превращается в карбокатион, который подвергается алкильному переносу с последующим дегидрированием.

Мостиковые циклогексаны при платформинге превращаются в арены также с предварительным расщеплением связей  $\text{C}-\text{C}$ :



Бициклические нафты, содержащие циклогексановое кольцо, также легко дегидрируются в условиях дегидрирования моноциклических шестизвенных нафенов:

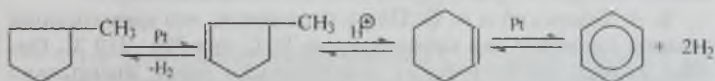


Следует отметить, что циклопентан и его производные не дегидрируются над платиной в условиях, когда легко проходит дегидрирование циклогексановых углеводородов. Это объясняется тем, что активные центры платинового катализатора быстро деактивируются в начальный момент процесса в результате проч-

ной адсорбции продуктов дегидрирования, в частности циклопентадиена:



В условиях платформинга образованию циклопентадиеновых углеводородов препятствуют, с одной стороны, повышенное давление водорода, с другой — быстрая изомеризация алкилциклопентенов:



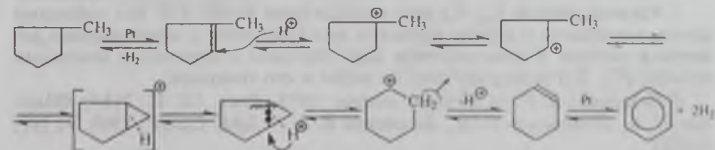
В отличие от платиновых катализаторов, при риформинге на оксидных катализаторах дегидрирование циклопентановых углеводородов с образованием циклопентадиенов проходит легко (если давление водорода невелико).

*Б. Изомеризация алкилциклопентанов в циклогексановые углеводороды с последующим дегидрированием последних (реакция дегидроизомеризации).* Для реакции изомеризации метилциклопентана в циклогексан имеем

$$\Delta G = -3600 + 10T.$$

При температурах платформинга ( $\sim 500^\circ\text{C}$ )  $\Delta G > 0$ ; следовательно, реакция термодинамически маловероятна. Равновесие смещено влево: равновесный состав при  $500^\circ\text{C}$  — 5 % циклогексана и 95 % метилциклопентана.

Однако вследствие того что циклогексан быстро и количественно дегидрируется в бензол и таким образом выводится из зоны реакции, происходит смещение равновесия реакции изомеризации в сторону циклогексана. Изомеризация протекает с участием как платиновых, так и кислотных центров катализатора:

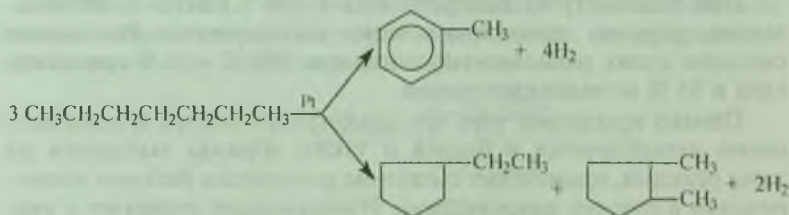


*В. Дегидроциклизация алканов.* Реакция дегидроциклизации была открыта в 1936 г. почти одновременно в трех лабораториях нашей страны. Б. Л. Молдавский и Г. Д. Камушер открыли, что алканы, начиная с гексана, при 450—470 °С в присутствии оксида хрома превращаются в ароматические углеводороды с тем же числом атомов углерода<sup>1</sup>. Гексан превращается в бензол с выходом 17 %; гептан — в толуол с выходом 26 %. Продукты реакций содержали также до 10 % олефинов.

В. М. Каржев, Г. М. Северьянова и А. Н. Сизова провели циклизацию алканов при 500—550 °С в присутствии медно-хромового катализатора и получили аналогичные результаты.

Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ установили, что ароматизация алканов протекает над катализатором Pt/C при 305—310 °С. Однако выходы ароматических углеводородов были значительно ниже, чем в опытах Молдавского. Например, в случае дегидроциклизации гексана выход бензола составил всего ~2 %. Таким образом, в отличие от оксида хрома платиновый катализатор осуществлял также C<sub>5</sub>-циклизацию. Реакция C<sub>5</sub>-дегидроциклизации алканов протекает только на Pt; на других металлах (Pd; Os; Ir), активных в реакции дегидрирования, C<sub>5</sub>-дегидроциклизацию осуществить не удается<sup>2</sup>.

Так, при дегидроциклизации гептана в катализате содержалось около 10 % гомологов циклопентана. Таким образом, в присутствии платины циклизация алканов протекает по двум направлениям, например:

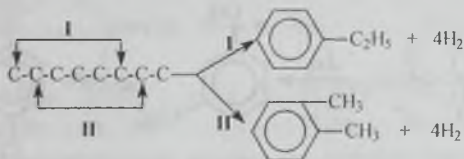


<sup>1</sup> Алканы состава C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> при температурах выше 450° над оксидами хрома, молибдена и других металлов дегидрируются с образованием алкенов и диенов. В этих условиях алкилбензолы с короткими боковыми цепями (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>) дегидрируются в стирол и его гомологи.

<sup>2</sup> Скваренко В. К. // Успехи химии. 1971. Вып. 12. С. 2164; Фомичев Ю. В., Гостунская Н. В., Казанский Б. А. // ДАН СССР. 1968. Т. 180, С. 383.

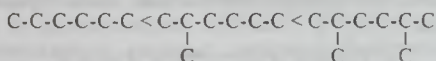
Последующие работы в области дегидроциклизации позволили установить другие закономерности этой реакции:

- при дегидроциклизации алканов образуются изомерные ароматические углеводороды, что объясняется различными вариантами замыкания молекулы в цикл:

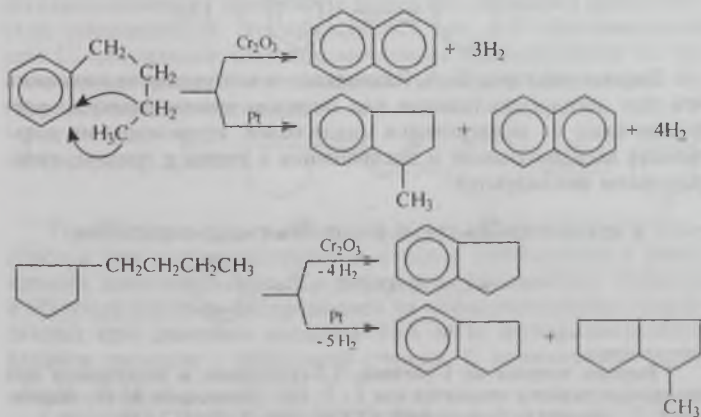


При дегидроциклизации алканов  $C_{10}$  и выше, наряду с алкилбензолами, образуются нафталин и алкилнафталины;

- разветвление прямой цепи алканов повышает скорость реакции. Скорость дегидроциклизации возрастает, например, в ряду:

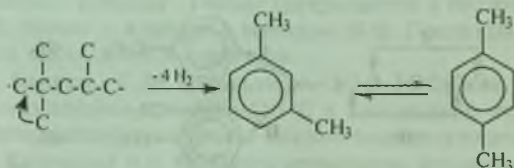


- алкилбензолы и алкилциклопентаны, имеющие алкильную группу с числом углеродных атомов 4 и более, также подвергаются дегидроциклизации:



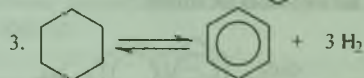
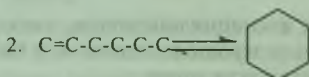
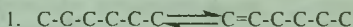


- изоалканы, имеющие в прямой цепи 5 атомов углерода, в присутствии  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  также подвергаются ароматизации. В этом случае ароматизации должна предшествовать изомеризация, проходящая на кислотных центрах оксида алюминия:

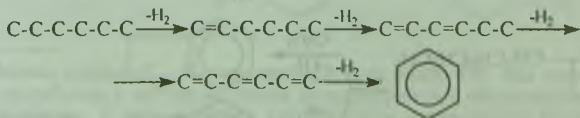


Как было отмечено ранее, при дегидроциклизации алканов над оксидными катализаторами в продуктах реакции было найдено значительное количество олефинов. Это позволило предположить, что олефины являются промежуточными продуктами при дегидроциклизации над этими катализаторами.

Для механизма дегидроциклизации была предложена следующая схема:

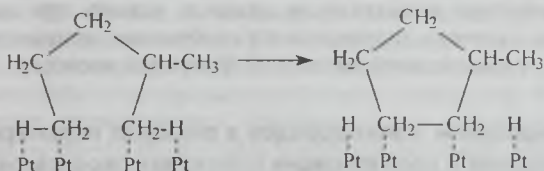


Однако работами Б. А. Казанского и его учеников показано, что при дегидроциклизации над оксидом хрома молекулы олефинов сами не подвергаются циклизации; происходит их дальнейшее дегидрирование и превращение в диены и триены, которые затем циклизуются<sup>1</sup>:



<sup>1</sup> Выходы толуола из 1-гептена, 1,3-гептадиена и гептатриена при дегидроциклизации относятся как 1 : 5 : 150. (Розенгардт М. И., Мортиков Е. С., Казанский Б. А. // ДАН СССР. 1966. Т. 166. С. 619.)

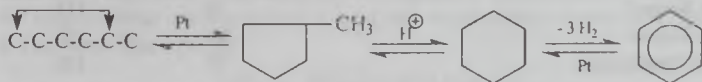
В присутствии катализатора Pt/C механизм дегидроциклизации иной. Установлено, что C<sub>5</sub>-циклизация протекает путем непосредственного замыкания молекулы алкана в цикл с образованием алкилциклопентана:



C<sub>6</sub>-Дегидроциклизация алканов на платине проходит через стадию образования олефинов (диенов и триенов). Прямое замыкание в шестизвенный цикл не происходит<sup>1</sup>. Таким образом, C<sub>5</sub>- и C<sub>6</sub>-дегидроциклизация алканов над платиновым катализатором протекают по разным механизмам, очевидно на различных активных центрах платины.

В процессе платформинга все вышеприведенные реакции циклизации и ароматизации проходят в присутствии Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Pt/алюмосиликат, которые являются бифункциональными катализаторами.

И если на катализаторе Pt/C, как было показано выше, выходы ароматических углеводородов малы из-за преимущественного протекания C<sub>5</sub>-циклизации, то на катализаторах платформинга дегидроциклизация протекает с большими выходами ароматических углеводородов. Это объясняется тем, что образовавшиеся при C<sub>5</sub>-циклизации алкилциклопентаны изомеризуются на кислотных центрах в циклогексановые углеводороды, которые дегидрируются в ароматические:



Термодинамически возможный выход ароматических углеводородов при дегидроциклизации алканов уменьшается с повышением давления водорода и снижением температуры. Поэтому в обычных условиях платформинга на алюмоплатиновых катализаторах при давлении водорода 3—4 МПа дегидроциклизация алканов проходит в небольшой степени. С применением поли-

<sup>1</sup> Исагуляньц Г. В., Розенгард М. И. // Нефтехимия. 1978. № 2. С. 163.

металлических катализаторов (например, Pt-Re-катализатора) при пониженном давлении водорода (1—1,5 МПа) ароматизация алканов протекает в значительно большей степени; повышение температуры до 500—520 °С (жесткий режим платформинга) также способствует ароматизации алканов, однако при этом для снижения скорости гидрокрекинга необходимо применять катализаторы с пониженной кислотной функцией носителя.

### 3.3. Превращения углеводородов в реакциях полимеризации, алкилирования и изомеризации (синтез высокооктановых компонентов топлив)

Топлива для современных карбюраторных двигателей должны обладать высокими октановыми числами (90—95). Получение таких топлив возможно путем компаундирования, т. е. добавления к базовым бензинам высокооктановых углеводородов или их смесей. Ниже приводятся октановые числа некоторых высокооктановых углеводородов.

Углеводород	Октановое число	
	Моторный метод	Исследовательский метод
1. Бутан	92	94
2. Изобутан	98	101
3. Неогексан (2,2-диметилбутан)	93	92
4. 2,3-Диметилбутан	94	102
5. Триптан (2,2,3-триметилбутан)	102	106
6. Изооктан (2,2,4-триметилпентан)	100	100
7. Циклопентан	87	101
8. Бензол <sup>1</sup>	107	113
9. Толуол	104	107
10. Этилбензол	97	103

Индивидуальные высокооктановые изоалканы (наиболее желательные компоненты карбюраторных топлив) получают либо полимеризацией олефинов с последующим гидрированием полимеров, либо алкилированием изобутана олефинами. Необходимый для процесса алкилирования изобутан получают изоме-

<sup>1</sup> Бензол и его гомологи обладают высокой токсичностью, особенно опасен бензол. Содержание бензола в топливах, используемых в США и странах Западной Европы, не превышает 1 %.

ризацией *n*-бутана. Изомеризацией пентана и гексана получают изопентан и изогексаны, которые используют в качестве добавок, повышающих октановые числа головных фракций бензинов. В высокооктановых автомобильных бензинах должно содержаться 20—30 мас. % изоалканов, для получения которых часто используют изомеризацию легких фракций нефти. Ароматические углеводороды ряда бензола получают в процессе платформинга либо алкилированием бензола олефинами. В России содержание ароматических углеводородов в высокооктановых бензинах — 50—55 %. В США и странах Западной Европы содержание ароматических углеводородов в автомобильных бензинах не превышает 30 %. Наиболее желательными компонентами дизельных и реактивных топлив являются высшие слабозветвленные алканы, которые легко воспламеняются и имеют низкие температуры кристаллизации. Эти углеводороды можно получать изомеризацией соответствующих алканов нормального строения.

Большинство реакций алкилирования, полимеризации и изомеризации углеводородов, лежащих в основе процессов синтеза компонентов топлив, проходят в присутствии кислотных катализаторов в жидкой или паровой фазе.

Рассмотрим некоторые особенности кислотного катализа в жидкой фазе.

Катализаторами реакций алкилирования, полимеризации и изомеризации являются сильные кислоты: протонные (например, серная, фосфорная, фтористоводородная), называемые кислотами Бренстеда<sup>1</sup>, и апротонные (например, хлорид алюминия, фторид бора), называемые кислотами Льюиса<sup>2</sup>.

Следует отметить, что кислоты Льюиса, взаимодействуя со многими водородсодержащими полярными веществами, образуют комплексы, являющиеся донорами подвижных протонов, как и кислоты Бренстеда:



<sup>1</sup> По мнению датского ученого И. Бренстеда (Brønsted), который в 1923 г. дал определение кислоты как вещества, стремящегося отдать протон.

<sup>2</sup> По имени американского химика Г. Льюиса (Lewis), который в 1923 г. выдвинул концепцию кислоты как акцептора электронов, а основания как донора электронов.

При взаимодействии кислот Льюиса (например,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{TaF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ) с сильными кислотами Бренстеда (например,  $\text{HF}$ ,  $\text{HSO}_3\text{F}$ ) образуются очень сильные кислоты, называемые сверхкислотами<sup>1</sup>. Это  $\text{HF}-\text{BF}_3$ ,  $\text{HF}-\text{SbF}_5$ ,  $\text{HOSO}_2\text{F}-\text{SbF}_5$  и т. д. К сверхкислотам относят также безводные протонные кислоты, более сильные, чем 100%-ная серная кислота. Это, например,  $\text{FSO}_2\text{OH}$ ,  $\text{ClSO}_2\text{OH}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ .

Для сравнения силы кислот, т. е. их способности отдавать протон основанию (воде) в водных разбавленных растворах, определяют концентрацию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и кислотность водных растворов (по шкале рН):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+].$$

Сравнением значений рН для разбавленных водных растворов кислот одной и той же концентрации можно оценить их относительную силу.

В случае концентрированных кислот (малое содержание воды) между кислотностью и концентрацией ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  нет связи, и шкала рН теряет смысл.

Сверхкислоты могут существовать только в безводной среде (под влиянием воды они разлагаются), поэтому для измерения их силы шкала рН также не применима.

Кислотность сверхкислот определяют, используя в качестве акцептора протонов слабое органическое основание (обозначим буквой В). Тогда вместо иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  в кислотной среде будет образовываться ион  $\text{ВH}^+$  и существовать равновесие:



Чем сильнее это равновесие будет смещено вправо, т. е. чем больше будет концентрация  $\text{ВH}^+$  и отношение  $[\text{ВH}^+]/[\text{В}]$ , тем выше сила кислоты. Концентрацию  $\text{ВH}^+$  и В в растворе можно измерить с помощью ультрафиолетовой спектроскопии. На основании этих данных рассчитывают функцию кислотности Гаммета, характеризующую силу кислоты. Расчет ведут по формуле

$$H_0 = \text{p}K_{\text{ВH}^+} - \lg \frac{[\text{ВH}^+]}{[\text{В}]},$$

<sup>1</sup> Бурсиан Н. Р., Орлов Д. С., Шакун А. Н. Катализ на сверхкислотах. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979.

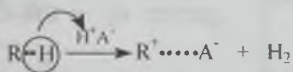


где  $pK_{\text{BH}^+}$  — константа основности слабого органического основания В, которое используют в качестве индикатора.

Для 100%-ной серной кислоты  $H_0 = -12$ ; для более сильной фтор-сульфоновой кислоты  $H_0 = -15$ ; для сверхкислоты  $\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5$   $H_0 = -19$ , т. е. эта кислота в 10 миллионов раз более сильная, чем 100%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В настоящее время установлено, что реакции полимеризации, алкилирования и изомеризации в жидкой фазе в присутствии кислотных катализаторов проходят по ионному механизму через стадию образования карбокатионов (карбеней-ионов).

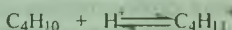
Карбокатионы образуются путем присоединения протонов катализатора к молекулам алкенов или путем отрыва катализатором гидрид-иона от молекулы углеводорода:



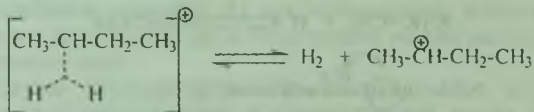
При этом карбокатион находится в ионной паре с противоионом (анион катализатора). В процессах алкилирования, полимеризации и изомеризации углеводородов катализатор обычно не растворен в углеводородном слое, поэтому имеются две фазы — углеводородная фаза и слой катализатора. В зависимости от соотношения углеводородной и неорганической части ионная пара может растворяться в одной из этих фаз или концентрироваться на границе раздела фаз. Соответственно реакция может протекать в слое катализатора или в углеводородном слое, либо на границе раздела фаз. Если процесс протекает в углеводородной фазе, то вследствие малой полярности среды ионы в ионной паре неразобщены (тесно связаны) и реакционная способность карбокатиона невелика, реакция протекает с малой скоростью. В углеводородный слой перейти может только ионная пара, в которой карбокатион содержит большое число атомов углерода (12—15), что в практике встречается редко (алкилирование ароматических углеводородов высшими олефинами). Чаще всего при алкилировании и полимеризации используют олефины состава  $\text{C}_2-\text{C}_4$ , поэтому ионные пары, образованные с участием этих олефинов, легко растворяются в слое катализатора (кислоты). Благодаря высокой диэлектрической проницаемости катализатора ионы в ионной паре разобщены за счет сольватации моле-

кулами кислоты и существуют изолированно друг от друга. Карбокатион, изолированный от противоиона, обладает высокой реакционной способностью и взаимодействует с большой скоростью с другими молекулами углеводородов на границе раздела фаз. Поэтому в условиях катализа в жидкой фазе реакции проходят чаще всего на поверхности раздела фаз, и для увеличения этой поверхности необходимо очень сильное перемешивание.

В присутствии сверхкислот легко происходит протонирование не только ненасыщенных углеводородов, но и алканов:

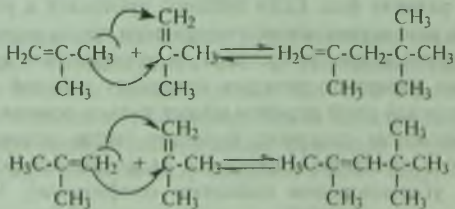


Образовавшийся карбокатион отщепляет молекулу водорода и превращается в карбениевый ион:



### 3.3.1. Ступенчатая полимеризация олефинов

Ступенчатая полимеризация олефинов приводит к получению низкомолекулярных полимеров (смеси димеров, тримеров и т. д.). В качестве катализаторов в промышленности обычно применяют фосфорную кислоту и цеолиты. В лабораторных условиях можно использовать серную кислоту. Полимеризация изобутилена в присутствии 70%-ной серной кислоты при 20—35 °С приводит к образованию димеров:



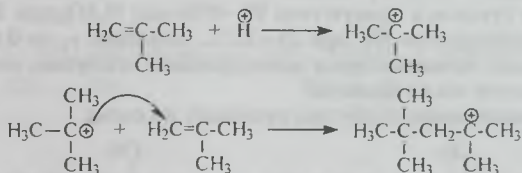
При более высоких температурах и концентрациях катализатора полимеризация осложняется перераспределением водорода (протекает реакция гидродегидрополимеризации, приводящая к частичному образованию изоалканов и смол (гл. IV, разд. 3.1).

Гидрированием смеси изооктиленов можно получить изооктан. Ступенчатую полимеризацию олефинов в промышленности в присутствии фосфорнокислого катализатора  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  проводят при температурах 120—200 °С и давлении 2—6 МПа (в зависимости от олефина).

Полимеризацией фракции олефинов  $\text{C}_4\text{--C}_5$  получают полимербензин ( $T_{\text{кип}}$  60—200 °С), который имеет высокое октановое число 100 (по исследовательскому методу).

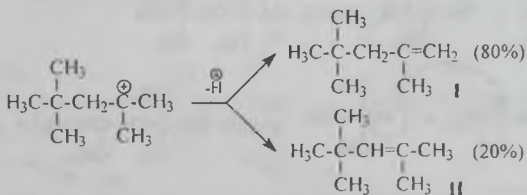
Рассмотрим механизм ступенчатой полимеризации олефинов на примере полимеризации изобутилена.

Протон катализатора присоединяется к молекуле олефина и образуется карбокатион, который присоединяется к другой молекуле олефина:



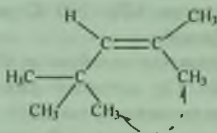
Образовавшийся *трет*-октильный карбокатион может присоединиться к новой молекуле изобутилена и дать карбокатион тримера, но может стабилизироваться. Стабилизация возможна путем отщепления протона от соседних с заряженным атомом углерода первичного, либо вторичного атома углерода.

Отщепление протона *трет*-октильного карбокатиона от первичного атома углерода проходит в четыре раза быстрее, чем от вторичного. Этим определяется соотношение изооктиленов (I и II) в продуктах реакции:



Такое соотношение изомеров может быть объяснено меньшей термодинамической устойчивостью изомера с внутренней

двойной связью вследствие пространственного затруднения, возникающего между третичной бутильной группой и метильной группой при двойной связи в изомере II:

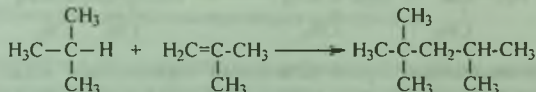


### 3.3.2. Алкилирование изоалканов алкенами

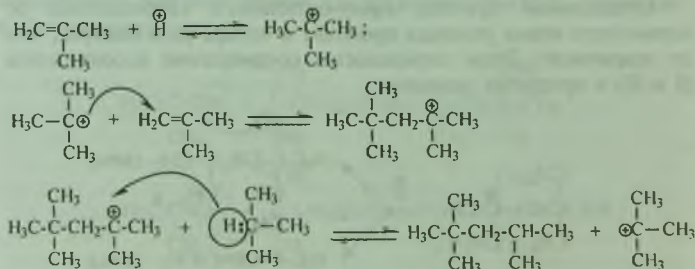
#### Синтез изооктана

Изооктан получают алкилированием изобутана изобутиленом или бутеном в присутствии 98—99%-ной  $H_2SO_4$  при 5—15 °С либо в присутствии HF при 25—35 °С. Давление — до 0,6 МПа. Активными катализаторами алкилирования изобутана олефинами являются также цеолиты<sup>1</sup>.

Алкилирование изобутана протекает по схеме:



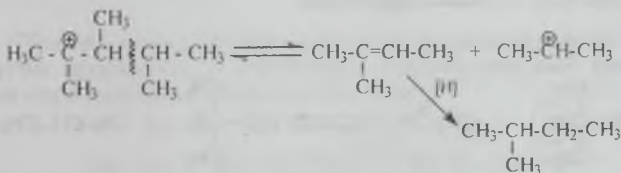
Кажущееся протекание реакции против правила Марковникова на основе приведенной формальной схемы легко объясняется ионным механизмом:



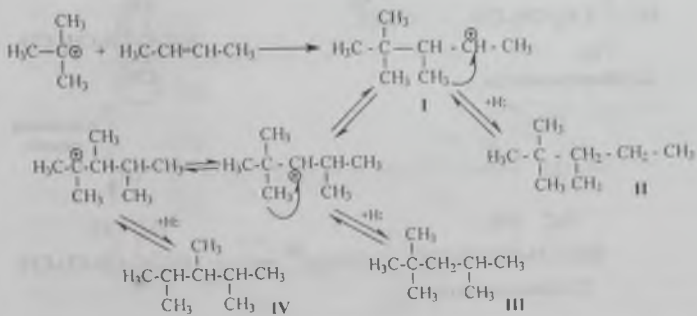
<sup>1</sup> Мортиков Е. С. // Химия и технология топлив и масел. 1974. № 7. С. 13; Долинский С. Э., Плахотник В. А., Мортиков Е. С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1997. № 1. С. 63.

Основной побочной реакцией при алкилировании изобутана изобутиленом является реакция полимеризации изобутилена, приводящая к образованию смеси полимеров, подвергающихся затем сложной полимеризации (дегидрогидрополимеризации) с образованием смолообразных веществ и смеси алканов. Для того чтобы свести до минимума полимеризацию, применяют не менее чем трехкратный мольный избыток изобутана в реакционной смеси.

Кроме 2,2,4-триметилпентана продукты алкилирования изобутана изобутиленом содержат другие изомеры октана (2,2,3-, 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентаны), а также изоалканы состава C<sub>5</sub>—C<sub>7</sub>. Последние получают в результате распада некоторых сложных карбокатионов и последующего ионного гидрирования образующихся олефинов:



В промышленности обычно проводят алкилирование изобутана смесью бутенов, в которой наряду с изобутиленом содержатся бутен-1 и бутен-2. Алкилирование изобутана бутенами также приводит к образованию смеси изомеров октана (II, III, IV) в результате алкильных и гидридных перемещений в первично образующемся октильном карбокатионе (I):

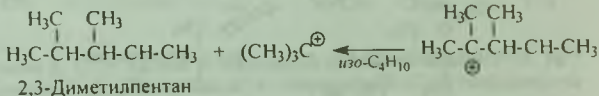
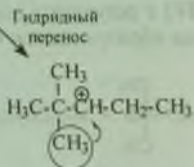
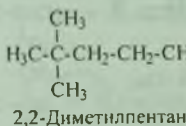
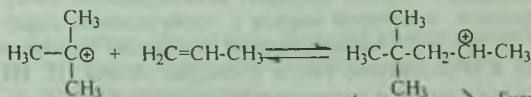
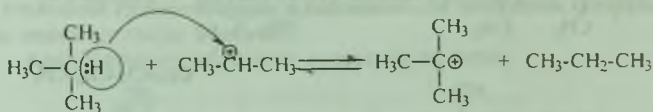




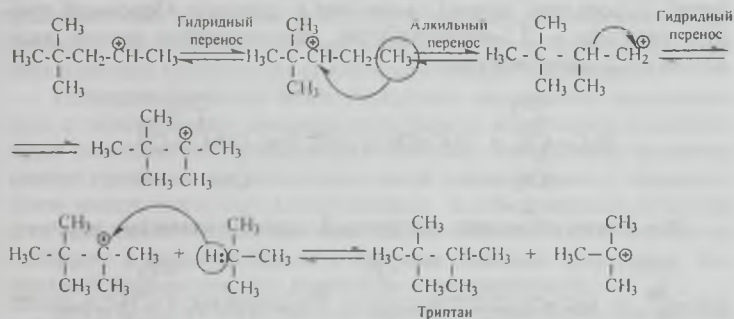
## Синтез смеси триптана, неогексана и 2,3-диметилбутана

Триптан (2,2,3-триметилбутан) наряду с другими изомерами гептана образуется при каталитическом алкилировании изобутана пропиленом. В обычных условиях алкилирования изобутана бутенами в присутствии серной кислоты алкилирование пропиленом идет с малой скоростью. Поэтому эту реакцию проводят с применением HF при больших избытках изобутана при 10 °С и небольшом давлении.

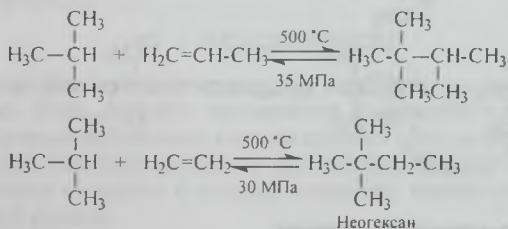
Основные продукты реакции — 2,2- и 2,3-диметилпентаны. Это объясняется следующей схемой:



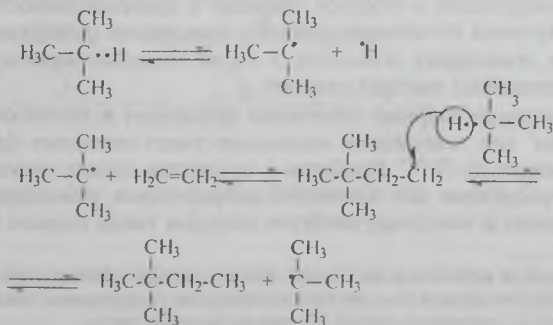
Образование небольшого количества (4—6 %) триптана объясняется следующей схемой:



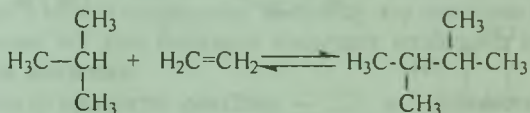
Триптан можно получить термическим алкилированием изобутана пропиленом; в аналогичных условиях получают неогексан алкилированием изобутана этиленом:



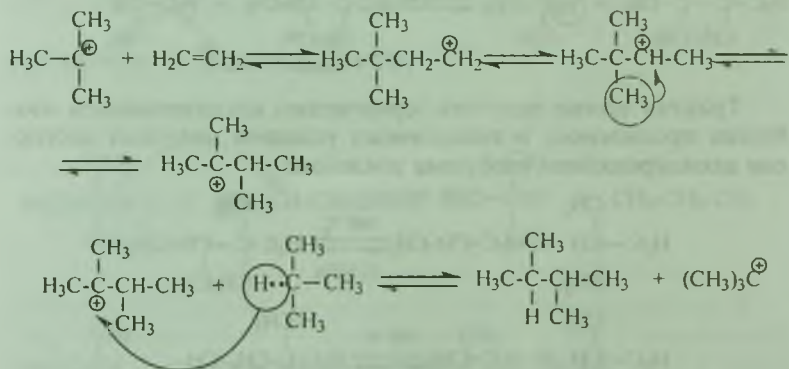
Механизм термического алкилирования — радикальный:



Каталитическое алкилирование изобутана этиленом протекает труднее, чем изобутиленом и пропиленом. В качестве катализатора используют хлорид алюминия и цеолиты. Основным продуктом реакции — 2,3-диметилбутан, образующийся вместо ожидаемого 2,2-диметилбутана:



Это можно объяснить следующей схемой механизма реакции:



### 3.3.3. Изомеризация алканов

Изомеризацию *n*-алканов проводят в промышленности с целью получения низкомолекулярных изоалканов (изобутана, изопентана, изомерных гексанов), а также низкозастывающих слабоветвленных высших алканов.

Низкомолекулярные изоалканы добавляют к автомобильным бензинам<sup>1</sup> для повышения октановых чисел головных фракций, выкипающих до 70 °С. Изобутан и изопентан служат также исходными продуктами для получения непредельных углеводородов — изобутилена и изопрена; изобутан является также сырьем процес-

<sup>1</sup> Базовым компонентом смесей для получения автомобильного бензина в России служит бензин каталитического риформинга, низкокипящие фракции которого имеют низкие октановые числа.

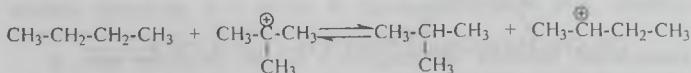
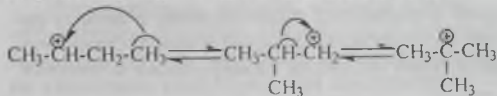
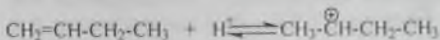
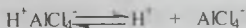
сов алкилирования. Для получения таких высокооктановых добавок проводят изомеризацию низкокипящих фракций прямогонных бензинов. В качестве катализаторов изомеризации в промышленности используют хлорид алюминия и бифункциональные катализаторы (платину на цеолите или оксиде алюминия).

Термодинамически более глубокому протеканию изомеризации с образованием сильноразветвленных изоалканов способствуют пониженные температуры, поэтому наибольшее значение имеют процессы низкотемпературной изомеризации с применением высокоактивных катализаторов. В лабораторных условиях для получения эталонных изоалканов изомеризацию *n*-алканов проводят в присутствии хлорида или бромиды алюминия; последний удобен тем, что растворим в углеводородах.

В присутствии  $\text{AlCl}_3$  в качестве промоторов применяют хлорид водорода и небольшие количества (доли процента) олефинов. Без  $\text{HCl}$  реакция практически не идет. Это свидетельствует о решающей роли в катализе подвижного протона сильной кислоты  $\text{HAlCl}_4$ :



В отсутствие олефинов реакция протекает с очень малой скоростью. Роль олефина заключается в образовании карбокатиона, который продолжает цепной процесс. Таким образом, механизм изомеризации алканов в присутствии хлорида алюминия и промоторов (олефина и хлорида водорода) можно представить следующей схемой:

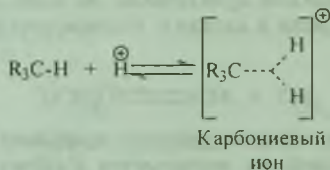


Протон катализатора присоединяется к молекуле олефина с образованием вторичного карбокатиона, который изомеризуется в результате алкильного и гидридного переноса в третичный.

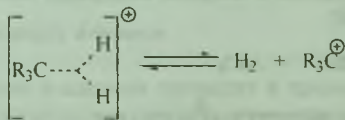
Третичный карбокатион отщепляет гидрид-ион от молекулы бутана и образуется вторичный карбокатион, т. е. продолжается процесс изомеризации бутана.

В последнее время в качестве катализаторов изомеризации предложены сверхкислоты — комплексы протонных и апротонных кислот, например:  $\text{HF}-\text{BF}_3$ ;  $\text{HF}-\text{SbF}_5$ ;  $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5$ . В их присутствии в атмосфере водорода изомеризация алканов протекает быстро — в течение нескольких часов и при невысоких температурах (20—50 °C), наиболее благоприятных для образования сильно разветвленных изоалканов с высоким октановым числом.

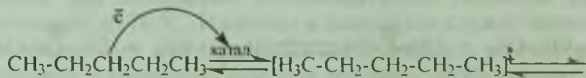
Согласно представлениям, развиваемым Г. Ола<sup>1</sup>, в присутствии сверхкислот карбокатионы образуются непосредственно из молекул алканов. Вначале происходят их протонирование по  $\sigma$ -связи и образование карбониевого иона, в котором постулируется существование 3-центрковой и 2-электронной связи:



Карбониевый ион затем распадается с выделением молекулы водорода и образованием карбениевого иона:



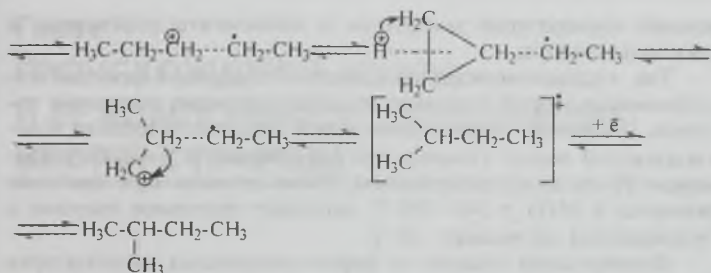
В настоящее время<sup>2</sup> развиваются представления о катион-радикальном механизме изомеризации алканов в присутствии цеолитов. Возможен следующий механизм изомеризации *n*-пентана:



<sup>1</sup> Olah G. A. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 808.

<sup>2</sup> Вишнецкая М. В., Романовский Б. В. // Журнал физической химии. 1993. № 9. С. 923.





Хлорид алюминия и другие кислоты Льюиса, а также сверхкислоты, будучи активными катализаторами изомеризации, имеют существенный недостаток: они загрязняют реакционную смесь, требуется ее нейтрализация, промывка, что приводит к образованию сточных вод. Этому недостатка лишены твердые гранулированные катализаторы на основе оксида алюминия, алюмосиликатов, цеолитов.

В присутствии бифункциональных катализаторов (Pt на твердом носителе кислотного типа) изомеризацию алканов (бутана, пентана или соответствующих фракций бензинов прямой гонки) проводят в условиях, близких к условиям платформинга (350—450 °С, давление водорода 3—4 МПа). Роль водорода заключается в подавлении реакции крекинга.

Непрореагировавшие *n*-алканы отделяют от изоалканов с помощью молекулярных сит и направляют на рециркуляцию.

В последнее время разработаны процессы низкотемпературной изомеризации в присутствии более активных алюмоплатиновых катализаторов (100—200 °С, давление водорода 2,0—7,0 МПа).

Изомеризацию высших алканов (сырье — парафины, гачи, петролатумы, фракции прямой гонки высокопарафинистых нефтей) проводят на бифункциональных катализаторах (Pt, Pd, Re на кислотных носителях) при температурах 350—470 °С под давлением водорода 2—7 МПа. В промышленности этот процесс получил название гидроизомеризации.

В этом процессе кроме изомеризации алканов происходит гидрирование аренов и гидроочистка (удаление азотистых, сернистых и смолистых веществ).

Гидроизомеризацией получают также компоненты высококачественных смазочных масел с высоким индексом вязкости и

низкой температурой замерзания и компоненты реактивных и дизельных топлив.

Так, гидроизомеризацией керосино-газойлевых фракций парафинистых нефтей получают низкозастывающие дизельные топлива. Например, гидроизомеризацией дизельного топлива Мангышлакской нефти<sup>1</sup> (температура застывания  $-4^{\circ}$ ) над катализатором Pt на цеолитсодержащем алюмосиликате при давлении водорода 3 МПа и  $340-380^{\circ}\text{C}$  получают дизельное топливо с температурой застывания  $-35^{\circ}\text{C}$ .

Изомеризация алканов на бифункциональных катализаторах протекает, по-видимому, с участием как дегидрирующих, так и кислотных центров<sup>2</sup>.

На платиновых активных центрах происходит дегидрирование молекулы алкана. Образующийся олефин, взаимодействуя с кислотным центром носителя, образует вторичный карбокатион, который изомеризуется в третичный. Последний присоединяет гидрид-ион от другой молекулы алкана либо стабилизируется путем выброса протона с образованием изоалкена, который гидрируется на платиновом центре в изоалкан.

Побочной реакцией при изомеризации алканов на кислотных и бифункциональных катализаторах является реакция крекинга, которая протекает в результате распада карбокатионов. Соотношение между изомеризацией и крекингом изменяется в пользу крекинга при увеличении молекулярной массы алкана. Так, если изомеризация бутана практически протекает без побочных реакций, то, начиная с пентана, образуются продукты крекинга, и их выход увеличивается с увеличением молекулярной массы алкана.

Начиная с гексана, изомеризация протекает неселективно. Для подавления реакции крекинга изомеризацию проводят при возможно низких температурах и повышенных давлениях водорода.

<sup>1</sup> Дырин В. Т., Левинтер М. Е. и др. // Нефтехимия. 1980. 20. № 2. С. 237.

<sup>2</sup> Изомеризация также может протекать только на платиновых активных центрах (Жоров Ю. М. Изомеризация углеводородов. Химия и технология. М.: Химия, 1983. С. 178).

## Глава V

# ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ. ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕФТЕЙ В ПРИРОДЕ

---

---

Вопрос о происхождении нефти с давних пор и по настоящее время является предметом исследования ученых. Был выдвинут ряд гипотез, объяснявших происхождение нефти, однако многие из гипотез не были подтверждены расчетами и экспериментами. Между тем правильное решение вопроса о происхождении нефти могло бы облегчить поиски месторождений, объяснить некоторые особенности нефтей, показало бы пути синтеза нефти из природного сырья.

Среди гипотез происхождения нефти есть гипотезы чисто умозрительного плана, почти не подтвержденные ни научными фактами, ни расчетами. К ним относится, в частности, космическая гипотеза, согласно которой нефть является продуктом превращения углеводородов, попавших на землю из космоса (В. Д. Соколов, 1892 г.).

Основная часть гипотез имеет под собой и теоретическую, и экспериментальную базы. Их можно разбить на две группы — гипотезы неорганического и гипотезы органического происхождения нефти. Из неорганических гипотез наибольшее распространение получила гипотеза Д. И. Менделеева.

### 5.1. Гипотезы минерального происхождения нефти Д. И. Менделеева и других ученых

Эта гипотеза была выдвинута Менделеевым в 1879 г. Выдвигая эту гипотезу, Д. И. Менделеев опирался на работы французских химиков (в частности, М. Бертло) по синтезу карбидов ме-

таллов и по изучению их свойств. Известно, что карбиды металлов реагируют с водой с образованием углеводородов:



Д. И. Менделеев допускал, что в земной коре находятся карбиды металлов, которые могут взаимодействовать с водой, проникающей по трещинам, с образованием углеводородов. Эти углеводороды при повышенной температуре, давлении и под каталитическим действием пород могли, по мнению Менделеева, подвергнуться различным реакциям и образовать углеводородные смеси. Менделеев обратил внимание на то, что нефть залегает часто недалеко от горных массивов, и объяснил это в свете своей гипотезы тем, что вблизи горных хребтов в земной коре могут существовать трещины, по которым вода проникает на глубину. Гипотеза Д. И. Менделеева в свое время являлась наиболее аргументированной. В настоящее время существуют очень серьезные возражения против этой гипотезы:

1. На глубине в 40—50 км вследствие пластичности горных пород не может быть трещин, по которым вода могла бы проникнуть в недра.

2. Нефть встречается не только в складчатых областях Земли; гораздо чаще встречаются платформенные месторождения (Менделеев об этом не знал).

3. Непонятно, каким образом вода могла попадать из области низких давлений (на поверхности) в области высоких давлений в недрах.

4. Гипотеза Менделеева не может объяснить оптическую активность нефти и наличие в нефти таких сложных соединений, как порфирины, изопреноидные углеводороды и другие «биологические метки».

5. Гипотеза Менделеева не может объяснить, почему нефть приурочена к осадочным породам.

В 1950 г. профессор Н. А. Кудрявцев предложил магматическую гипотезу образования нефти, согласно которой на большой глубине в мантии земли при высоких температурах и давлениях взаимодействие углерода и водорода приводит к образованию радикалов  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ . Эти радикалы перемещаются в мантии под действием перепада давления в зоны глубинных разломов в земной коре и далее по этим разломам в области, находящиеся

ближе к поверхности, где вследствие снижения температуры они взаимодействуют друг с другом, а также с оксидами углерода и водорода, что приводит к образованию углеводородов.

На грандиозные масштабы выделения глубинных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) обратил внимание В. И. Вернадский, образно назвав этот процесс «дыханием Земли».

Ближих взглядов на неорганическое происхождение нефти придерживаются А. И. Кравцов и Э. Б. Чекалюк, которые считают, что нефти образовались при взаимодействии оксидов углерода, водорода и метана, выделяющихся из мантии земли по глубинным разломам в земной коре<sup>1</sup>.

Под действием высоких температур, давлений и под каталитическим действием оксидов металлов ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  и др.), содержащихся в горных породах, происходит взаимодействие оксидов углерода с водородом с образованием углеводородов, которые попадают в естественные ловушки — будущие месторождения.

Вместе с тем, в настоящее время большинство ученых в области геохимии и химии нефти являются сторонниками органического происхождения нефти из липидного (жирового) вещества планктонных организмов.

## **5.2. Гипотеза органического происхождения нефти из органического вещества, рассеянного в осадочных породах**

Основоположником современной органической теории происхождения нефти является выдающийся русский ученый И. М. Губкин. Обобщив работы отечественных и зарубежных исследователей в области органического происхождения нефти, и в первую очередь труды В. И. Вернадского, который в 1927 г. высказал мысль о том, что исходным веществом нефтей являются организмы, И. М. Губкин разработал научно обоснованную теорию происхождения нефти, которую изложил в своей монографии «Учение о нефти».

---

<sup>1</sup> Приводятся данные о выделении огромных количеств  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  при извержении вулканов на Курильских островах в ст.: *Кравцов И. А. Жизнь из нефти или нефть из жизни // Химия и жизнь. 1976. № 12. С. 51.*



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

Большие скопления органического вещества вместе с минеральными осадочными отложениями могли образоваться в результате массового отмирания планктона. Планктон — это совокупность организмов, населяющих водное пространство континентальных и морских водоемов, имеющих ограниченную подвижность. Планктон подразделяется на фитопланктон (водоросли, в том числе микроскопические, бактерии) и зоопланктон (ракообразные, простейшие). Планктонные организмы размножаются с большой скоростью, особенно в благоприятных условиях: в лагунах, озерах, устьях рек, где хорошо прогревается вода и много питательных веществ. Исключительно быстро могут размножаться диатомовые морские водоросли. Подсчитано, что за 8 дней размножения в благоприятных условиях масса этих водорослей может достигнуть массы Земли.

Миллионы лет назад, когда климат на Земле был значительно теплее, имелись весьма благоприятные условия для размножения планктона. В результате усиленного размножения образовывались огромные скопления этих организмов. Периодически происходило, по-видимому, их массовое вымирание из-за недостатка кислорода и питательных веществ. Мертвые организмы оседали на дно, где смешивались с илом и песком, приносимым реками. Органическое вещество планктонных организмов состоит в основном из липидов (жироподобные вещества) и содержит также углеводы и белки. Липиды представляют собой смеси: а) масел — сложных эфиров глицерина и алифатических кислот с четным числом атомов углерода состава  $C_{14}$ — $C_{36}$ , причем углеводородные цепи молекул могут быть насыщенными и ненасыщенными, прямыми или разветвленными; б) восков — сложных эфиров карбоновых кислот (аналогичных тем, которые входят в состав масел) и высших алифатических спиртов или алициклических спиртов (стеролов). В образовании липидного вещества могут также участвовать оксикислоты; в его составе могут находиться свободные карбоновые кислоты, стеролы, алифатические терпены и углеводороды с прямой и разветвленной цепью. Количество липидов в водорослях может достигать 10—20 %, в животных организмах и бактериях 30—50 %.

Каковы же этапы превращения липидов в углеводороды нефти? Попадая в минеральные осадки, органическое вещество мертвых организмов подвергалось уплотнению и образовывало вместе с глинистыми осадками твердое углеподобное вещество, называемое керогеном. Этот этап превращения органического вещества называется диагенезом<sup>1</sup>. Вместе с уплотнением органического вещества (поликонденсацией) происходили гидrolитические и восстановительные процессы: гидролиз жиров, восстановление кислородных соединений, декарбоксиляция кислот, насыщение двойных связей, отщепление аминогрупп от молекул аминокислот и т. д. В этих процессах могли принимать активное участие ферменты (биокатализаторы) бактерий. Часть органического вещества превращалась бактериями в газ (метан). По мере увеличения количества минеральных осадков происходило постепенное погружение керогена, повышение температуры и давления, и на глубине 1—3 км начиналась решающая фаза генезиса нефти — образование углеводородов из органического вещества и их превращения. Эта стадия получила название катагенеза<sup>2</sup>.

В этой стадии при температуре 130—150 °С происходила перестройка органических молекул, разрыв наиболее слабых связей С—С алкильных фрагментов молекул, связей атомов углерода с гетероатомами (N, S, O), а также разрыв донорно-акцепторных связей органических молекул с неорганической составляющей керогена (глинистыми минералами). Таким образом, из керогена постепенно образовывались углеводороды.

Образующиеся углеводороды под действием капиллярных сил перемещались в слое осадочных пород и скапливались, образуя месторождения. В процессе перемещения углеводородов под действием повышенной температуры, давления и каталитического влияния горных пород (особенно глинистых) продолжались их химические превращения, что приводило к образованию сложной смеси углеводородов, какой и является нефть.

Необходимо подчеркнуть роль глин в процессе образования углеводородов. Они составляют 50 % всей массы осадочных пород.

Работами А. В. Фроста и Б. Брукса показано, что при 150—250° под действием глин идут реакции превращения кисло-

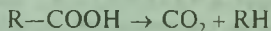
<sup>1</sup> От греч. слов *диа* — завершение, *генез* — возникновение.

<sup>2</sup> От греч. приставки *ката*, означающей движение вниз, усиление или завершение процесса, и слова *генез*.

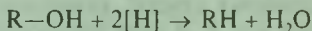
родных соединений; при этом образуется сложная смесь углеводородов различных рядов.

Рассмотрим возможные пути образования углеводородов.

Алканы образовались в результате декарбоксилирования жирных кислот:

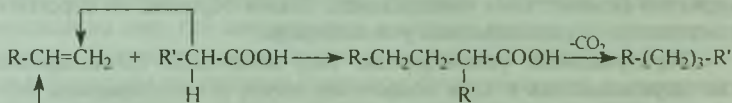


и восстановления высших спиртов (см. состав липидов):



Слаборазветвленные изоалканы 2-метил- и 3-метилалканы попали в нефть непосредственно из «материнского» вещества нефти, где они содержатся. Происхождение изопренанов и других терпеновых соединений рассмотрено ранее (гл. II, разд. 1.5).

В настоящее время установлено, что в нефтях содержатся алканы состава  $C_{40}-C_{100}$ . Такие алканы не могли образоваться в результате декарбоксилирования жирных кислот, так как кислоты с таким большим числом углеродных атомов не найдены в природе. Их образование возможно в результате радикального присоединения кислот к  $\alpha$ -алкенам (продуктам термического расщепления длинных алкильных цепей молекул асфальтенов):



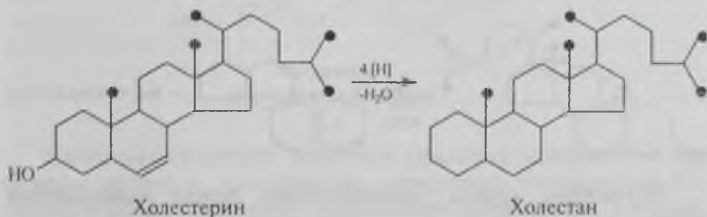
**Циклоалканы (нафтены).** Основным исходным веществом при образовании нафтенов легких и средних фракций нефти, явились, по-видимому, жирные кислоты. А. И. Богомоловым установлено, что при нагревании высших алифатических карбоновых кислот с алюмосиликатным катализатором при температурах 200—250 °С образуются моноциклические и бициклические нафтены.

Температуры в нефтяных пластах ниже (150—170 °С), а в стадии катагенеза, когда могли проходить подобные превращения жирных кислот под воздействием природных алюмосиликатов (глин), температуры были еще ниже. Однако длительность про-

текания этих процессов могла компенсировать их низкую скорость. Возможный механизм таких превращений:



Полициклические нафтены высших фракций нефтей (см. гл. II, разд. 2.3) являются продуктами восстановления (ионного гидрирования<sup>1</sup>) в стадии катагенеза стероидных спиртов, стероидов (холестерина, стигмастерина, эргостерина и др.), широко представленных в животном мире<sup>2</sup>:



*Ароматические углеводороды.* В органическом веществе — предшественнике нефти — содержание ароматических структур крайне мало. Поэтому образование аренов связано со вторичными процессами преобразования органического вещества главным образом алифатических кислот в стадии катагенеза, очевидно, по схеме:

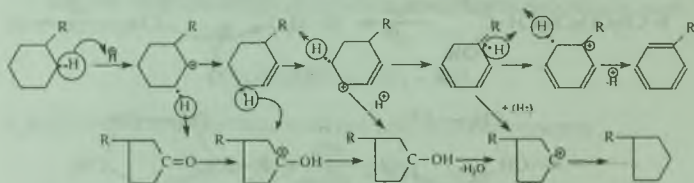
кислота → алкилциклогексан → алкилбензол.

А. И. Богомоловым показано, что нагревание алифатических кислот с алюмосиликатами при 200 °С приводит к смеси углеводородов, в которой содержание аренов может достигать 40 %.

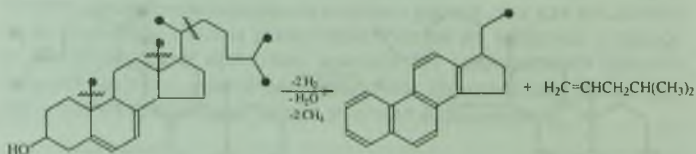
<sup>1</sup> О ионном гидрировании-дегидрировании см. гл. IV, разд. 3.1.

<sup>2</sup> Точками в формулах обозначены метильные группы.

Превращение шестичленных наftenов в арены проходит, вероятно, в результате ионного дегидрирования и окислительного дегидрирования с участием кислородных соединений:



Из этой схемы видно, что при взаимодействии кетона и алкилциклогексана при участии протонных центров алюмосиликата образуются арены и циклоалкан. Полициклические арены высших фракций нефти являются продуктами ионного (или окислительного) дегидрирования и крекинга в стадии катагенеза стеринов и других природных алициклических соединений, например:



Рассмотрим кратко происхождение других компонентов нефти.

*Кислородные соединения* — кислоты, сложные эфиры — могли образоваться из липидного вещества планктона, состоящего, как уже отмечалось, из сложных эфиров глицерина и высших карбоновых насыщенных и ненасыщенных кислот, эфиров кислот с высшими и алициклическими спиртами.

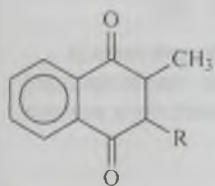
Предшественником изопреноидных кислот являются, по всей вероятности, фитол и продукты его превращения (гл. II, разд. 1.5).

Алкилфенолы и нафтолы образовались, вероятно, в результате превращения таких природных продуктов, как лигнин, представляющий собой смесь сложных фенольных соединений, и витамины, например в результате превращений витамина К (содержит нафтохиноновый фрагмент), витаминов Е, или токоферолов (содержат алкилфенольный фрагмент), производных

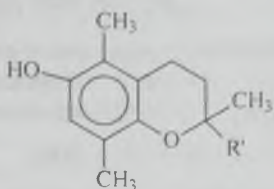


флавона, кумарина и других природных соединений, широко представленных в растительном мире.

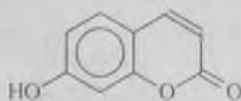
Ниже приведены примеры соединений этого типа:



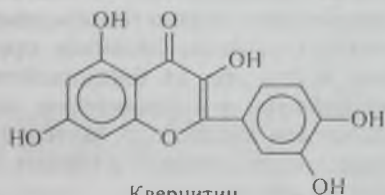
Витамин К  
(R — ненасыщенный радикал)



Токоферолы  
(отличаются строением радикала R')

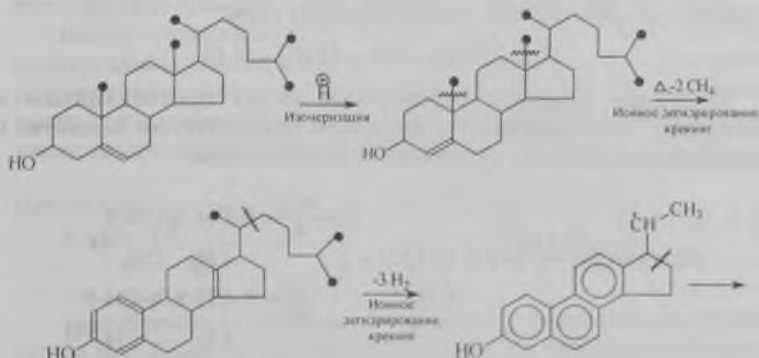


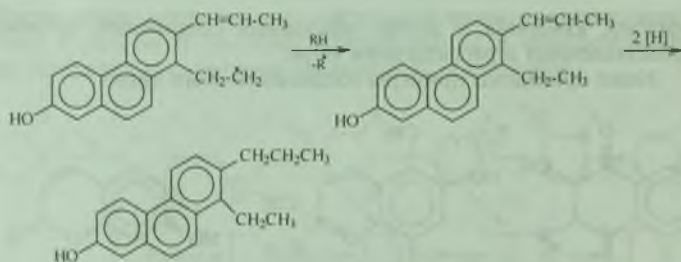
Умбеллиферон  
(производное кумарина)



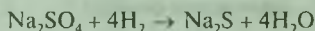
Кверцетин  
(производное флавона)

Найденные в высших нефтяных фракциях полициклические фенолы являются, по-видимому, продуктами превращения полициклических природных соединений (стероидных спиртов, например, холестерина) в процессе катагенеза:

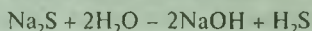




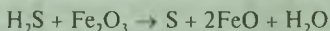
*Сернистые соединения.* Содержание серы в нефтях значительно выше, чем в органических соединениях — предшественниках нефти. Поэтому основная масса сернистых соединений нефти имеет вторичное происхождение. В настоящее время установлено, что алифатические сернистые соединения и некоторые гетероциклические (тиофаны) являются продуктами осернения углеводородов нефти при их взаимодействии с серой и сероводородом. Установлено, что сероводород образуется в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий, которые восстанавливают сульфаты, содержащиеся в горных породах месторождений, используя их кислород:



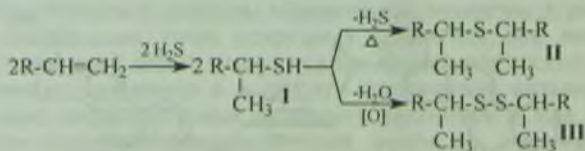
Сульфиды подвергаются гидролизу с образованием сероводорода:



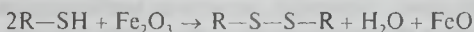
Сероводород, являясь сильным восстановителем, взаимодействует с оксидом железа с образованием серы:



В стадии диагенеза сероводород может присоединяться к олефинам, содержащимся в исходном органическом веществе с образованием тиолов, сульфидов и дисульфидов:



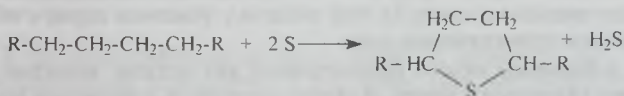
Превращение тиолов (I) в дисульфиды (III) происходит в результате взаимодействия тиолов с оксидами металлов переменной валентности, например с оксидами железа:



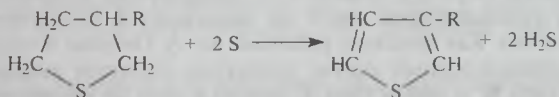
Известно, что углеводороды (легче ароматические, труднее насыщенные) реагируют с серой с образованием сульфидов и тиолов при температуре 150—170 °С:



Возможно также образование тиофанов:

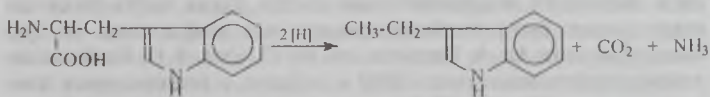


Тиофены образуются, возможно, в результате дегидрирования тиофанов под действием серы:



*Азотистые соединения* нефтей имеют биологическое происхождение, т. е. они попали в нефть из органических остатков растительных и животных организмов и бактерий, содержащих белки, хлорофиллы, геминь, алкалоиды (в случае высших растений).

Белки, содержащие 15—19 мас. % азота, в стадии диагенеза подвергались под действием бактерий распаду с образованием аминокислот; основная часть аминокислот в стадии катагенеза разлагалась и превращалась в азотсодержащие соединения, в том числе гетероциклические, например:



Хлорофиллы и геминь распались с образованием порфиринов (гл. III, § 3). Алкалоиды, многие из которых имеют в со-

ставе молекул азотсодержащие гетероциклические фрагменты (фрагменты пиррола, изохинолина), в процессе преобразования органического вещества в стадии катагенеза превращались в производные пиррола, пиридина, хинолина, карбазола (гл. III, § 3).

*Смолисто-асфальтеновые вещества.* Образование нефтяных смол (нейтральные смолы и асфальтеновые кислоты) относится к стадии диагенеза. В результате реакций конденсации (в том числе и окислительной с участием бактерий) молекул исходного органического вещества образовались более сложные молекулы. В стадии катагенеза наряду с последующей сшивкой молекул с участием серы (гл. III, § 4) проходили реакции, приводящие к отщеплению алкильных групп (при каталитическом воздействии глинистых пород), реакции окислительного дегидрирования циклогексановых колец (в том числе и с участием серы) с образованием ароматических ядер.

*Асфальтены* можно рассматривать как остаток керогена, не превратившегося в нефть. В стадии катагенеза асфальтены могли образоваться из смол в результате их термической или окислительной конденсации. Асфальтены являются наименее изменяемой частью нефтей в процессе их превращения в природе, так как их углеводородная часть не подвергается биологическому разложению. Как показано работами Ал. А. Петрова и сотрудников<sup>1</sup>, углеводородный состав продуктов пиролиза асфальтенов нефти типа Б<sup>1</sup> и нефти типа А<sup>1</sup> одного и того же месторождения идентичен.

### 5.3. Превращение нефти в земной коре

В процессе нефтеобразования по мере увеличения глубины залегания вмещающих пород вследствие повышения температуры и давления в нефти проходили процессы деструкции сложных молекул, удаления гетероатомов; нефть обогащалась алканами и облегчался ее фракционный состав. Такая нефть по ее составу может быть охарактеризована как нефть типа А<sup>1</sup> (по классификации Ал. А. Петрова, см. гл. II, разд. 1.1). Глубина залегания нефти этого типа ~2000 м и более, а температура в пласте в среднем 90—100 °С. В этих условиях существование бакте-

<sup>1</sup> Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. С. 247.

рий маловероятно, и, следовательно, бактериальное окисление (биodeградация) алканов не проходило.

Вследствие геотектонических смещений в земной коре, отложения, вмещающие нефть типа А<sup>1</sup>, могли оказаться ближе к поверхности, и на глубине 1200 м при средней температуре 40 °С происходило развитие бактерий, которые поглощали *n*-алканы, изоалканы, и нефть, в зависимости от длительности биологического воздействия превращалась в нефть типа А<sup>2</sup>, а затем в нефти типа В<sup>2</sup> и В<sup>1</sup>.

#### 5.4. Превращение нефти в окружающей среде.

##### Экологические аспекты

В процессе транспортирования нефти по трубопроводам, железнодорожным транспортом в цистернах, морским путем в танкерах случаются аварии, в результате которых происходит разлив нефти на поверхности суши и воды, что является экологической катастрофой, так как компоненты нефти в большинстве своем — ядовитые вещества, отравляющие растительные и животные организмы, которые либо погибают, либо замедляют свой рост и развитие.

Нефть, попавшая в окружающую среду после аварийных разливов, подвергается сложным физико-химическим превращениям, таким как испарение, растворение в воде, эмульгирование в воде, окисление, конденсация под действием солнечной радиации наиболее химически активных веществ (смола, асфальтенов), включая окислительную конденсацию (с участием кислорода воздуха); нефть подвергается превращениям под действием бактерий (биodeградация). Остановимся на особенностях этих превращений. Рассмотрим вначале испаряемость углеводородов нефти.

При одной и той же молекулярной массе максимальной испаряемостью обладают алканы. Причем среди алканов легче всего испаряются изоалканы. Труднее испаряются нафтены, еще труднее ароматические углеводороды. Это объясняется различным межмолекулярным взаимодействием углеводородов различных рядов. Наиболее сильное межмолекулярное взаимодействие — у ароматических углеводородов. Молекулы ароматических углеводородов имеют плоское строение в циклической части, поэтому они плотно упаковываются в жидком и кристалличе-



ском состоянии, и для того чтобы молекула оторвалась от поверхности и перешла в газовый объем, необходимо затратить энергию на преодоление этого межмолекулярного взаимодействия. Меньшее межмолекулярное взаимодействие у нафтеннов. Еще меньшее межмолекулярное взаимодействие у алканов и изоалканов. Изоалканы имеют несимметричное строение и плотно не упаковываются в жидком состоянии, поэтому молекулы легко отрываются от поверхности и переходят в объем. Парафинистые нефти типа А<sup>1</sup> будут легче испаряться, чем нафтенно-ароматические нефти типа Б. Так как скорость испарения определяется диффузией паров в газовый объем, при повышенной концентрации паров над поверхностью пленки нефти диффузия будет затрудняться; при этом движение воздуха над пленкой разлитой нефти будет способствовать уменьшению концентрации паров над пленкой и испарению. Низкокипящие летучие углеводороды, которые уносятся ветром, могут быть идентифицированы обонянием человека, будучи даже в весьма низкой концентрации. Также легко идентифицировать углеводороды нефти, растворенные или эмульгированные. По запаху можно обнаружить следы углеводородов бензина при концентрации 0,005 млн<sup>-1</sup> в холодной воде и почувствовать резкий запах при концентрации 0,01 млн<sup>-1</sup>. Следы тяжелых фракций нефти можно обнаружить в воде при более высокой концентрации — от 1 до 25 млн<sup>-1</sup>. Допустимый предел содержания нефти в питьевой воде в разных странах от 0,1 до 1 млн<sup>-1</sup>. Он определяется появлением неприятного вкуса воды. Рыба в водоемах, содержащих 0,01 млн<sup>-1</sup> в воде, быстро приобретает неприятный запах и вкус. Пары легкокипящих углеводородов при испарении с поверхности нефтяной пленки увлекают с собой более тяжелые углеводороды (с температурой кипения до 200 °С) и в ветряную погоду разносятся на большие расстояния, так что вблизи разлива нефти через 2—3 дня при температуре меньше 20 °С концентрация паров углеводородов в воздухе будет близка к предельно допустимой или слабо превышать ее. При этом легкие нефти типа А могут терять до 30 % своей массы.

Важным свойством компонентов нефти является их растворимость в воде. Все углеводороды слабо растворяются в воде, но их растворимость отличается друг от друга. Растворимость углеводородов повышается в ряду: алканы < нафтены < арены (табл. 20). Причем с увеличением длины углеводородной цепи на два атома углерода растворимость повышается на порядок.

В качестве примера слабой растворимости высококипящих углеводородов можно привести следующие расчетные данные: на каждые  $250 \text{ км}^2$  в Ла-Манше можно растворить 1 т додекана  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ , а для растворения 1 т октадекана  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$  потребовалась бы вся поверхность этого пролива (длина 500 км, ширина от 35 до 180 км).

Таблица 20. Растворимость углеводородов нефти в воде

Углеводород	Формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, $\text{г/см}^3$	Растворимость в воде, %
<b>Алканы</b>				
пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	36,2	0,626	0,036 % (17 $^\circ\text{C}$ )
гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	69,0	0,660	0,014 % (15 $^\circ\text{C}$ )
гептан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	98,0	0,684	0,0052 % (15 $^\circ\text{C}$ )
нонан	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	151,0	0,718	10 $\text{млн}^{-1}$
гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	287,5	0,774	0,001 $\text{млн}^{-1}$
<b>Нафтены</b>				
циклопентан	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	49,3	0,751	Незначительная
циклогексан	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	80,7	0,779	Незначительная
<b>Арены</b>				
бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	80,1	0,879	0,082 %
толуол	$\text{C}_7\text{H}_8$	110,6	0,866	0,047 %
нафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	217,9	1,145	0,002 %
<b>Нефтепродукты</b>				
бензин	—	н.к. — 180	0,72—0,75	0,004 %
керосин	—	180—300	0,80—0,82	0,003 %
масла	—	>300	0,83—0,86	0,002 %

Эмульгирование нефтей в воде зависит от поверхностного натяжения нефти, ее плотности и вязкости.

В свою очередь, поверхностное натяжение нефти зависит от ее состава и температуры. С повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается. Так, поверхностное натяжение бензола при 20 °С равно 28,8 дин/см, а при 80 °С — 20,3 дин/см.

При одинаковом числе атомов углерода в молекуле поверхностное натяжение на границе углеводород—воздух увеличивается с увеличением его плотности в ряду: алканы < нафтены < арены.

У различных нефтепродуктов поверхностное натяжение на границе раздела углеводород—воздух также растет с увеличением плотности: бензин < керосин < смазочное масло.

Эти закономерности находятся в соответствии с уравнением Мак-Леода (1923 г.):

$$\sigma = c(D - d)^4,$$

где  $c$  — константа;

$D$  — плотность жидкости;

$d$  — плотность паров над жидкостью.

В случае поверхностного натяжения нефть—вода наблюдается другая закономерность: с повышением плотности поверхностное натяжение уменьшается. Вследствие этого нефти и нефтепродукты с высокой плотностью будут легче эмульгироваться в воде. Так, тяжелые нефти типа Б будут легче образовывать эмульсии типа нефть в воде (прямые эмульсии), чем нефти типа А. При эффективном эмульгировании в воде 1 мл нефти может давать  $15 \cdot 10^{12}$  капель с общей поверхностью 12 м<sup>2</sup>.

Однако прямая эмульсия даже тяжелых нефтей, полученная механическим эмульгированием, быстро расслаивается.

Более стабильными являются так называемые обратные эмульсии типа вода в нефти. Особенно, если нефть тяжелая (типа Б) и содержит много асфальтенов, играющих роль эмульгаторов. Такая эмульсия может содержать 50—80 % воды и не расслаиваться в течение нескольких месяцев, образуя на поверхности воды слои толщиной 1 мм (мусс). После испарения части углеводородов плотность мусса приближается к плотности воды, и при волнении пленка разбивается на куски, которые, захватив из воды минеральные частицы, могут затонуть.

С точки зрения поведения нефти в окружающей среде большое значение имеет такая характеристика нефти, как вязкость. Обычно для нефти измеряют кинематическую вязкость в стоксах. Наибольшей вязкостью из углеводородов обладают нефте-

ны, так как они имеют строение часто несимметричное; в пространстве они занимают такое положение, которое препятствует движению слоев жидкости по отношению друг к другу. Наименьшую вязкость имеют алканы. Ароматические углеводороды занимают промежуточное положение. Тяжелые нефти типа Б имеют большую вязкость, чем нефти типа А.

Нефть пониженной вязкости (легкая нефть типа А) может растекаться на водяной поверхности теоретически до образования мономолекулярного слоя, но практически этого не происходит, так как вследствие быстрого испарения легких компонентов нефти и их растворения в воде вязкость и поверхностное натяжение нефти увеличивается и скорость распространения нефтяной пленки снижается. Следовательно, растекание нефти по водной поверхности — это самотормозящийся процесс.

Если пленка очень тонкая (0,002 мм), то она практически не задерживает проникновение кислорода в воду и не препятствует тем жизненным процессам, которые протекают в воде. Но если слои более толстые (примерно от нескольких мм до 10 мм), то проникновение кислорода воздуха задерживается на 5—20%. Однако это существенно не влияет на жизнедеятельность организмов. Только если темно окрашенные пленки нефти поглощают кислород на 80—90%, тогда процесс фотосинтеза в воде затрудняется. Вследствие этого замедляется выделение кислорода растениями, и концентрация кислорода значительно падает, что может вызвать угнетение жизнедеятельности организмов, а при больших скоплениях — даже их гибель. В летнее время такая толстая темная пленка приводит к нагреву воды и уменьшению содержания кислорода, что также губительно сказывается на жизнедеятельности организмов.

Теперь рассмотрим, какие химические превращения происходят с компонентами нефти при попадании ее в атмосферу и воду. Под действием солнечного ультрафиолетового излучения с длиной волны ~300—350 нм происходит окисление углеводородов в атмосфере. Легче всего окисляются алканы нормального строения; изоалканы и нафтены также легко окисляются, а ароматические углеводороды ряда бензола, особенно с короткими боковыми цепями, окисляются медленно. Однако если ароматический углеводород имеет длинную алкильную цепочку, тогда окисление протекает интенсивно, особенно у соседнего с бензольным кольцом углеродного атома. Продукты окисления — спирты, альдегиды, кетоны, кислоты — как более тяжелые затем



падают на поверхность воды или суши и подвергаются дальнейшему окислению как кислородом воздуха, так и биологическому окислению с участием бактерий и водных растений. Те углеводороды, которые оказываются в водной среде, также легко подвергаются окислению, особенно если они интенсивно эмульгированы и поверхность контакта их с водой велика. Они подвергаются как химическому, так и биологическому окислению с участием бактерий и водных растений.

Следует отметить, что почти все углеводороды подвергаются биологическому разложению под действием бактерий (биodeградации). Легче всего подвергаются биodeградации алканы нормального строения, затем изоалканы и нафтены, труднее подвергаются этому процессу ароматические углеводороды, особенно те, которые не имеют длинных боковых цепей. Однако полициклические ароматические углеводороды, такие как бензпирен, пирен, подвергаются биodeградации достаточно легко. Это объясняется тем, что кроме строительного материала для клетки, которым является углерод, эти углеводороды несут в себе повышенный запас энергии. При благоприятных условиях все ароматические углеводороды, даже бензол, могут разлагаться отдельными видами бактерий, грибов и микроскопических водорослей. Все арены обладают избыточной энергией, которая необходима бактериям, чтобы осуществить синтез белка. Например, бензпирен, очень опасное канцерогенное вещество, вызывающее образование опухолей у животных, довольно легко биологически разлагается. Если смешать 3 г бензпирена с 1 л ила сточных вод, то происходит быстрое разложение бензпирена (за ~1 ч разлагается 80 % вещества). В отличие от углеводородов, эмульгированных или растворенных в воде, окисление которых протекает очень легко вследствие высокой поверхности соприкосновения с кислородом, в пленке нефти окисление происходит медленнее, так как необходима диффузия кислорода через пленку. Есть данные, что в поверхностном слое разлитой нефти может окисляться ежедневно 2 т на 1 кв. км. Окисление в этом слое ускоряется металлами. В нефти много металлов, которые находятся в виде комплексных соединений (особенно металлов переменной валентности) с такими веществами, как смолы и асфальтены. Металлы ускоряют окисление. Сернистые соединения нефтей ингибируют (замедляют) окисление. В поверхностном слое лучше будет окисляться легкая нефть, нафтяная или наф-



тено-парафинистая нефть, не содержащая или содержащая мало ванадия и никеля.

В отличие от биологического химическое окисление происходит гораздо медленнее. Очистка сточных вод от бензпирена химическим окислением не очень эффективный процесс. Известно, что за 5 ч окисляется 30 % бензпирена, через 5 суток — 50 %, затем окисление прекращается, потому что продукт окисления ингибирует процесс окисления. Гетероатомные соединения нефти (кислородные, сернистые, азотистые) окисляются по-разному. Нефтяные кислоты практически не окисляются. Фенолы окисляются легко либо биологически, либо кислородом воздуха, на чем и основано обезвреживание фенольных сточных вод. Азотистые и сернистые соединения окисляются медленно. Быстро превращаются под действием кислорода и солнечного света смолисто-асфальтеновые вещества, полициклические ароматические углеводороды. Эти компоненты при этом уплотняются и превращаются в более тяжелые углеподобные вещества, которые оседают на дне водоема. На рис. 60 показано, как проходит биологическое окисление бензпирена (*а*), бензола и фенолов (*б*). Под действием ферментов микроорганизмов происходит атака кислорода по двойным связям одного из бензольных колец бензпирена. Образуются 2 гидроксильные группы и атом кислорода в виде мостика. В дальнейшем под действием кислой среды происходит распад этого мостика, образуются 3 гидроксильные группы и положительно заряженный атом углерода. В такой частице имеется гидрофильная и гидрофобная части. Эта молекула, являясь поверхностно-активным веществом, легко проникает в клеточные мембраны и блокирует наиболее активные (электронодонорные) участки ДНК, тем самым нарушая синтез белка и вызывая образование опухолей у животных. Таким образом, опасен не сам бензпирен как таковой, а продукты его биологического окисления (рис. 60, *б*). Ниже представлена схема биологического окисления бензола. Окисление идет по-разному, в том числе с образованием фенола. Бензол очень трудно окисляется. Фенол легко окисляется. Имеются способы окисления фенольных сточных вод пропусканием воздуха через слой сточной воды. Происходит окисление фенолов в хиноидную структуру и ее распад до кислоты и, в конечном итоге, до  $\text{CO}_2$  и воды.

Фенол сам по себе хотя и ядовит, но опасность для организма представляет не столько фенол, сколько продукты его окис-

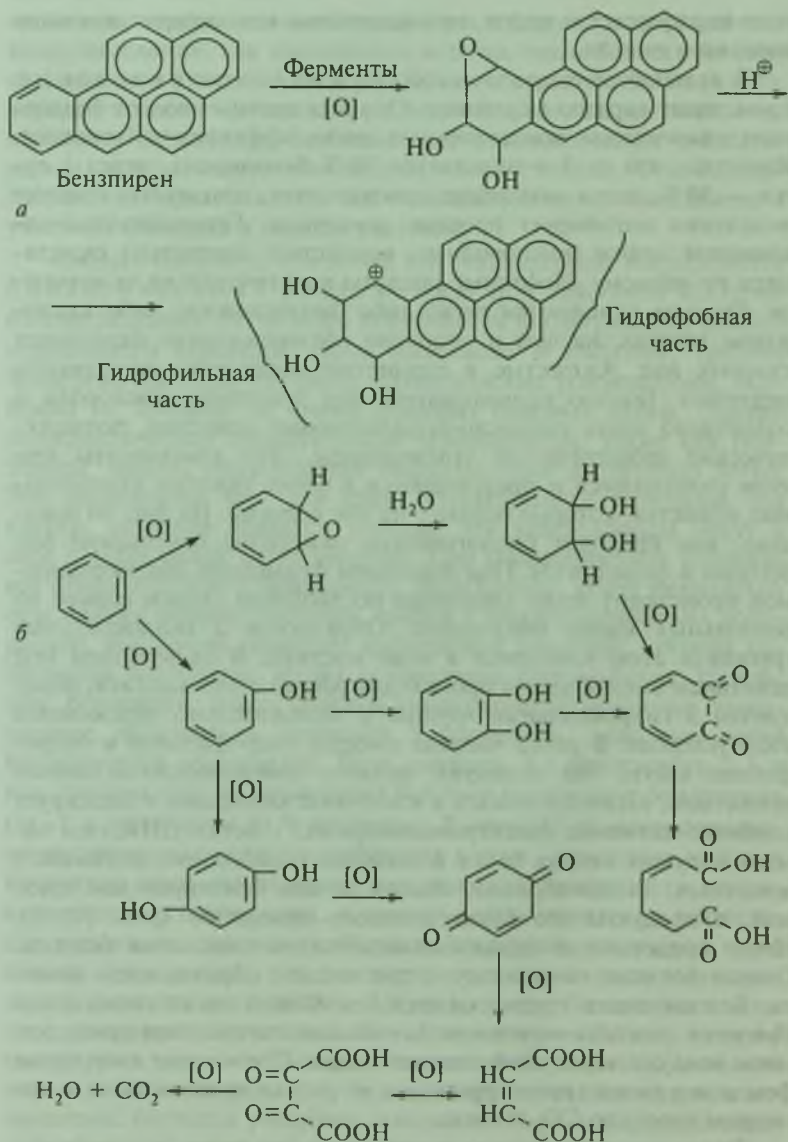


Рис. 60. Биологическое окисление бензпирена (а), бензола и фенолов (б)

ления, которые образуют очень прочные комплексы с биокатализаторами (ферментами) и нарушают процесс биохимического синтеза в организме.

При исследовании состава нефти Усинского месторождения, подвергшейся превращениям в окружающей среде после аварийных разливов в 1990 и 1994 гг., показано, что химический и фракционный составы нефти претерпели глубокие изменения в результате испарения, окисления и биodeградации углеводородов (в том числе и полициклических аренов). Вместе с тем в результате экстракции из растительных остатков в нефти по сравнению с нативной повысилось содержание некоторых *n*-алканов и высших изопренанов<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Рябов В. Д., Гордадзе Г. Н., Кошелев В. Н. и др. // Наука и технология углеводородов. 2000. № 4. С. 44.

## Заключение

---

В учебном пособии рассмотрены основные проблемы, которые решает химия нефти и газа как наука. Однако вследствие ограниченного объема учебного издания некоторые аспекты химии нефти или не рассмотрены, или представлены в весьма ограниченной степени. Так, почти не представлен такой весьма существенный аспект химии нефти, как синтез индивидуальных (модельных) углеводородов, имеющий важное значение при изучении химического состава нефтей. На необходимость развития этой области химии нефти указывал академик С. С. Наметкин — один из основателей химии нефти как науки и учебной дисциплины. Органический синтез модельных углеводородов нефти основательно рассмотрен в монографиях профессора Ал. А. Петрова [27—29], к которым автор отсылает читателя (см. список литературы).

В книге уделяется мало внимания коллоидно-химическим свойствам нефтей как дисперсных систем. Этот аспект химии нефти подробно рассмотрен в работах профессоров Р. З. Сафиевой, З. И. Сюняева, Р. З. Сюняева [36, 40, 41].

В книге также слабо освещены вопросы органической геохимии нефти, которая изучает особенности состава и строения органических молекул земной коры, озер, морей и океанов, представляющих собой остатки вымерших многие миллионы лет назад живых организмов. Эти вопросы основательно рассматриваются в трудах профессора Г. Н. Гордадзе, в частности в монографии [7], и в трудах зарубежных исследователей [19].

# Приложение

Таблица 1. Характеристики некоторых российских нефтей различного химического типа

Название месторождения	Глубина залегания, м	$\rho_4^{20}$	$\nu_{60}^{1,5\text{СМ}}$	$T_{\text{заст.}}^{\circ\text{C}}$	Парафины, %	S, %	Смолы, %	Асфальтены, %	Фракция, %	
									до 200 °С	до 350 °С
<b>Нефти А<sup>1</sup></b>										
Усинское (I) (республика Коми)	-3000	0,837	5,0	4,0	10,8	0,6	12,0	0,7	25,4	52,2
Самотлорское (Зап. Сибирь)	-2100	0,846	3,6	14,0	2,4	0,9	10,2	1,7	30,0	60,2
Марковское (Вост. Сибирь)	-2000	0,8097	10,6 (20°)	50	Следы	0,04	0,4	Следы	21,8	60,5
Ромашкинское (Татария)	-1000	0,862	5,9	0	5,1	1,6	10,0	4,0	24	49
<b>Нефти Б<sup>2</sup></b>										
Жирновское (Волгогр. область)	660	0,912	33,9	-36	1,8	0,79	10,7	1,85	7,2	38,4
Ярегское (республика Коми)	-200	0,944	406	-6	1,45	1,1	29,4	3,7	0,4	18,8
Усинское (II) (республика Коми)	-1200	0,967	513	0	0,42	2,7	29,0	11,2	6,6	24,4
<b>Нефти Б<sup>1</sup></b>										
Русское (Зап. Сибирь)	-900	0,932	63,1	-22	0,5	0,35	9,0	1,01	2,2	30,2



Таблица 2. Физико-химические константы некоторых углеводородов нефти

Название	Молекулярная формула	$T_{\text{крис.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\rho_4^{20}$	$n_D^{20}$
<b>Алканы</b>					
Пентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	-129,7	36,08	0,6262	1,3577
2-Метилбутан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	-159,6	28,0	0,6200	1,3579
Гексан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-95,3	68,7	0,6647	1,3750
2-Метилпентан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-153,7	60,2	0,6542	1,3715
3-Метилпентан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-118,0	63,2	0,6647	1,3765
2,3-Диметилбутан	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	-128,4	58,0	0,6618	1,3783
Гептан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-90,6	98,4	0,6837	1,3876
2-Метилгексан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-118,9	90,1	0,6775	1,3877
3-Метилгексан	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	-119,4	91,9	0,6870	1,3887
Октан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-56,8	125,6	0,7028	1,3976
2-Метилгептан	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	-109,5	117,7	0,6966	1,3947
Нонан	$\text{C}_9\text{H}_{20}$	-53,7	150,7	0,7179	1,4056
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	-29,8	174,0	0,7301	1,4120
Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	-9,65	216,2	0,7489	1,4218
Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	18	287,5	0,7742	—
<b>Изопренаны</b>					
2,6,10-Триметилундекан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	<-100	226	0,7593	1,4270
2,6,10-Триметилтетрадекан	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	<-80	277	0,7806	1,4361

Продолжение табл. 2

Название	Молекулярная формула	$T_{\text{крист.}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	$\rho_4^{\text{ж}}$	$n_D^{20}$
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан)	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	<-70	299	0,7845	1,4390
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан)	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	<-70	316	0,7935	1,4420
<b>Нафтыны</b>					
Циклопентан	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	-94,4	49,3	0,7454	1,4064
Метилциклопентан	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	-142,7	71,9	0,7488	1,4099
1,1-Диметилциклопентан	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	-76,4	87,5	0,7523	1,4126
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	-52,5	99,2	0,7723	1,4276
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	-120,0	91,9	0,7519	1,4120
Пропилциклопентан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	-120,3	130,8	0,7756	1,4265
Бутилциклопентан	$\text{C}_9\text{H}_{18}$	-108,2	156,8	0,7843	1,4315
Циклогексан	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	-6,5	80,8	0,7781	1,4264
Метилциклогексан	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	-126,3	100,8	0,7692	1,4230
Этилциклогексан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	-114,4	132,0	0,7772	1,4324
1,1-Диметилциклогексан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	-34,1	120,5	0,7840	1,4293
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	-50,1	128,0	0,7965	1,4333
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	$\text{C}_8\text{H}_{16}$	-89,4	125,0	0,7760	1,4303
Пропилциклогексан	$\text{C}_9\text{H}_{18}$	-94,5	154,7	0,7932	1,4371
Изопропилциклогексан	$\text{C}_9\text{H}_{18}$	-89,8	154,5	0,7992	1,4410

Окончание табл. 2

Название	Молекулярная формула	$T_{\text{крис.}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип.}}^{\circ}\text{C}$	$\rho_4^{20}$	$n_D^{20}$
<b>Арены</b>					
Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	5,5	80,1	0,8790	1,5011
Толуол	$\text{C}_7\text{H}_8$	-95,0	110,6	0,8669	1,4969
o-Ксилол	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	-25,2	144,4	0,8802	1,5054
m-Ксилол	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	-47,9	139,1	0,8642	1,4972
p-Ксилол	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	13,3	138,4	0,8610	1,4958
Этилбензол	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	-95,0	136,2	0,8670	1,4959
Псевдокумол (1,2,4-триметилбензол)	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	-43,8	169,4	0,8758	1,5048
Кумол (изопропилбензол)	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	-96,0	152,4	0,8618	1,4914
Пропилбензол	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	-99,5	159,2	0,8620	1,4920
Нафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	80,3	218,0	—	—
Фенантрен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	99,2	340,1	—	—
Антрацен	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	216,0	342,0	—	—
Мезитилен (1,3,5-триметилбензол)	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	-44,7	164,7	0,8652	1,4994
Гемимеллитол (1,2,3-триметилбензол)	$\text{C}_9\text{H}_{12}$	-25,4	176,1	0,8940	1,5138
Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	79,2	196,8	—	—
Изодурол (1,2,3,5-тетраметилбензол)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	-23,7	198,2	0,8904	1,5130

**ТРЕБОВАНИЯ К НЕФТЯМ ПО ГОСТ Р 51858—2002****НЕФТЬ****Общие технические условия**

Crude petroleum. General specifications

Дата введения 2002-07-01

**1. Область применения**

Стандарт Р 51858—2002 распространяется на нефти, подготовленные нефтегазодобывающими и газодобывающими предприятиями к транспортированию по магистральным нефтепроводам наливным транспортом для поставки потребителям Российской Федерации и на экспорт.

**2. Определения**

В стандарте Р 51858—2002 применяют следующие термины с соответствующими определениями:

**2.1. Сырая нефть:** Жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битумов и кокса.

**2.2. Товарная нефть (нефть):** Нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

**3. Классификация и условное обозначение нефтей**

**3.1.** По физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефти подразделяют на классы, типы, группы, виды.

**3.2.** В зависимости от массовой доли серы нефти подразделяют на классы 1—4 (табл. 3).

Таблица 3. Классы нефтей

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы, %	Метод испытания
1	Малосернистая	До 0,60 включ.	По ГОСТ 1437 и п. 4.2
2	Сернистая	От 0,61 до 1,80	
3	Высокосернистая	От 1,81 до 3,50	
4	Особо высокосернистая	Свыше 3,50	

3.3. По плотности, а при поставке на экспорт — дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина нефти подразделяют на пять типов (табл. 4):

- 0 — особо легкая;
- 1 — легкая;
- 2 — средняя;
- 3 — тяжелая;
- 4 — битуминозная.

Таблица 4. Типы нефтей

Наименование параметра	Норма для нефти типа										Метод испытания
	0		1		2		3		4		
	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта	
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при температуре 15 °С	Не более 834,5		834,6—854,4		854,5—874,4		874,5—899,3		Более 899,3		По ГОСТ Р 51069 и п.4.3
Выход фракций, %, не менее, до температуры											По ГОСТ 2177 и п. 4.4
200 °С	—	30	—	27	—	21	—	—	—	—	
300 °С	—	52	—	47	—	42	—	—	—	—	
350 °С	—	62	—	57	—	53	—	—	—	—	
Массовая доля парафина, %, не более	—	6	—	6	—	6	—	—	—	—	По ГОСТ 11851

*Примечание.* Если по одному из показателей (плотности или выходу фракций) нефть относится к типу с меньшим номером, а по другому — к типу с большим номером, то нефть признают соответствующей типу с большим номером.



3.4. По степени подготовки нефти подразделяют на группы 1—3 (табл. 5).

Таблица 5. Группы нефтей

Наименование показателя	Норма для нефтей группы			Метод испытания
	1	2	3	
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0	По ГОСТ 2477 и п.4.5
Концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup> , не более	100	300	900	По ГОСТ 21 534 и п.4.6
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05			По ГОСТ 6370
Давление насыщенных паров, кПа, не более	66,7	66,7	66,7	По ГОСТ 1756 и п.4.8
Содержание хлорорганических соединений, мгл <sup>-1</sup> (ppm)	Не нормируется. Определение обязательно			АСТМ Д 4929—99

*Примечание.* Если по одному из показателей нефть относится к группе с меньшим номером, а по другому — к группе с большим номером, то нефть признают соответствующей группе с большим номером.

3.5. По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефти подразделяют на виды 1—3 (табл. 6).

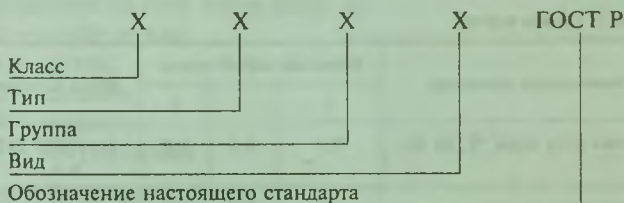
Таблица 6. Виды нефтей

Наименование показателя	Норма для нефти вида			Метод испытания
	1	2	3	
Массовая доля сероводорода, мгл <sup>-1</sup> (ppm), не более	20	50	100	По ГОСТ Р 50802 и п.4.9
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, мгл <sup>-1</sup> (ppm), не более	40	60	100	

*Примечание.* Нефть с нормой менее 20 мгл<sup>-1</sup> по показателю 1 табл. 6 считают не содержащей сероводород.

3.6 Условное обозначение нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида

нефти. При поставке нефти на экспорт к обозначению типа добавляется индекс «э». Структура условного обозначения нефти:



Примеры:

1. Нефть (при поставке потребителю в России) массовой доли серы 1,15 % (класс 2), плотностью при 15 °С 860,0 кг/м<sup>3</sup> (тип 2), концентрации хлористых солей 120 мг/дм<sup>3</sup>, массовой доли воды 0,40 % (группа 2), при отсутствии сероводорода (вид 1) обозначают «2.2.2.1 ГОСТ Р 51858—2002».

2. Нефть (при поставке на экспорт) массовой доли серы 1,15 % (класс 2), плотностью при 15 °С 860,0 кг/м<sup>3</sup>, объемной доли фракций до 200 °С — 26 %, до 300 °С — 46 %, до 350° — 55 %, массовой доли парафина 4,1 % (тип 2э), концентрации хлористых солей 90 мг/дм<sup>3</sup>, массовой доли воды 0,40 % (группа 1), при отсутствии сероводорода (вид 1) обозначают «2.2э.1.1 ГОСТ Р 51858—2002».

## Литература

---

---

1. Аналитическая химия. Проблема и подходы: т. 2 / под ред. Р. Кельнера и др. М.: Мир: АСТ, 2004.
2. Богомолов А. И., Гайле А. А., Громова В. В. и др. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов. СПб.: Химия, 1995.
3. Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985.
4. Бранд Дж., Эгминтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967.
5. Веденеев В. И., Гурвич Л. В., Кондратьев В. Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электрону. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Видергауз М. С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973.
7. Гордадзе Г. Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. М.: ИГ и РГИ, 2002.
8. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. Химмотология. М.: Химия, 1986.
9. Добрянский А. Ф. Химия нефти. Гостоптехиздат, 1961.
10. Жермен Дж. Гетерогенный катализ. М.: Иностран. лит., 1961.
11. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972.
12. Заикин В. Г., Варламов А. В., Микая А. И. и др. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001.
13. Инструментальные методы исследования нефти. Новосибирск: Наука, 1987.
14. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. М.: ГХИ, 1960.
15. Иоффе Б. В., Костилов Р. Р., Разин В. В. Физические методы определения строения органических соединений. М.: Высш. шк., 1984.

16. *Исагулянец В. И., Егорова Г. М.* Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. М.: Химия, 1965.
17. *Калечиц И. В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, 1970.
18. *Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И.* Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1982.
19. *Kenneth E. Peters, I. Michael Moldowan.* The Bio marker Guide. New Jersey, 1993.
20. *Казицина Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение инфракрасной, ультрафиолетовой и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высш. шк., 1971.
21. *Корзун Н. В., Магарил Р. З.* Химия нефти: учеб. пособие. Тюмень: Тюм. ГН ГУ, 2004.
22. *Леви Г., Нельсон Г.* Руководство к ядерному магнитному резонансу углерода для химиков-органиков. М.: Мир, 1975.
23. *Магарил Р. З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти: учеб. пособие. Л.: Химия, 1985.
24. *Наметкин С. С.* Химия нефти. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
25. *Нефедов Б. К., Радченко Е. Д., Алиев Р. Р.* Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992.
26. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974.
27. *Петров Ал. А.* Химия нафтенов. М.: Наука, 1971.
28. *Петров Ал. А.* Химия алканов. М.: Наука, 1974.
29. *Петров Ал. А.* Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
30. *Поконова Ю. В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. М.: Изд-во ЛГУ, 1980.
31. *Поконова Ю. В., Гайле А. А., Спиркин В. Г. и др.* Химия нефти. Л.: Химия, 1984.
32. *Полякова А. А.* Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия, 1983.
33. *Рябов В. Д.* Термические и каталитические превращения углеводородов и других соединений нефти: учеб. пособие. М.: МИНХ и ГП, 1982.
34. *Рябов В. Д.* Физико-химические методы исследования углеводородов и других компонентов нефти: учеб. пособие М.: ГАНГ, 1996.

35. *Рябов В. Д.* Химический состав, свойства и анализ углеводородов и других компонентов нефти и газа: учеб. пособие. М.: ГАНГ, 1997.
36. *Сафиева Р. З.* Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998.
37. *Сергеенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев В. И.* Высокмолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979.
38. *Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.
39. *Суханов В. П.* Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия, 1979
40. *Сюняев Р. З., Сафиева Р. З.* Коллоидные структуры асфальтенов. М.: Нефть и газ, 1994.
41. *Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З.* Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990.
42. *Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973.
43. *Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Новосибирск: Наука, 1995.
44. *Юинг Г. В.* Инструментальные методы химического анализа. М.: Госатомиздат, 1963.



# Оглавление

---

---

Предисловие .....	3
Вводная часть .....	7
<b>Глава I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТИ И ГАЗА .....</b>	<b>17</b>
§ 1. Физико-химические методы разделения компонентов нефти и газа .....	17
1.1. Разделение углеводородных смесей методами перегонки, экстракции, кристаллизации, термической диффузии .....	20
1.2. Хроматографические методы разделения и анализа углеводородных смесей .....	25
1.2.1. Жидкостно-адсорбционная хроматография .....	30
1.2.2. Газовая хроматография .....	34
1.2.3. Аналитические задачи в химии нефти, решаемые с помощью газовой хроматографии .....	45
§ 2. Физико-химические методы идентификации и количественного определения углеводородов и других компонентов нефти и газа .....	47
2.1. Физико-химические константы углеводородов нефти и их роль в идентификации компонентов и анализе углеводородных смесей .....	47

2.2. Спектральные методы идентификации углеводородов и других компонентов нефти и газа	55
2.2.1. Молекулярная спектроскопия	55
2.2.2. Масс-спектрометрия	64
2.2.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)	70
2.2.4. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)	81
2.2.5. Атомно-абсорбционная спектроскопия	84
2.2.6. Нейтронно-активационный анализ (НАА)	85
<b>Глава II. УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ</b>	<b>87</b>
§ 1. Алканы	87
1.1. Содержание в нефтях	87
1.2. Физические свойства алканов	90
1.3. Химические свойства алканов	93
1.4. Газообразные алканы	97
1.5. Жидкие алканы нефтей	102
1.6. Твердые алканы нефтей	107
1.7. Анализ алканов нефтяных фракций	108
§ 2. Циклоалканы (нафтены) нефтей	113
2.1. Номенклатура и изомерия циклоалканов	113
2.2. Циклоалканы, найденные в нефтях	115
2.3. Физические свойства нафтендов	121
2.4. Химические свойства нафтендов	123
2.5. Анализ нафтендов	126

§ 3. Ароматические углеводороды нефти (арены) и углеводороды смешанного строения . . . . .	132
3.1. Физические свойства ароматических углеводородов . . . . .	133
3.2. Химические свойства ароматических углеводородов . . . . .	134
3.3. Анализ ароматических углеводородов . . . . .	139
3.4. Углеводороды смешанного строения . . . . .	143
§ 4. Ненасыщенные углеводороды нефти и продуктов ее переработки . . . . .	144
4.1. Алкены (олефины) . . . . .	145
4.1.1. Химические свойства алкенов . . . . .	147
4.1.2. Количественное определение, выделение и идентификация алкенов . . . . .	151
4.2. Диолефины (диены) . . . . .	151
§ 5. Определение состава нефтяных фракций и нефтяных продуктов . . . . .	153
5.1. Определение группового состава и детализированного группового состава бензиновых фракций . . . . .	154
5.2. Определение детализированного группового состава керосино-газойлевых фракций . . . . .	160
5.3. Определение структурно-группового состава масляных фракций . . . . .	162
<b>Глава III. ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА НЕФТИ . . . . .</b>	<b>172</b>
§ 1. Кислородные соединения нефти . . . . .	172
§ 2. Сернистые соединения . . . . .	176
§ 3. Азотистые соединения . . . . .	184

§ 4. Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) . . . . .	188
§ 5. Минеральные компоненты нефти . . . . .	191
<b>Глава IV. ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДРУГИХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И ГАЗА . . . . .</b>	<b>194</b>
§ 1. Некоторые аспекты физической химии углеводородов . . . . .	194
1.1. Основные характеристики связей в молекулах углеводородов. Типы разрыва связей . . . . .	194
1.2. Термическая стабильность углеводородов . . . . .	201
§ 2. Химизм и механизм термических превращений углеводородов и других компонентов нефти и газа . . . . .	203
2.1. Термические превращения углеводородов . . . . .	204
2.2. Термические превращения высокомолекулярных компонентов нефти в жидкой фазе . . . . .	222
§ 3. Химизм и механизм каталитических превращений углеводородов и других компонентов нефти и газа . . . . .	225
3.1. Каталитический крекинг . . . . .	227
3.2. Превращения углеводородов и других компонентов нефти и газа в гидрогенизационных процессах переработки . . . . .	249
3.2.1. Гидрокрекинг . . . . .	251
3.2.2. Гидроочистка . . . . .	262
3.2.3. Каталитический риформинг . . . . .	270
3.3. Превращения углеводородов в реакциях полимеризации, алкилирования и изомеризации (синтез высокооктановых компонентов топлив) . . . . .	282
3.3.1. Ступенчатая полимеризация олефинов . . . . .	286

3.3.2. Алкилирование изоалканов алкенами . . . . .	288
3.3.3. Изомеризация алканов . . . . .	292
<b>Глава V. ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ И ЕЕ КОМПОНЕНТОВ. ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕФТЕЙ В ПРИРОДЕ . . . . .</b>	<b>297</b>
5.1. Гипотезы минерального происхождения нефти Д. И. Менделеева и других ученых . . . . .	297
5.2. Гипотеза органического происхождения нефти из органического вещества, рассеянного в осадочных породах . . . . .	299
5.3. Превращение нефти в земной коре . . . . .	308
5.4. Превращение нефти в окружающей среде. Экологические аспекты . . . . .	309
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>318</b>
<b>Приложение . . . . .</b>	<b>319</b>
<b>Литература . . . . .</b>	<b>327</b>



**Рябов Владимир Дмитриевич**

## **Химия нефти и газа**

Учебное пособие

Редактор *Н. В. Шелемина*

Корректор *Н. Н. Морозова*

Компьютерная верстка *И. В. Кондратьевой*

Оформление серии *К. В. Пономарева*

Подписано в печать 18.11.2008. Формат 60 × 90/16.

Печать офсетная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 21,0. Уч.-изд. л. 21,7.

Бумага офсетная. Тираж 2000 экз. Заказ № 1312.

ЛР № 071629 от 20.04.98

Издательский Дом «ФОРУМ»

101000, Москва — Центр, Колпачный пер., д. 9а

Тел./факс: (495) 625-39-27

E-mail: forum-books@mail.ru

***По вопросам приобретения книг обращайтесь:***

*Отдел продаж «ИНФРА-М»*

127282, Москва, ул. Полярная, д. 31в

Тел.: (495) 363-42-60

Факс: (495) 363-92-12

E-mail: books@infra-m.ru

*Центр комплектования библиотек*

119019, Москва, ул. Моховая, д. 16

(Российская государственная библиотека, кор. К)

Тел.: (495) 202-93-15

*Магазин «Библиосфера» (розничная продажа)*

109147, Москва, ул. Марксистская, д. 9

Тел.: (495) 670-52-18, (495) 670-52-19

Отпечатано с готовых диапозитивов в ОАО ордена «Знак Почета»  
«Смоленская областная типография им. В. И. Смирнова».  
214000, г. Смоленск, проспект им. Ю. Гагарина, 2.