

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання самостійних робіт
із навчальної дисципліни

«ХІМІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ»

*(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
денної форми навчання зі спеціальності
185 – Нафтогазова інженерія та технології)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2024

Методичні рекомендації до виконання самостійних робіт із навчальної дисципліни «Хімія нафти та газу» (для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної форми навчання зі спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. С. В. Нестеренко. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 74 с.

Укладач канд. техн. наук, доц. С. В. Нестеренко

Рецензент

О. В. Ромашко, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій,
протокол № 3 від 24.09.2020*

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
Тема 1 Походження нафти.....	6
Контрольні запитання.....	9
Тема 2 Елементний склад нафти і газу.....	10
Контрольні запитання.....	11
Тема 3 Груповий склад нафти.....	12
Тема 4 Фракційний склад нафти.....	13
Контрольні запитання.....	14
Тема 5 Вуглеводні у складі нафти і газу	15
Контрольні запитання	26
Тема 6 Нафтени (Циклоалкани).....	27
Контрольні запитання	31
Тема 7 Ароматичні вуглеводні (Арени).....	32
Контрольні запитання	35
Тема 8 Гетероатомні сполуки нафти.....	36
Контрольні запитання.....	48
Тема 9 Смолисто-асфальтенові речовини.....	50
Контрольні запитання.....	54
Тема 10 Класифікація нафти.....	55
Контрольні запитання.....	66
Список джерел.....	69
Термінологічний словник.....	70
Додаток А.....	73

ВСТУП

Паливно-енергетичний комплекс (далі – ПЕК) в Україні представлений підприємствами вугледобувної, паливної та нафтопереробної промисловості, електроенергетики. ПЕК України зорієнтований на вугілля, нафту, газ і ядерне паливо. Україна володіє потужною енергетичною системою, що складається з теплоелектростанцій та теплоелектроцентралей, мережею атомних станцій та гідроелектростанцій.

Паливно-енергетичний комплекс – це серйозна структура будь-якої держави. Електроенергія, моторні палива, сировина для нафтохімічної та хімічної промисловості, без яких важко уявити життя сучасної людини, не беруться з нічого.

Людина вибір зупинила на газі та нафті, яку як запальну суміш застосовували у Візантії, як зв'язувальний гідроізоляційний матеріал – під час будівництва доріг у Стародавньому Єгипті. До XIX століття навчилися за допомогою гасу освітлювати будинки та вулиці, з XIX століття нафтопродукти стали моторним паливом. Каучук, полімери, синтетичне волокно, мийні засоби, добрива, лаки, фарби, ліки навчилися одержувати пізніше.

Найбільш значущою частиною ПЕК у XX столітті й досі є нафтогазовий комплекс. Пояснення цьому: відносно невисока вартість видобутку порівняно з іншими енергоносіями, нескладно видобувається, транспортується. Асортимент продуктів різного призначення, що одержуються з нафти, достатньо широкий, нафтопереробка – практично безвідходне виробництво.

Нафтогазовий комплекс є найбільш економічно значущою складовою ПЕК. Нові технології відкривають доступ до величезних запасів вуглеводнів, які раніше вважалися невилученими. Нафтопереробна промисловість – галузь важкої промисловості, підприємства якої з сирової нафти виробляють різні нафтопродукти. Основна продукція нафтопереробної промисловості: паливо для карбюраторних (авіаційні та автомобільні бензини), реактивних (авіаційний гас), дизельних (дизельне паливо) двигунів, котельне паливо (мазути), моторні оливи, спеціальні, різного призначення бітуми, парафіни, кокс для електродної промисловості, мастила тощо, усього – понад 300 найменувань. На базі нафтової сировини виготовляють велику кількість хімічної та нафтохімічної продукції. Продукцію нафтопереробної промисловості застосовують у різних галузях народного господарства країни.

Дисципліна вивчає хімію нафти і газу, значущість яких у всьому світі безперечна, але варто уточнити, що список природних енергоносіїв – корисних копалин – значно більший.

З наведених цифр (табл. 1) теплота згоряння нафти має найвище значення тож начебто нафта першою повинна використовуватися як котельне паливо, але є факт, зазначений ще Д. І. Менделєєвим «Топити нафтою – це топити асигнаціями», тобто спалювати гроші. Факельне спалювання на промислах вуглеводневої сировини наявне за технологічною потребою, це стосується супутнього нафтового газу (СНГ).

Таблиця 1 – Теплота згоряння природних енергоносіїв

Енергоносіїв	Теплота згоряння, МДж/кг
Вугілля:	
– газове;	33,28
– коксівне;	35,38
– пісне;	34,33
– антрацит;	35,89
– буре	22,6–31,0
Горючі сланці	14,6–16,7
Нафта	43,7–46,2
Газ природний	32,7 МДж/м ³

Для порівняння за теплою згоряння різних енергоносіїв (наприклад, газ та вугілля) було введено поняття «умовне паливо» – теплота згоряння 1 кг або 1 м³ палива, прийнята тотожною 29,3 МДж або 7 000 ккал. Раніше вже зазначалося про широке використання нафти як сировини для отримання дуже великої кількості нафтопродуктів. У чому причина використання саме нафти, природного газу для різних технологій як сировини, якщо з матеріалу таблиці 1.1 видно, що вміст нафти та газу в надрах не такий уже й великий, є енергоносії, яких у надрах значно більше. Щоб дати цьому пояснення, ми маємо розглянути питання походження нафти.

ТЕМА 1 ПОХОЖДЕННЯ НАФТИ

Існує дві основні гіпотези:

1. Органічна.

Пояснити походження нафти свого часу намагалися великі вчені, кожен по-своєму.

М. В. Ломоносов перший зробив припущення про зв'язок між горючими корисними копалинами та запропонував розглянути утворення нафти (1757 р.) під впливом підвищеної температури на біогенну органічну речовину осадових порід, у результаті чого, як він вважав, і виникли асфальти, нафти та «кам'яні олії». Підтвердження цього дістали наприкінці ХІХ – на початку ХХ століть під час проведення експериментальних хімічних та геологічних досліджень.

Щодо вихідного матеріалу, з якого утворилася нафта, було кілька припущень. Хтось думав, що нафта виникла із жирів (риба, планктон), інші за основу брали білки, хтось вбачав основу у вуглеводах.

К. О. Енґлер (1890 р.), провівши перегонку жиру ворвані, отримав темно-коричневого кольору олію, горючі гази та воду. У легкій фракції одержаних олій містилися вуглеводні від C_5 до C_9 , у фракції $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ – парафіни, нафтени, олефіни та ароматичні вуглеводні. Виникла гіпотеза утворення нафти із жирів тваринного походження.

М. Д. Зелінський у 1919 р., здійснюючи перегонку сапропелю – озерного мулу, що складався з рослинних залишків планктонних водоростей з високим вмістом ліпідів, отримав кокс, смолу та газ. Газ складався з CH_4 , CO_2 , H_2 та H_2S . Смола містила бензин, гас і важкі смолисті речовини. У бензині було виявлено алкани, нафтени та ацени; у гасі переважали циклічні поліметиленові вуглеводні. Отримана суміш була подібна до природної нафти, важкі фракції мали оптичну активність.

Підтвердження гіпотези М. В. Ломоносова щодо органічного походження нафти наприкінці ХІХ – на початку ХХ століття продовжили А. Д. Архангельський, який звертав увагу на перетворення органічних речовин у глинистих породах, та І. М. Губкін, який вважав, що джерелом нафти може бути органічна композиція – змішаний тваринно-рослинний матеріал. І. М. Губкін продовжив цю гіпотезу, зазначивши, що всі вуглецеві копалини – нафта, газ, вугілля, сланці – утворені з відмерлих решток колись живих організмів, що мешкали у воді та на дні водойм:

- а) рослинних: водорості, планктон;
- б) тваринних: бактерії, ракоподібні тощо.

Весь цей матеріал у природних умовах виявлявся захороненим в осадах, розкладався, утворюючи сапрпель, який під впливом термобаричних (температура і тиск) умов глибин залягання утворюваного пласта через сотні тисяч років термokatалітично перетворювався на нафту.

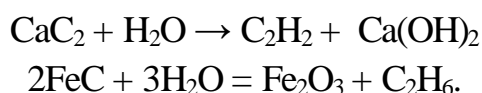
Відоме твердження В. І. Вернадського про біогенне походження нафти. На беззастережний доказ цього вчений наводить виявлені у складі нафти азотисті сполуки, пов'язані лише з живою речовиною, тотожні природному органічному світу.

Т. Л. Гінзбург-Карагічева виявила наявність у нафтах мікроорганізмів, які, живучи в ній і живлячись нею, змінюють у такий спосіб хімічний склад нафти, перетворюючи органічні речовини одного класу на інший, розкладаючи їх із виділенням водню, під впливом якого органічний матеріал перетворюється на нафту.

М. Д. Зелінський звернув увагу на вплив радіоактивних елементів у процесі нафтоутворення, припустивши, що нафтоутворення – це класичний термokatалітичний процес, та експериментально довів це припущення. Роль каталізатора у природі відіграють глини, глинисті вапняки та інші породи, що містять глинисті мінерали. Сучасну органічну теорію походження нафти доповнено тим, що вихідним матеріалом розглядають не лише сапрпель, а й органічні залишки наземних рослин (гумусу). На підтвердження цієї гіпотези було проведено багато експериментальних робіт.

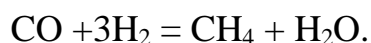
2. Неорганічна.

Майже 10 років Д. І. Менделєєв схилився до органічного походження нафти, а в 1877 році запропонував гіпотезу мінерального походження нафти (карбідна), згідно з якою вуглеводні утворюються внаслідок взаємодії карбідів металів глибинних порід з водою, що проникає з поверхні по тріщинах:



Утворювані газоподібні вуглеводні піднімаються вгору, у частину земної кори з нижчою температурою, конденсуються і накопичуються в пористих осадових породах. Припущення Д. І. Менделєєва підтвердилося. Карбіди заліза, титану, хрому, кремнію знайдено в глибинних породах, але їх небагато. Тому, як отримати великий обсяг нафти, пояснити було важко. За цією гіпотезою також складно пояснити, чому з однієї сировини виходять нафти дуже різного складу, навіть в одній географічній точці.

Гіпотезу мінерального походження нафти підтримав М. О. Кудрявцев, який припускав, що нафта синтезується із суміші оксиду вуглецю та водню:



Були й оригінальні версії. Наприкінці XIX століття В. Д. Соколов висунув гіпотезу космічного походження нафти, згідно з якою синтез вуглеводнів походить з простих речовин тільки на першій космічній стадії появи Землі.

В основі цієї гіпотези були вуглець і водень у хвостах комет та вуглеводні в метеоритах. Цей факт підтвердився, незрозумілим є лише їхнє походження. Передбачається, що наявність органічних речовин у метеоритах мінеральної нафти в глибинах Землі жодним чином не стосується.

Сповільнений процес утворення горючих копалин, не завжди сприятливі умови для формування нафти і газу у підсумку дають такі дані щодо наявності горючих копалин у земній корі (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Вміст у надрах горючих копалин

Носії	Вміст у надрах, % мас.
Газ природний	0,1
Нафта	0,7
Торф	3,4
Вугілля, сланець	95,8

Важливим доказом органічного походження нафти було відкриття у її складі біомолекул або біомаркерів, властивих живій речовині:

1. Холестерин – оптично активна речовина, наявна в нафті, що перейшла до її складу з живого організму.

2. Порфірини, побудовані з 4 кілець піролу, що утворюють через атом азоту комплексні сполуки з металами. Якщо всередині порфіну є атом металу заліза – входять до складу геміну (барвник речовини крові). У складі порфіринів можуть бути нікель, кобальт, цинк, ванадій, магній – їх утворення з хлорофілу рослин та його аналогів є безперечним.

3. Ізопреноїди – ізоалкани, до молекул яких входить повторювана вуглеводнева ланка (вуглецевий скелет відповідає структурі ізопрену).

Наявність біомаркерів свідчить про можливість походження нафти з органічного матеріалу, а це: білки, жири, вуглеводи.

Якщо звернути увагу на загальні формули вихідного матеріалу при утворенні нафти, то можна визначитися з основними хімічними елементами таблиці Д. І. Менделєєва, що входять до складу нафти та газу, а також розглянути складний склад нафти та зобразити його у вигляді: елементного, групового, фракційного складів.

Контрольні запитання

1. Як називається теорія походження нафти, запропонована Д. І. Менделєєвим?
2. Яке призначення глини у процесі утворення нафти?
3. У чому полягає сутність сапропеліто-гумусової теорії походження нафти?
4. Від чого залежить процес перетворення рослин і живих організмів у нафту?
5. Порівняйте сировину для утворення нафти за біогенною та абіогенною теорією.
6. Наведіть приклади незвичайних гіпотез походження нафти.
7. Яке призначення сапропелю у теорії походження нафти?
8. Перерахуйте варіанти сировини, з якої може утворитися нафта.
9. Чим викликана необхідність каталізатора у процесі нафтоутворення?
10. Наведіть приклад сировини для утворення нафти, у якій наявні метали.
11. Виділіть хімічні елементи, які входять до складу сировини під час утворення нафти.
12. Як мікроорганізми сприяють утворенню органічних сполук?
13. Дайте визначення поняття «біомаркер».

ТЕМА 2 ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД НАФТИ І ГАЗУ

Елементний склад нафти та природних газів достатньо простий. У будові беруть участь переважно біогенні елементи – основні у структурі будь-якої речовини органічного походження. Нафта за своїм елементним складом близька до інших горючих копалин, органічне походження яких не викликає сумнівів.

Цифрові дані позначено тільки для хімічних елементів С і Н – це основа (композиції, які будуть складатися з цих елементів, називатимуться вуглеводнями), хоча фактично майже всі елементи таблиці Д. І. Менделєєва наявні, особливо, у нафті. З наведеного матеріалу (табл. 2.1) видно, що вміст вуглецю в горючих корисних копалинах майже однаковий, тим часом як вміст водню, здатного сполучатися з вуглецем, значно відрізняється. Елементний склад нафт характеризується великою часткою водню – від 12 % до 14 %. Ця особливість і зумовлює рідкий стан нафти, газоконденсатів.

Таблиця 2.1 – Карбоно-водневий склад горючих копалин

Горючі корисні копалини	Вміст, % мас.	
	С	Н
Вугілля:		
– антрацит;	95	2,5
– коксове;	90	4,8
– буре	85	5,0
Сланці	82	6,0
Нафта	82–87	12–14
Газ природний	75	25

Вміст елементів, що входять до складу нафти з різних родовищ, достатньо сталий і змінюється лише у вузьких межах: 84–87 %, 12–14 % Н і залишок – О, N, S.

Вміст азоту в нафтах коливається від 0,001 % до 0,3 %, а кисню від 0,1 % до 1 %. Вміст сірки у багатьох нафтах може бути невеликим (0,1–1 %). Проте нині у видобутку зростає частка нафти з 1–3 % S і навіть > 3 %.

Вміст сірки у нафті є настільки важливою властивістю, що цей показник використовується для поділу нафт на класи:

- (I клас) – малосірчиста нафта (містить < 0,6 % S);
- (II клас) – сірчиста нафта (0,61–1,8 % S);
- (III клас) – нафта високосірчиста (1,8–3,5 % S);

– (III клас) – нафта особливо високосірчиста $>3,5\% \text{ S}$.

У нафті, крім п'яти основних хімічних елементів, у дуже малих кількостях є й інші елементи, переважно метали: ванадій, хром, нікель, залізо, кобальт, магній, титан, натрій, кальцій, германій, а також фосфор і кремній (табл. 2.2). Під час визначення елементного складу нафти ці елементи концентруються у залишку, що має назву золи.

Таблиця 2.2 – Вміст металів у нафті

Елемент	Межі значень, мг/кг		Елемент	Межі значень, мг/кг	
	<i>min</i>	<i>max</i>		<i>min</i>	<i>max</i>
1	2	3	4	5	6
Ванадій (V)	0,01	1200	Магній (Mg)	0,001	10
Нікель (Ni)	0,01	150	Алюміній (Al)	0,01	8
Ферум (Fe)	0,4	60	Титан (Ti)	0,000 1	5
Натрій (Na)	0,1	38	Цинк (Zn)	0,001	4
Ртуть (Hg)	0,01	29	Хром (Cr)	0,000 1	3
Кобальт (Co)	0,000 1	13	Олово (Sn)	–	2
Мідь (Cu)	0,01	12	Плюмбум (Pb)	–	2
Кальцій (Ca)	0,001	10			

Контрольні запитання

1. Від чого залежить елементний склад нафти і газу?
2. Які хімічні елементи входять до складу нафти?
3. Назвіть принципову відмінність в елементному складі нафти і газу.
4. Які хімічні елементи входять до складу газу?
5. Перерахуйте хімічні елементи у складі супутнього нафтового газу.
6. Поясніть, у чому різниця між елементними складами природного та супутнього нафтового газу.
7. Порівняйте елементний склад нафти та природного газу.
8. Складіть перелік хімічних елементів «ідеального» (для транспорту, переробки) газу.
9. Наведіть приклад «проблемних» елементів у складі нафти.
10. Наведіть приклад «проблемних» елементів у складі газу.
11. Чим викликана необхідність гідроочищення нафти?
12. Навіщо на промислі на УКПГ проводять нейтралізацію газу?
13. Як пояснити високий вміст в елементному складі нафти та газу вуглецю і водню?

ТЕМА 3 ГРУПОВИЙ СКЛАД НАФТИ

Відносно невеликий список елементів з таблиці Д. І. Менделєєва (принаймні не всі) наявні у складі нафти, але навіть 5 основних елементів дають таку різноманітність композицій, роблять нафту такою складною багатоконпонентною системою, що виникла потреба запровадити певну класифікацію: розділили всі сполуки вуглецю і водню, тобто вуглеводні на класи та окремо розглянули сірко-, кисне- та азотовмісні сполуки, гетеросполуки (гетеросторонній, сторонній стосовно до С та Н).

Сукупний хімічний склад нафти залежить від багатьох чинників:

1. Елементного складу вихідного матеріалу.

2. Віку нафти (визначається за віком осадових порід, з якої добуто нафту).

Загальна тривалість осаду накопичення ~520 млн років:

– кайнозою до 67 млн років;

– мезозою до 230 млн років;

– палеозою 570 млн років.

3. Властивостей речовин, з якими контактує нафта (підземні води, гази, осадова чи гірська порода).

4. Тиску та температури в пласті. Температура зростає на 1° на 30 м (геотермічний градієнт – це величина не стала і залежить від кліматичного району, складу порід, наявності висхідних гарячих вод). Для нафтових родовищ градієнт коливається в межах 10–30 м.

5. Можлива наявність також інших факторів, що так чи інакше впливають на хімічний склад нафт.

Знання групового складу нафти дає змогу зробити висновок про походження нафти і, що дуже важливо, для пропозиції щодо варіанта її високоефективної переробки.

Традиційно перелік сполук групового складу нафти наводиться у такому порядку:

I. Вуглеводні:

1. Алкани (парафінові вуглеводні).

2. Циклоалкани (нафтеніві вуглеводні).

3. Арени (ароматичні вуглеводні).

II. Гетероатомні сполуки:

1. Сполуки, що містять сірку.
2. Сполуки, що містять азот.
3. Сполуки, що містять кисень.

III. Смолисто-асфальтенові речовини (далі – САР):

1. Смоли.
2. Асфальтени.
3. Карбени.
4. Карбоїди.

ТЕМА 4 ФРАКЦІЙНИЙ СКЛАД НАФТИ

Через складність складу поділити нафту на індивідуальні вуглеводні не вдається, та й немає потреби. Зазвичай поділяють те що, що надалі можна використовувати за призначенням. Розділяти нафту, до складу якої входить дуже велика кількість індивідуальних вуглеводнів, навчилися і велика заслуга в цьому належить російському інженеру В. Г. Шухову. Розділення проводять, одержуючи не індивідуальні вуглеводні, а групи або фракції (дистиляти), що складаються з індивідуальних вуглеводнів зі схожими властивостями та однаковим призначенням або застосуванням.

Термін «дистиляція» означає «розділення по краплях» або «стікання по краплях». Найпростіший приклад використання цієї технології людиною – це отримання дистильованої (очищеної, прісної) води із забрудненої чи морської. Цей процес належить до фізичних методів поділу, заснований на випаровуванні рідини та конденсації парів, збагачених легколетким компонентом, який може проходити безперервно та періодично. Під час дистиляції відбувається постійна зміна складу рідкої та парової фаз та температури відбору. Цим методом можна розділити рідини, якщо їхні температури кипіння відрізняються не менше ніж на 50 °С. Під час перегонки нафтові фракції відокремлюються за температури кипіння, що постійно зростає, оскільки до складу входить багато вуглеводнів, кожен з яких має свою температуру кипіння, першим закипає вуглеводень з меншою кількістю вуглецевих атомів, відповідно з низькою температурою кипіння, наступний – з вищою, і так далі, тобто кожна нафтова фракція википає не за якогось одного значення температури, а в температурному діапазоні від температури початку кипіння (далі – п. к.) і до кінця кипіння (к. к.).

На промислових установках за атмосферного тиску зазвичай виділяють фракції:

- п. к. – 180 °С – бензинову;
- 180–240 °С – гасову;
- 240–350 °С – газойлеву;
- більше 350 °С – мазут.

Технологія переробки нафти за атмосферного тиску – технологія АТ, що дає змогу отримати нафтопродукти. Асортимент їх невеликий, класифікаційна ознака нафтопродуктів – колір.

Фракції, що відбираються до 350 °С, називаються світлими. З них одержують різні види моторного палива. Температурні межі відбору фракцій можуть відрізнятися від зазначених залежно від якості та асортименту отримуваних палив.

Наступний етап розвитку нафтопереробної промисловості – це розширення асортименту одержуваних нафтопродуктів та спроба розділити на фракції мазут. Залишок вище 350 °С – мазут розганяється у вакуумі, технологія називається атмосферно-вакуумна (далі – АВТ).

Спочатку за атмосферного тиску виділяються світлі фракції, потім з температурою 350 °С створюють вакуум, за якого відбирають оливні фракції:

- 350–420 °С – легка оливна фракція (трансформаторний дистилят);
- 420–490 °С – середня оливна фракція (машинний дистилят);
- 450–500 °С – важка оливна фракція (циліндровий дистилят).

Вище 500 °С (іноді 550 °С) залишається найважчий залишок перегонки – бітум, гудрон.

Нафти різних родовищ значно відрізняються за фракційним складом і, отже, за потенційним вмістом дистилятів: моторних палив та нафтових олив. Більшість нафт містить не більше 30 % бензинових фракцій і 40–65 % гасово-газойлевих фракцій. Відомі родовища легких нафт із високим вмістом світлих фракцій. Зокрема, Самотлорська нафта містить 58 % світлих, а газоконденсати більшості родовищ майже повністю (на 85–90 %) складаються зі світлих. Трапляються і дуже важкі нафти, які складаються переважно з висококиплячих фракцій.

Контрольні запитання

1. Що таке нафтова фракція?
2. Який метод використовується під час розділення нафти на фракції?

3. З використанням якого фізичного показника здійснюють розділення нафти на фракції?
4. Які промислові технології використовуються для розділення нафти на фракції?
5. Які технології первинної переробки нафти ви знаєте?
6. Перерахуйте всі нафтові фракції, які можна отримати з нафти за всіма технологіями її переробки.
7. Основні відмінності в технологіях АТ і АВТ.

ТЕМА 5 ВУГЛЕВОДНІ У СКЛАДІ НАФТИ І ГАЗУ

Алкани (парафінові вуглеводні)

Формула гомологічного ряду C_nH_{2n+2} . Починається цей клас з метану (CH_4), який міститься у нафтах у розчиненому стані і закінчується твердими парафінами з числом вуглецевих атомів 16 і вище. Загальний вміст алканів у нафтах становить 25–35 % мас., у деяких нафтах досягає 40–50 %; за їхньою кількістю нафти поділяють на:

- високо парафінисті (60 % і більше);
- парафінисті (25–50 %);
- малопарафінисті (до 1–2 %).

Алкани нерівномірно розподілені по фракціях, з підвищенням молекулярної маси фракцій нафти вміст у них алканів зменшується.

Попутні нафтові та природні газы практично повністю, а прямогінні бензини – найчастіше на 60–70 % складаються з алканів.

У олійних фракціях їхній вміст знижується до 5–20 % мас.

За будовою вуглецевого скелету алкани поділяють на алкани з прямим ланцюгом (нормальні) та розгалуженим (ізоалкани). Слабо розгалужені алкани з 1,2-метильними радикалами в головному ланцюзі трапляються в багатьох нафтах.

У нафті наявні й сильно розгалужені алкани, метильні групи яких регулярно розподілені в основному ланцюзі (ізопренани, які входять до складу хлорофілу), їх у нафті може бути до 5 %.

Для того щоб назви розумілись однаково незалежно від того, у якій країні розглядався склад, було запроваджено міжнародну систему – номенклатуру ІЮПАК.

У таблиці 5.1 наведено молекулярні формули алканів і навіть позначене в останній формулі значення числа вуглецевих атомів $n = 100$ не означає, що в складі нафти тільки сто парафінових вуглеводнів. Фактично їхня наявність у нафті значно більша. Пояснив різноманіття вуглеводнів А. М. Бутлеров у теорії будови хімічних речовин, запровадивши термін «ізомери». Ізомери – це вуглеводні з однаковою молекулярною формулою, але різною будовою, тобто за однією молекулярною формулою з урахуванням ізомерів фактично може бути велика кількість вуглеводнів (табл. 5.1).

Таблиця 5.1 – Формули і назви нормальних алканів

CH_4	метан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	ундекан	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	триаконтан
C_2H_6	етан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	додекан	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	тетраконтан
C_3H_8	пропан	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	тридекан	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	пентаконтан
C_4H_{10}	бутан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	тетрадекан	$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	гексаконтан
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	пентадекан	$\text{C}_{70}\text{H}_{142}$	гептаконтан
C_6H_{14}	гексан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	гексадекан	$\text{C}_{80}\text{H}_{162}$	октаконтан
C_7H_{16}	гептан	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	гептадекан	$\text{C}_{90}\text{H}_{182}$	нонаконтан
C_8H_{18}	октан	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	октадекан	$\text{C}_{100}\text{H}_{202}$	гектан
C_9H_{20}	нонан	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	нанодекан		
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	ейкозан		

Таблиця 5.2 – Формули и назви ізомерів складу C_6H_{14}

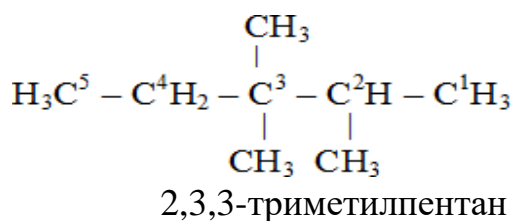
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	гексан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	2-метилпентан
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	3-метилпентан
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	2,3-диметилбутан
$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	2,2-диметилпропан

Кількість ізомерів парафінових вуглеводнів:

1. C₄H₁₀ – 2;
2. C₅H₁₂ – 3;
3. C₆H₁₄ – 5;
4. C₇H₁₆ – 9;
5. C₈H₁₈ – 18;
6. C₉H₂₀ – 35;
7. C₁₂H₂₆ – 355;
8. C₁₈H₃₈ – 60523.

Правила ІЮПАК щодо назви вуглеводнів:

- а) вибираємо найдовший ланцюг або цикл, даємо йому назву;
- б) нумеруємо ланцюг, починаючи з того боку, до якого ближче радикали (сума цифр, які показують положення радикалів, має бути мінімальною);
- в) даємо назву радикалам (таблиця 5.3), що не увійшли до основного ланцюга (циклу), цифрою показуючи положення кожного в ланцюгу (циклі). Суму однакових радикалів позначаємо відповідно: 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента і т. д., радикали перераховуємо в порядку збільшення складності.



Таблиця 5.3 – Назва основних радикалів

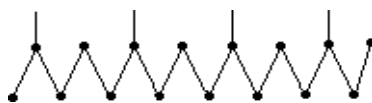
Формула вуглеводню	Структурна формула радикала (R)	Назва радикала
1	2	3
CH ₄	CH ₃ -	метил
CH ₃ -CH ₃	CH ₃ -CH ₂ -	етил
CH ₃ -CH ₂ - CH ₃	CH ₃ -CH ₂ - CH ₂ -	пропил
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH- CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	ізопропил
	CH ₃ -CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ -	бутил

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	вторинний бутил (вторбутил)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ізобутил

Із фракції 180–350 °С було виділено групу ізопреноїдних вуглеводнів, які є біомаркерами. Для цих вуглеводнів характерна наявність метильних замісників у положеннях 2, 6, 10, 14, тобто через три вуглецевих атоми; молекули ізопреноїдів складаються зі сполучених між собою вуглеводневих фрагментів, які мають таку само будову вуглецевого скелету, як і молекула ізопрену:



2, 6, 10, 14-тетраметил пентадекан (прістан)



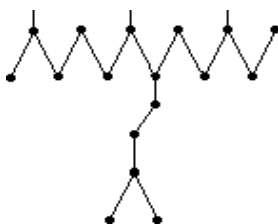
2, 6, 10, 14-тетраметил гексадекан (фітан)

У нафті було виявлено понад двадцять вуглеводнів цього типу з числом ізопреноїдних вуглеводнів є ненасичений спирт фітол



Фітол входить до складу хлорофілу рослин.

У нафтах було знайдено також так звані Т-подібні ізопренани:



2, 6, 10-триметил-7 – (3-метилбутил) – додекан

Для ізопренанів характерна оптична активність, оскільки в їхніх молекулах є асиметричні атоми вуглецю (у молекулі прістану – шостий та десятий атоми вуглецю основного ланцюга).

Кілька перших у ряду алканів: метан, етан, пропан, бутан, ізобутан – гази, C₅–C₁₅ – рідини, C₁₆₊ – тверді вуглеводні. Фізичні властивості нормальних алканів наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Фізичні властивості нормальних алканів

Вуглеводень	t _{пл} , °C	t _{кип} , °C	ρ ²⁰ , кг/м ³	n _D ²⁰
Метан	-182,6	-161,6	0,424	
Етан	-183,6	-88,6	0,546	
Пропан	-187,7	-42,3	0,585	1,2898
Бутан	-133,3	- 0,5	0,579	1,3543
Пентан	-129,7	36,08	626,2	1,3577
Гексан	-95,3	68,7	660,7	1,3750
Гептан	-90,6	98,4	683,7	1,3876
Октан	-56,8	125,6	702,8	1,3976
Нонан	-53,7	150,7	717,9	1,4056
Декан	-26,7	174,0	730,1	1,4120
Ундекан	-25,6	195,8	740,4	1,4190
Додекан	-9,65	216,2	748,9	1,4218

Зі збільшенням атомів вуглецю в молекулі нормальних алканів підвищуються чисельні значення фізичних констант: температури кипіння і плавлення, густина і показник заломлення.

Показники заломлення і густини у алканів нижчі, ніж у циклічних вуглеводнів (нафтенів і аренів) з тим само числом атомів вуглецю в молекулі.

Газоподібні парафінові вуглеводні входять до складу природних вуглеводневих газів, які залежно від умов їхнього розташування в природі поділяються на:

- 1) гази газоконденсатних родовищ;
- 2) супутні гази;
- 3) природний газ.

Природні гази добувають із суто газових родовищ. Вони складаються здебільшого з метану (93–99 %) з невеликою домішкою його гомологів, неуглеводних компонентів: сірководню, діоксид вуглецю, азоту і рідкісних газів (гелій He, аргон Ar тощо). Приблизний склад природного газу (для кількох

родовищ наведений в таблиці 5.5.

Природні гази належать до групи сухих газів. Сухими називаються гази, які містять менше $100\text{--}150 \text{ г/м}^3$ вуглеводнів C_3 і вище.

Таблиця 5.5 – Приблизний склад природного газу (для кількох родовищ)

Гази	Вміст, % об.
CH_4	94,7–98,3
C_2H_6	0,2–1,8
C_3H_8	0,1–0,6
C_4H_{10}	0–0,4
C_{5+}	0–0,5
H_2S	до 3,0 (інколи вище)
CO_2	0,1–7,0 (інколи вище)
N_2	1,4–4,0
Інертні гази (гелій, аргон)	0,02–3,0

Попутні гази в природі містяться в нафті в розчиненому стані і виділяються під час її видобутку внаслідок зниження тиску, складаються з метану у значних концентраціях і з його газоподібних гомологів $\text{C}_2\text{--C}_4$ і вище. Попутні гази дістали назву – «жирні» гази, вони є основою для виробництва газового бензину.

Як видно з таблиці 5.6, склад супутнього газу змінюється в широких межах. Це пов'язано з умовами розташування нафти в пласті. Що вище температура родовища, то більше в газі важких вуглеводнів; на початку видобутку, коли тиск у пласті великий, газ містить більше метану, з падінням тиску в газі підвищується вміст важких компонентів.

Газоконденсати утворюються в природі внаслідок зворотної (ретроградної) розчинності вуглеводнів нафти в стиснутому газі. За великих тисків зникає відмінність між рідкою і газовою фазою. Коли тиск падає під час виходу газоконденсату на поверхню в процесі видобутку, цей розчин розділяється на рідину (газоконденсат) та газ. Гази газоконденсатних родовищ належать до жирних, хоча містять менше важких вуглеводнів, ніж супутні гази.

Приблизний склад газів газоконденсатних родовищ (для кількох родовищ) наведено в таблиці 5.7. Склад газу Астраханського газоконденсатного родовищ наведено в таблиці 5.8.

Таблиця 5.6 – Приблизний склад супутнього газу (для кількох родовищ)

Гази	Вміст, % об.
CH ₄	40,0–85,0
C ₂ H ₆	4,0–21,0
C ₃ H ₈	3,0–20,5
C ₄ H ₁₀	1,0–8,8
C ₅₊	2,0–5,0
H ₂ S	0–2,8
CO ₂	0,1–4,0 (інколи вище)
N ₂	0,1–14,0

Таблиця 5.7 – Приблизний склад газів газоконденсатних родовищ (для кількох родовищ)

Гази	Вміст, % об.
CH ₄	88,0–98,0
C ₂ H ₆	0,35–4,0
C ₃ H ₈	0,6–2,9
C ₄ H ₁₀	0,3–1,7
C ₅₊	0,4–1,9
CO ₂	0–4,7
N ₂ + рідкісні гази	0,5–1,4

Таблиця 5.8 – Склад газу Астраханського газоконденсатного родовища

Гази	Вміст, % об.
CH ₄	47,5–54,15
C ₂ H ₆	1,92–5,54
C ₃ H ₈	0,93–1,68
C ₄ H ₁₀	0,44–0,93
C ₅₊	0,35–1,57
CO ₂	17,9–21,55
N ₂	1,98
H ₂ S	20,7–22,5

Із газів газоконденсатних родовищ так само, як із супутніх газів, отримують газовий бензин.

Склад і густина газів основних газових родовищ наведено в таблиці 5.9.

Температури кипіння нормальних алканів (C₁₀-C₃₀) наведено в таблиці 5.10. Розподіл парафінових вуглеводнів за фракціями нафти наведені в таблиці 5.11.

Таблиця 5.9 – Склад і густина газів основних газових родовищ

Родовище	Склад, %								ρ^{20} , кг/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ Вищі ⁺	N ₂	CO ₂	H ₂	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Уренгойське (верхня крейда)	98,4	0,1	–	–	–	1,2	0,3	–	0,728
Ямбурзьке	98,6	0,1	–	–	–	1,2	0,1	–	0,725
Заполярье	99,3	0,1	–	–	–	0,4	0,2	–	0,722
Ведмеже	97,3	1,0	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	–	0,735
Оренбурзьке	83,77	4,6	1,64	0,81	1,88	4,94	0,87	1,49	0,880
Шебелинське	92,07	3,26	0,59	0,18	0,6	1,3	2,0	–	0,796
Завардинське	89,54	3,8	0,94	0,42	0,38	1,87	–	3,05	0,806
Астраханське	90,48	2,07	0,99	1,75	0,61	3,45	0,65	–	0,823

Рідкі алкани (C₅-C₁₅) входять до складу бензинових, газових, дизельних фракцій, розподіляючись згідно з температурами кипіння.

Таблиця 5.10 – Температури кипіння нормальних алканів

Формула нормального алкану	$t_{\text{кип}}$, °C	Формула нормального алкану	$t_{\text{кип}}$, °C
C ₁₀ H ₂₂	174	C ₂₀ H ₄₂	343
C ₁₁ H ₂₄	196	C ₂₁ H ₄₄	355
C ₁₂ H ₂₆	216	C ₂₂ H ₄₆	367
C ₁₅ H ₃₂	268	C ₂₅ H ₅₂	400
C ₁₆ H ₃₄	280	C ₂₉ H ₆₀	418
C ₁₇ H ₃₆	303	C ₃₀ H ₆₂	446

Таблиця 5.11 – Розподіл парафінових вуглеводнів за фракціями нафти

Фракція, °С	Грозненська нафто- парафінова нафта, % на фракцію	Грозненська парафіниста нафта, % на фракцію
60–95	56	62
95–122	43	57
122–150	42	61
150–200	24	57
200–250	11	46
250–300	8	29
300–350	0	32
350–400	0	24
400–450	0	18
450–500	0	17
500–550	0	15

Основний показник, який характеризує процес згорання *бензину* в двигуні – октанове число (детонаційна стійкість). Високі октанові числа мають розгалужені парафінові вуглеводні, низькі – нормальної будови. Октанові числа алканів наведені в таблиці 5.12. Варто зазначити, що великі октанові числа мають газоподібні парафінові вуглеводні (C₁–C₄) і розгалужені алкани з положенням метильних груп 2.2.

Таблиця 5.12 – Октанові числа алканів

Вуглеводні	Октанове число за дослідним методом (ОЧДМ)	Октанове число за моторним методом (ОЧММ)
1	2	3
метан	107,5	110,0
етан	107,1	104,0
пропан	105,7	100,0
бутан	93,6	92,0
ізобутан	101,1	99,0
2-метилбутан	92,3	89,0
гексан	24,8	25,0
гептан	0	0
2-метилгексан	42,4	45,0
3-метилгексан	52,0	55,0

Продовження таблиці 5.12

1	2	3
3, 3-диметилпентан	80,8	84,0
2, 2, 3-триметилбутан	105,7	101,0
2, 2-диметилгексан	72,5	77,4
2, 2, 3-триметилпентан	104,5	102,0
2, 2, 4-триметилпентан	100,0	100,0
2, 2, 3, 3-тетраметилбутан	106,9	103,0

Процес згорання *дизельних палив* (далі – ДП) характеризується цетановим числом. Алкани нормальної будови мають найвищі цетанові числа (табл. 5.13), оскільки вони достатньо швидко окисляються до пероксидів, які легко розпадаються. Розгалуження ланцюга знижує цетанове число. Збільшення числа вуглеводневих атомів у нормальному ланцюгу приводить до збільшення цетанового числа.

Таблиця 5.13 – Цетанові числа алканів

Вуглеводень	Цетанове число
1	2
Додекан	72,0
3-етилдекан	46,5
4, 5-диетиллоктан	20,2
2, 2, 4, 6, 6-пентаметилгептан	8,8
2, 5-диметилундекан	58,0
5-бутилнонан	53,5
4-пропілдекан	39,5
2, 7-диметил-4, 5-диетиллоктан	39,5
Гексадекан (цетан)	100,0
7, 8-диметилтетрадекан	40,5
7-бутилтридекан	70,0
Октадекан	102,6
7, 8-диетилтетрадекан	67,5
9-метилгептадекан	66,0
8-пропілпентадекан	48,2
5, 6-дибутилдекан	29,8
9, 10-диметиллоктадекан	59,5
8-гексилпентадекан	83,0
2, 9-диметил-5, 6-диізоамілдекан	48,2
9-гептилгептадекан	87,5

Оскільки нормальні алкани, які входять до складу дизельних палив, мають високу температуру плавлення і підвищують температуру помутніння ДП, а також погіршують їхню фільтрованість, то в складі дизельних палив бажані слабозгалужені алкани.

Тверді алкани з числом вуглеців $C_{16}-C_{35}$ й молекулярною масою 250–500 – нафтові парафіни. Парафіни утворюють великі пластинки, і мають білий колір. Густина парафіна в твердому стані лежить у межах 0,865–0,940, у розплавленому і розчиненому – 0,777–0,790, тому парафіністі нафти мають низькі густини. З хімічного погляду парафіни інертні. Вміст парафіну в нафтах наведений в таблиці 5.14.

Більш високоплавкі алкани $C_{36}-C_{55}$ – церезини, відрізняються від парафінів дрібнокристалічною структурою, вищою молекулярною масою (500–700) і температурою плавлення (65–88 °С замість 45–54 °С у парафінів).

Церезини становлять суміш нормальних алканів з алканами ізобудови.

За технологічною класифікацією, нафти з умістом парафіну до 1,5 % відносять до малопарафіністих, 1,51–6,00 % – до парафіністих, понад 6 % – до високопарафіністих.

Таблиця 5.14 – Вміст парафіну в нафтах

Родовище, нафта	ρ^{20}	Вміст парафіну, %
1	2	3
Охотинська (Сахалін)	0,929	0,03
Доссорська	0,860	0,31
Грозненська безпарафініста	0,862	0,5
Сураханська масляна	0,879	0,9
Оха (Сахалін)	0,867	1,1
Ішимбай	0,867	1,4
Рамани, парафініста	0,860	1,5
Ухта	0,866	2,1
Грозненська слабопарафініста	0,835	2,3
Туймазинська	0,852	3,3
Сураханська відбірна	0,853	4,0
Грозненська парафініста	0,843	9,0
Озек-Суатська	0,822	20,0

Співвідношення парафінів і церезинів у нафті залежить від її типу: церезинів більше в нафтових нафтах, парафінів – у парафіністих (загальна закономірність).

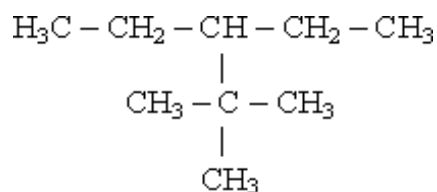
Контрольні запитання

1. Напишіть структурні формули:

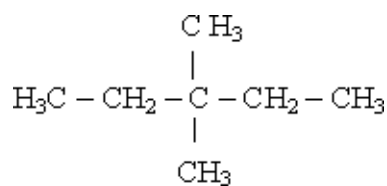
- а) 2, 8 – диметилнонан;
- б) 2, 2, 3, 5-тетраметил-4-ізопропілдекан;
- в) 2, 3-диметилбутан;
- г) 2, 2, 4 – диметилгептан;
- д) 2, 2-диметилпропан;
- е) 3-ізопропіл-4-пропілоктан;
- ж) 3-етил-4 – ізопропілгептан;
- и) 3-ізопропілоктан;
- к) 3-етилпропіл-4-ізопропілундекан;
- л) 2, 2, 3 – триметилпентан;
- м) 2-метил-пентан;
- н) 2, 3, 3, 6-тетраметилдекан;
- п) 2, 4-диметилгептан.

2. Назвіть за систематичною номенклатурою

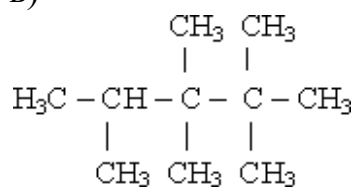
а)



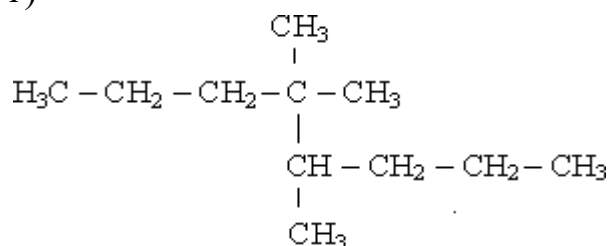
б)



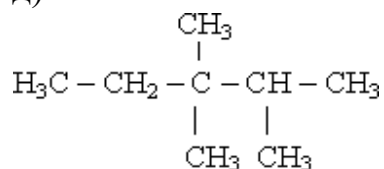
в)



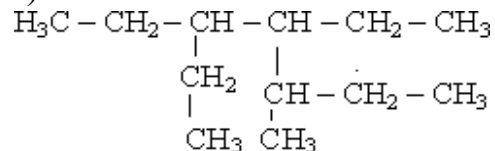
г)



д)



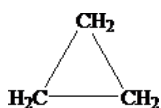
е)



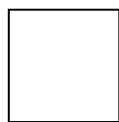
ТЕМА 6 НАФТЕНИ (ЦИКЛОПЛКАНИ)

Клас дуже сприятливий для складу нафти. У середньому в нафті їхній вміст від 25 % до 80 % мас. Найпростішими представниками є *моноциклічні* вуглеводні, які містять насичений цикл і загальна формула яких C_nH_{2n} .

◊



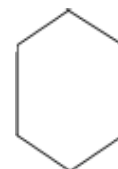
циклопропан



циклобутан



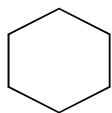
циклопентан



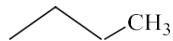
циклогексан

У нафтах присутні похідні п'яти- і шестичленних циклів: циклопентана і циклогексана, як найбільш стійких. У деяких нафтах був знайдений метилциклопентан. Структурна ізомерія циклоалканів можлива за декількома ознаками: розмір циклу, будовою і числу радикалів у циклі, взаємному їх розташуванню:

а) за розміром циклу

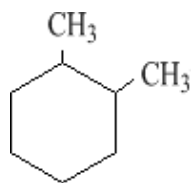


циклогексан

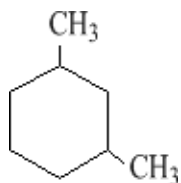


метилциклопентан

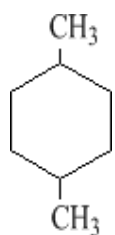
б) за взаємним розташуванням радикалів



1,2-диметилциклогексан

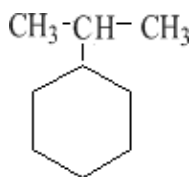


1,3-диметилциклогексан

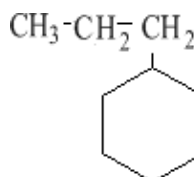


1,4-диметилциклогексан

в) будовою радикалів



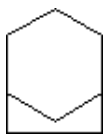
ізопропілциклогексан



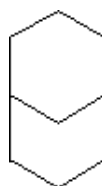
пропілциклогексан

Біциклічні нафтени можуть мати різні типи будови молекул:

а) містковий тип

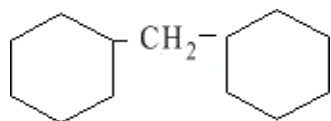


біцикло (3, 2, 1) октан



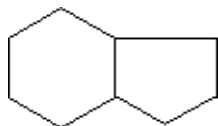
біцикло (3, 3, 1) нонан

б) ізольований тип

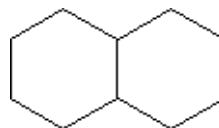


дициклогексилметан

в) спряжений тип

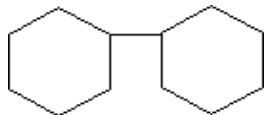


біцикло (4, 3, 0) нонан



біцикло (4, 4, 0) декан
тривіальна назва – декалін

г) зчленований тип



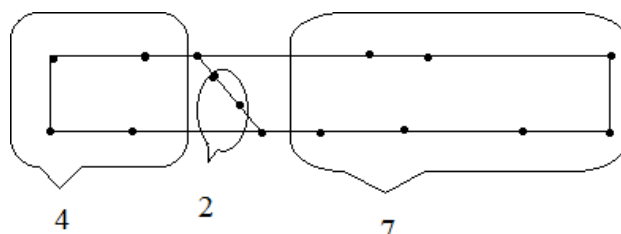
дициклогексил

Назву біциклических нафтенівих вуглеводнів місткового і пов'язного типів будови даємо за таким правилом:

1. Префікс «бі» по числу циклів – 2.

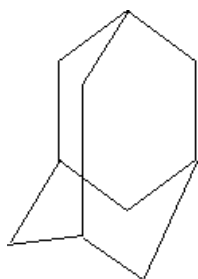
2. У дужках: перше число – кількість власних атомів вуглецю в великому циклі (у прикладі – 7); друге число – кількість власних атомів вуглецю в меншому циклі (у прикладі – 4); третє число – кількість атомів вуглецю в містку (у прикладі – 2).

3. За дужкою пишеться назва нормального алкану, що складається з такого саме числа атомів вуглецю, що і сумарно в цій молекулі (у прикладі – 15 атомів вуглецю).

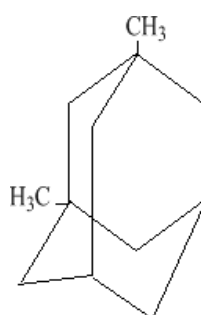


Біцикло (7, 4, 2) пентадекан

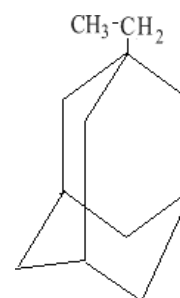
Трициклічні нафтени:



адамантан



1, 3-диметиладамантан



1-етиладамантан

Адамантан має поліедричну будову, його молекула складається з трьох конденсованих циклогексанових кілець, які мають форму крісла. Положення атомів вуглецю молекули адамантана в просторі аналогічно кристалічній решітці алмазу. У фракції 200–225 °С нафти родовища Балахани (Азербайджан) ідентифіковано більше двадцяти алкіладамантанів складу C₁₁-C₁₄. За фізичними властивостям циклоалкани знаходяться між алканами і аренами. Нафтени мають більш високі температури кипіння, плавлення і показники заломлення, ніж алкани з таким саме числом атомів вуглецю (табл. 6.1, 6.2).

Таблиця 6.1 – Фізичні властивості алканів і нафтенів

Вуглеводень	t пл,	t кип,	ρ_{4}^{20}	n_D^{20}
Пентан	-129,7	36,08	0,6264	1,3577
Циклопентан	-94,40	49,3	0,7454	1,4064
Гексан	-94,0	68,8	0,6594	1,3750
Циклогексан	6,5	80,8	0,7781	1,4264

Таблиця 6.2 – Фізичні властивості нафтенів

Вуглеводень	t пл, °С	t кип, °С	ρ_{4}^{20}	n_D^{20}
Циклогексан (C ₆)	6,5	80,8	0,778 1	1,426 4
Метилциклопентан (C ₆)	-142,7	71,9	0,748 8	1,409 9
Метилциклогептан (C ₇)	-126,3	100,8	0,769 2	1,423 0
Циклогептан (C ₇)	-12	118,5		

Циклоалкани з алкільними заступниками мають набагато нижчі температури плавлення, ніж циклічні вуглеводні незаміщені. По фракціях нафтени розподілені доволі рівномірно; інколи з підвищенням температури їхній вміст збільшується або зменшується, це зв'язано з вмістом ароматичних і парафінових вуглеводнів у цій нафті.

Моноциклічні нафтени містяться в фракціях до 300–350 °С, біциклічні – у фракціях від 160 °С до 500 °С, до того ж їхній вміст на початку збільшується з температурою кипіння фракції, а потім (після 400 °С) зменшується. Трициклічні нафтени з'являються у фракціях вище 200 °С, тетра- і поліциклічні містяться у фракціях с температурою кипіння вище 350–400 °С.

Середня циклічність молекули нафтових вуглеводнів вище для більш важких нафт; легкі парафіністі нафти містять нафтові вуглеводні з меншою кількістю циклів (табл. 6.3).

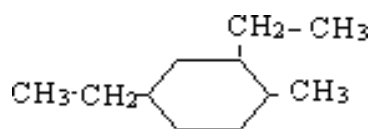
Таблиця 6.3 – Розподіл нафтових вуглеводнів по фракціях нафт (% мас. на фракцію)

Фракція, °С	Родовище, нафта				
	Сурахани	Грозний (безпара фінова)	Грозний (парафініста)	Досорська	Ішимбаєво
1	2	3	4	5	6
95–122	81	48	37	63	29
122–150	51	45	30	67	24
150–200	66	55	29	69	28
200–250	66	63	36	72	35
250–300	70	59	44	78	28
300–350	70	65	54	80	30
350–400	74	62	62	83	40
400–450	78	57	71	83	33
450–500	81	56	70	80	30
500–550	78	56	71	82	30

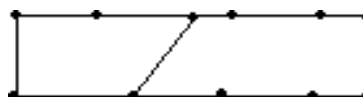
Контрольні запитання

1. Назвати сполуки:

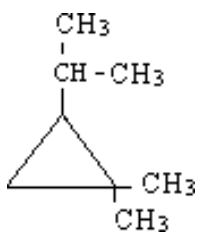
а



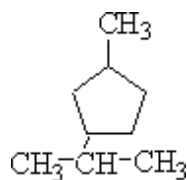
б



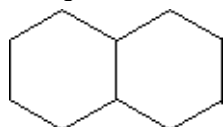
в



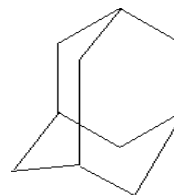
г



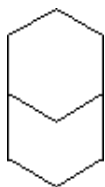
д



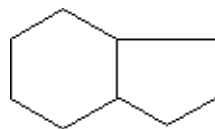
е



ж



и



2. Напишіть структурні формули:

а 1, 2-диметил-1, 3-диетилциклопентан

в 1, 3, 4-триметил-2-пропілциклооктан

д 1, 1, 3, 3-тетраетилциклопентан

ж біцикло(7, 4, 2)пентадекан

к адамантан

б декалин

г 1,2-диметил-1,3-диетилциклопентан

е біцикло(5, 3, 0)декан

и 1-етиладамантан

л дициклогексил

3. Чи будуть відмінності в фізичних характеристиках для алканів і циклоalkanів з одним числом вуглецевих атомів? Якщо так, то чим це обумовлено?

4. Зрівняйте оптичні властивості вуглеводнів із 6-вуглецевих атомів – представників класу алканових і нафтонових.

5. У яких нафтових фракціях може бути присутнім циклогексан?

6. У яких нафтових фракціях можливо знайти нафтонові вуглеводні?

7. У якій із нафт з більшою ймовірністю можливо виявити присутність адамантана? Добувається на Кавказі чи на Ямалі?

8. Походження другої назви класу циклоalkanів.

9. Який із вуглеводнів: циклогексан або циклогептан може змінити свій агрегатний стан при 0 °С ?

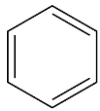
10. У якій нафтовій фракції вміст нафтонових вуглеводнів найбільше?

ТЕМА 7 АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

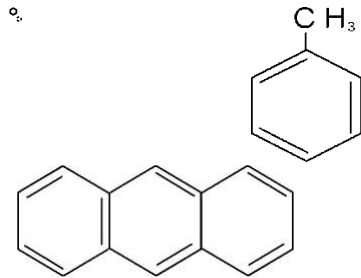
Ароматичні вуглеводні – це велика група карбоциклічних з'єднань, об'єднаних поняттям «ароматичності», яке визначає загальні ознаки в будові і хімічних властивостях. Ароматичні вуглеводні – арени з емпіричною формулою $C_nH_{n+2-2K_a}$ (де K_a – число аренових кілець) – міститься в нафтах зазвичай у меншій кількості (15–50 % мас), ніж алкани і нафтени.

Першими були відкриті ароматичні сполуки, що відносяться до похідних бензолу. Їх виділяли із бальзамів і смол, що мають приємний запах, звідки і назва «ароматичні сполуки».

Ароматичні вуглеводні класифікують за числом бензольних кілець у молекулі, розрізняють *моноциклічні* та *поліциклічні* вуглеводні, у складі нафти присутні і ті, й інші. До **моноциклічних** арен відносяться бензол і його гомологи (1, 2). У поліциклічних аренів бензольні кільця можуть бути конденсованими (3, 4) або ізольованими (5, 6, 7), які також можуть бути безпосередньо зв'язані одним з одним (5) або розділені атомами вуглецю (6, 7):

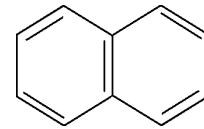


1) бензол

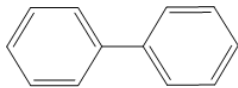


2) толуол

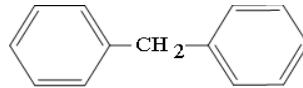
3) нафталін



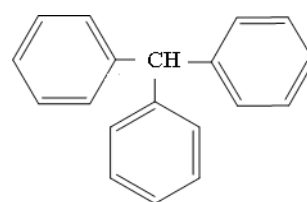
4) антрацен (метилбензол)



5) дифеніл



6) дифенілметан

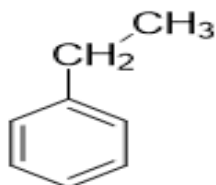


7) трифенілметан

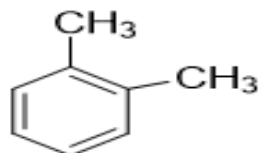
До *поліциклічних арен* відносяться:

- нафталін і його гомологи;
- конденсовані системи, що складаються із 3–5 бензольних кілець.

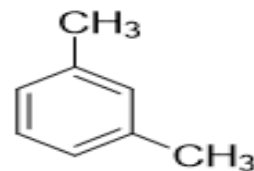
Ізомерія будови монозаміщених аренів обумовлена будовою вуглецевого скелету замісника, а для ди- і полізаміщених – взаємним розташуванням замісників. Структурні ізомери ароматичних вуглеводнів складу C_8H_{10} :



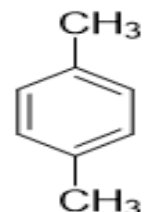
етилбензол



1, 2-диметилбензол

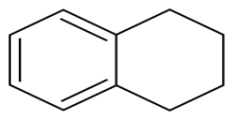


1, 3-диметилбензол



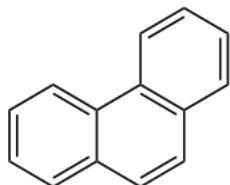
1, 4-диметилбензол

У *бензинових* фракціях у невеликих кількостях виявлені ацени C_{10} , у *керосино-газойлевих* – ідентифіковані гомологи бензола C_{10} і більше, нафталін, тетралін і їхні похідні.

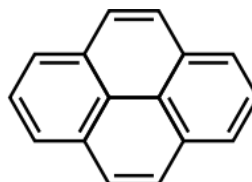


тетралін

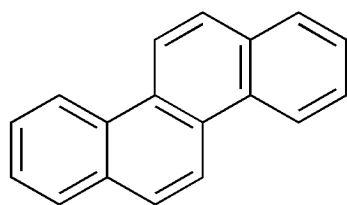
У *масляних* фракціях виявлені фенантрен, антрацен, пірен, хризен, бензантрацен, бензфенантрен, перілен і багаточисельні їхні похідні.



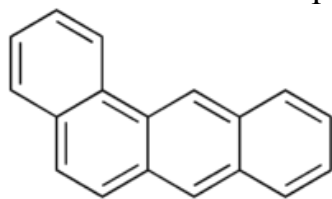
фенантрен



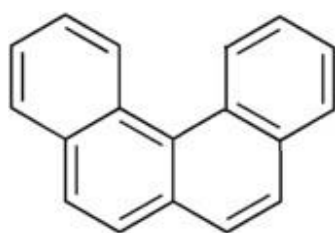
пірен



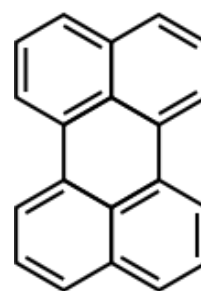
хризен



бензантрацен



бензфенантрен

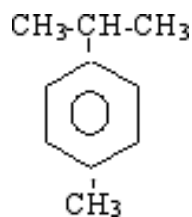


перілен

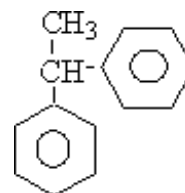
Контрольні запитання

1. Назвіть з'єднання:

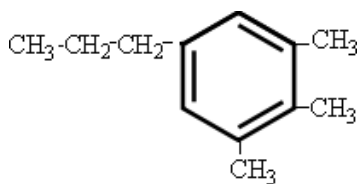
а



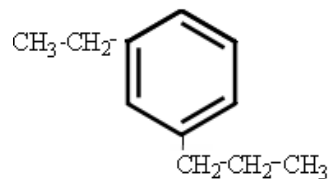
б



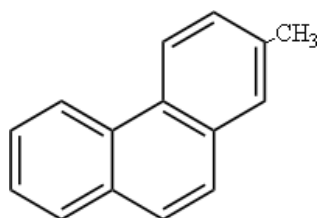
в



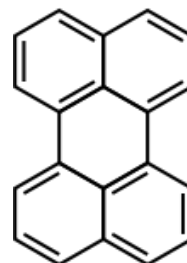
г



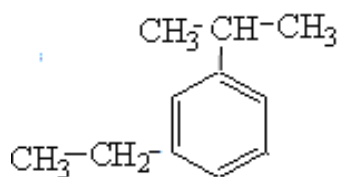
д



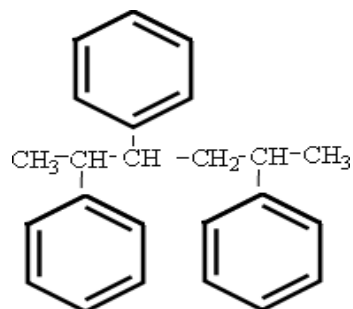
е



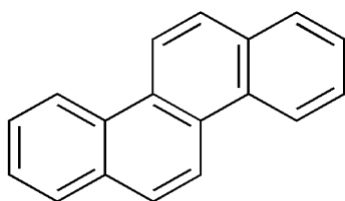
ж



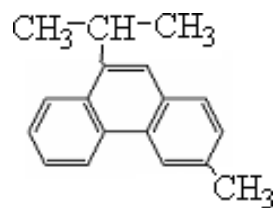
и



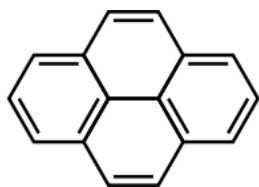
к



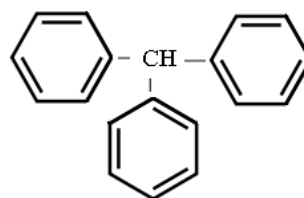
л



м



н



2. Напишіть структурні формули:

а о-ксилол

б 2,6-диетилнафталин

в 1,3-диетилфенантрен

г 1,1-дифенілпропан

д	1,5-диметил-8-ізопропілантрацен	е	хризен
ж	перілен	и	етилбензол
к	бензантрацен	л	дифенілметан
м	1,6-диметил-3-бутилнафталін	н	дифеніл

- У чому полягає суть ароматичності?
- Яке призначення алкілбензолів у бензині?
- Від чого залежить густина в ряді моноароматичних вуглеводнів?
- Обґрунтуйте роль поліароматичних вуглеводнів у нафті.
- Поясніть, у чому різниця між бензолом і кумолом (по декількох позиціях).
- Які суттєві особливості нафтових поліароматичних вуглеводнів?
- Зрівняйте за фізичними властивостями нафталін і дифеніл.
- У чому різниця між антраценом і фенантреном?
- Як називається структура, якщо один вуглецевий атом бензола замінений азотом?
- Який відсотковий вміст аренів у попутному газі?

ТЕМА 8 ГЕТЕРОАТОМНІ СПОЛУКИ НАФТИ

Вміст гетероатомів у деяких нафтах наведений в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1 – Вміст гетероатомів у деяких нафтах

Нафта	Вміст гетероатомів, % мас		
	S	O	N
1	2	3	4
Кам'яноложська	0,63	0,39	0,09
Туймазинська	1,44	0,15	0,14
Ромашкінська (Пашинський горизонт)	1,61	0,09	0,17
Ромашкінська (вугленосний горизонт)	3,50	0,04	0,20
Жирнівська	0,23	0,17	0,06
Сураханська (добірна)	0,13	0,52	0,05
Сураханська (масляна)	0,20	0,26	0,14
Усть-Балицька	1,53	0,22	0,19
Самотлорська	0,63	0,25	0,10
Марківська	0,04	0,23	0,01

Сірністі сполуки нафти

Сірка є найпоширенішим гетероелементом у нафті. Вміст її у нафтах родовищ Росії змінюється загалом від 0,05 % до 3 % (табл. 8.2).

Таблиця 8.2 – Вміст сірки в нафті деяких родовищ

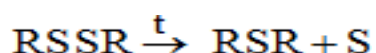
Родовище	S, % мас.	Родовище	S, % мас.
Сураханське (Баку)	0,05	Ухтинське	1,12–1,24
Майкопське	0,18–0,28	Ромашкінське	1,61
Сахалінське	0,33–0,5	Усть-Балицьке	1,77
Шаймське	0,46	Покровське	2,2
Муханівське	0,67	Ішимбаївське	2,5–2,95
Самотлорське	0,96	Бугурусланське	2,92

З підвищенням температури кипіння нафтових фракцій вміст у них сірки збільшується, більше 60 % всієї сірки нафти міститься у фракціях, що википають вище 350 °С.

Сірка в нафті може міститися у вигляді неорганічних сполук (елементна сірка та сірководень) та органічних (меркаптани, сульфідиди, дисульфідиди, тіофени, тіофани) при цьому значна частина сірки нафти входить до складу смолисто-асфальтенових речовин [9, 10].

Елементна сірка й сірководень у сирих нафтах містяться в незначних кількостях або зовсім не містяться. Вони з'являються в нафтах або нафтових фракціях в результаті вторинних реакцій. Сірка може виходити при окисленні сірководню киснем повітря.

Або при термічному розкладанні дисульфідів

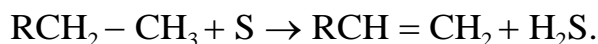


Сірководень виявляється у сирих нафтах не так часто і значно у менших кількостях, ніж у природних газах та газоконденсатах. Вміст сірководню в газовій фазі деяких родовищ наведений в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Вміст сірководню в газовій фазі деяких родовищ

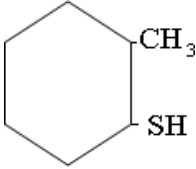
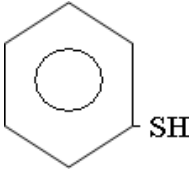
Родовище	Вміст сірководню в газі, % мас.
Оренбурзьке газоконденсатне	4–5
Карачаганакське газоконденсатне	4–5
Астраханське газоконденсатне	22–24
Жаназольське нафтове	4–9
Тенгізьке нафтове	24–25

Сірководень зазвичай утворюється в процесах переробки нафти в результаті термічного розкладання меркаптанів і сульфідів або при реакції вуглеводнів із сіркою.



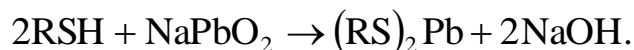
Елементна сірка та сірководень відрізняються високою реакційною здатністю переважно відносно кольорових металів. Сучасна технологія отримання палив практично виключає можливість присутності в них елементної сірки та сірководню в кількостях, що викликають корозійний вплив на метали, їхня відсутність контролюється випробуванням на мідній пластинці. Паливо витримує ці випробування, якщо вміст вільної сірки не вище 0,001 5 %, сірководню не більше 0,000 3 %.

Меркаптани (тіоспирти або тіоли) мають загальну формулу RSH, радикали можуть бути аліфатичні, нафтові, ароматичні:

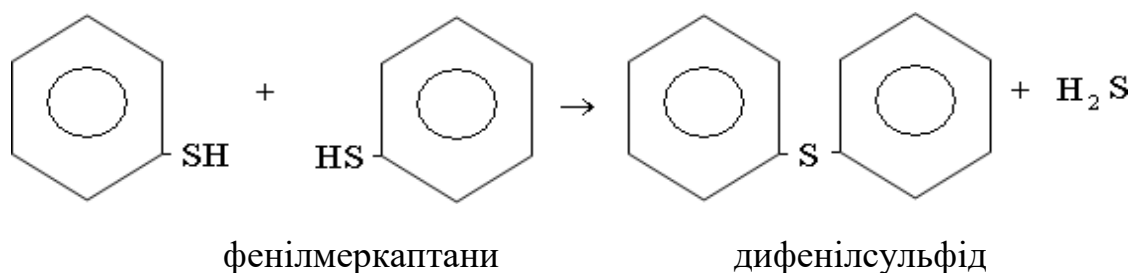
$CH_3 - SH$	метилмеркаптан (метантиол)
$CH_3 - CH_2 - SH$	етилмеркаптан (етантиол)
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 - CH - SH \\ \\ CH_3 \end{array}$	ізопропілмеркаптан
	2-метил-циклогексилмеркаптан
	фенілмеркаптан (тіофенол)

Вміст меркаптанової сірки зазвичай 0,1–15 % від сумарного вмісту сірки нафти. Однак відомі винятки із цієї закономірності, нафта Марковського родовища (Іркутська область) при загальному вмісті сірки 0,96 % містить 0,77 % сірки меркаптанової. Меркаптани мають корозійну агресивність до міді та її сплавів, достатньо інертні до чорних металів і легованих сплавів, схильні до утворення смол, що випадають з розчину і прилипають до металевих поверхонь. Нижчі меркаптани (метилмеркаптан і етилмеркаптан) використовують як одоранти побутового газу (їхня присутність відчувається при концентрації $0,6 \times 10^{-4} \div 2 \times 10^{-6} \% \text{ мас.}$).

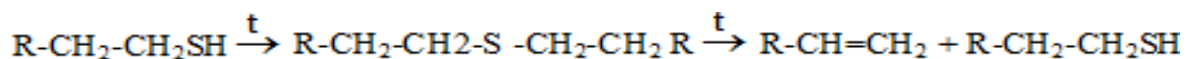
Лужний розчин плюмбіту натрію (докторський розчин) використовують для виявлення меркаптанів, найпростіші представники меркаптанів при цьому утворюють жовті опади меркаптидів свинцю, які надалі змінюють колір на чорний.



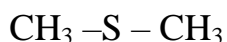
Вже за температури до 300 °С меркаптани розкладаються з утворенням сульфідів.



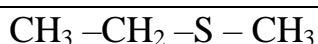
За більш високих температур – до олефінів



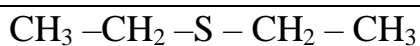
Сульфіди або тіоефири мають загальну формулу R-S-R:



диметилсульфід

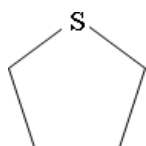


метилетилсульфід

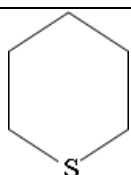


диетилсульфід

Тіофанами називаються моноциклічні сульфіди, що мають п'яти або шестичленний цикл, з атомом сірки, що входить до нього.

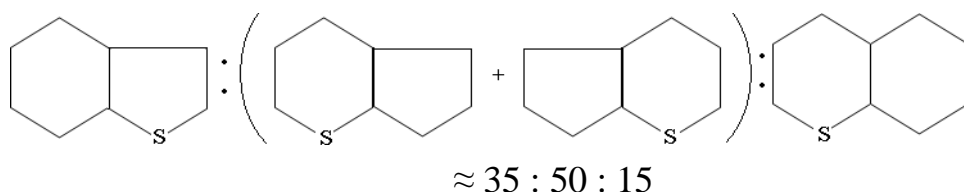


тіациклопентан (тетраметиленсульфід)



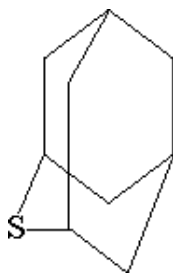
тіациклогексан (пентаметиленсульфід)

Атом сірки частіше входить у п'ятичленний цикл (тіациклопентан) – на 60–70 % та у шестичленний (тіациклогексан). Крім моноциклічних сульфідів з нафти були виділені тіофани поліциклічного типу, у яких атом сірки завжди знаходиться в α -положенні до сусіднього кільця. В американських нафтах було виявлено таке співвідношення біциклічних систем.



Сульфіди містяться в бензинових і переважно середніх фракціях нафти, де вони можуть становити більше половини всіх сірчистих сполук. У бензинових фракціях містяться здебільшого діалкілсульфіди, у газово-газойлевих та масляних фракціях – переважно циклічні сульфіди.

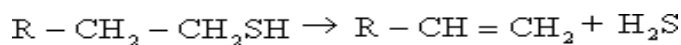
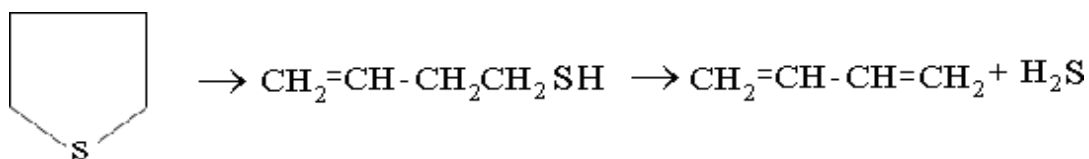
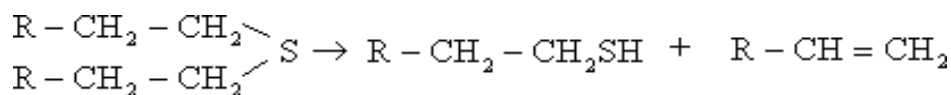
У нафтах були також виявлені сірчисті сполуки місткової будови.



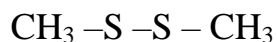
тіаадамантан

У термічному відношенні сульфіди стійкіші від меркаптанів, ніж пояснюється присутність їх у середніх та вищих фракціях нафти. Циклічні сульфіди стійкіші за аліфатичні.

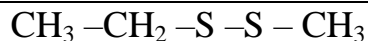
Розкладаються сульфіди спочатку до меркаптанів та олефінів, потім до сірководню та олефінів.



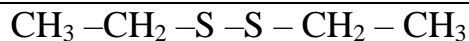
Дисульфіди, загальна формула яких R-S-S-R, містяться в невеликих кількостях, становлячи 7–15 % усієї сірки нафти.



диметилдисульфід

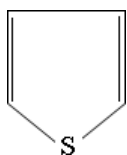


метилетилдисульфід

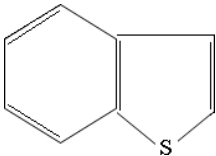


диетилдисульфід

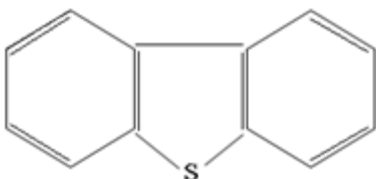
Тіофени мають будову п'ятичленного циклу, що включає атом сірки, у якому є два подвійні зв'язки.



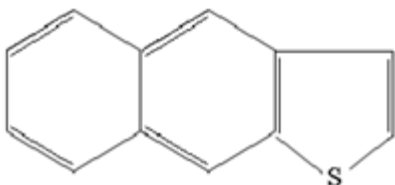
тіофен



бензтіофен



дибензтіофен



нафтотіофен

Тіофени відрізняються високою термічною стабільністю і присутні в середніх і вищих фракціях нафти. Азотовмісні сполуки нафти.

Азотовмісні сполуки нафти

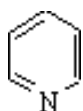
Вміст азотистих сполук у нафті найчастіше невисокий (не більше від 0,02–0,40 % (мас.)), хоча в деяких випадках може досягати 0,8–1,5 і навіть 10–12 %. Вміст азоту у деяких нафтах наведений в таблиці 8.4.

Таблиця 8.4 – Вміст азоту в деяких нафтах

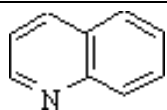
Нафта	ρ^{20}	Вміст смолисто-асфальтенових речовин, % мас.	Вміст азоту, % мас.
Локосівська	0,874 9	15,06	0,16
Осинська	0,871 9	12,73	0,24
Усть-Балицька	0,870 6	14,36	0,2
Шуртепинська	0,844 2	10,65	0,06
Марківська	0,840 5	1,2	залишки

За кислотно-основною ознакою азотовмісні сполуки нафти поділяються на азотисті основи та нейтральні сполуки. Частка азотовмісних основ до загального вмісту азотистих сполук $0,2 \div 0,4$.

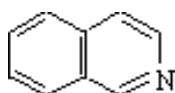
Азотисті основи представлені переважно похідними піридину.



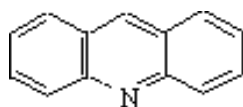
піридин



хінолін

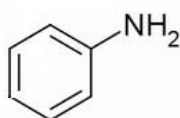


ізохінолін

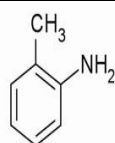


акрідін

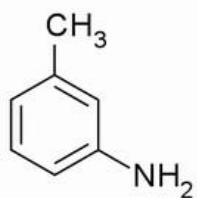
Значно рідше представлені в нафті гомологи аніліну.



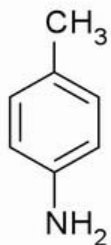
анілін



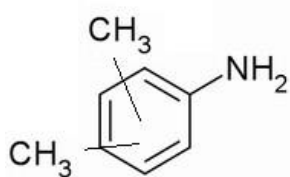
о-толуїдин



м-толуїдин



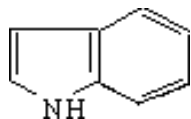
п-толуїдин



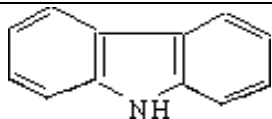
ксилідини

Крім ароматичних похідних піридину, в нафтах Сахаліну знайдені сполуки з конденсованими нафтовими циклами.

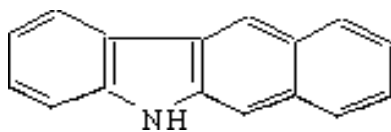
Нейтральні азотисті сполуки становлять ароматичні похідні піролу.



індол

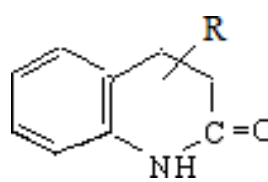
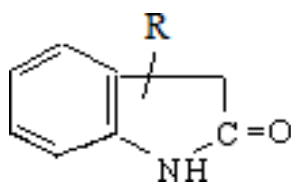


карбазол



бензокарбазол

Внутрішні аміді (лактами) амінокислот, що містять у циклі угруповання – C(O) – NR –



Кисневмісні сполуки нафти

Вміст кисню в нафті зазвичай нижче, ніж вміст сірки та азоту, він становить від кількох десятків відсотка в смолистих нафтах – до 1 %, у високосмолистих – до 2 %. Основна частина кисню нафти (до 90 %) входить до складу смол та асфальтенів.

Решта кисню нафти входить до складу сполук кислого характеру:

- нафтових кислот (аліфатичних та нафтоєнових);
- фенолів;
- кетонів;

та сполук нейтрального характеру:

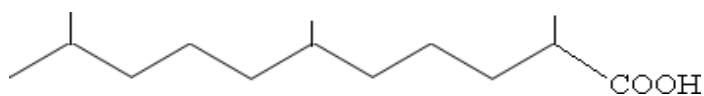
- ефірів;
- ангідридів;
- фуранових з'єднань.

Аліфатичні кислоти

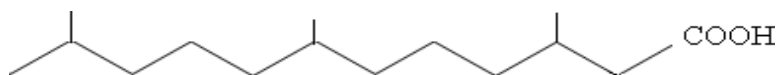
Загальна формула аліфатичних одноосновних кислот $C_nH_{2n+1}COOH$.

Методом хромато-мас-спектрометрії ідентифіковано різні типи нафтових кислот. Більшість їх відноситься до одноосновних (основність визначається числом карбоксильних груп $-COOH$). У бакинській та каліфорнійській нафтах були ідентифіковані одноосновні кислоти нормальної будови C_1-C_9 та розгалуженої будови $C_{20}-C_{21}$. Співвідношення кислот нормальної будови та розгалужених збігається з співвідношенням відповідних вуглеводнів у нафті.

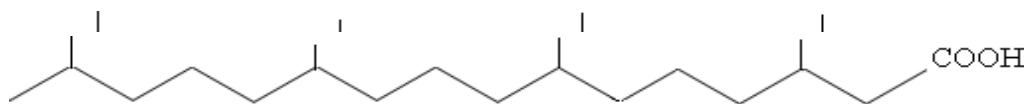
Цікавою групою аліфатичних кислот є кислоти ізопреноїдної будови. Були виділені з доказом їхньої будови кислоти:



2, 6, 10-триметилундеканова



2, 6, 10, 14-тетраметилпентадеканова

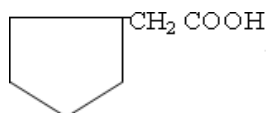


3, 7, 11, 15-тетраметилгексадеканова

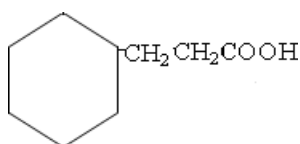
Нафтові кислоти

Загальна формула нафтових одноосновних кислот $C_nH_{2n-1}COOH$. Моноциклокарбонові кислоти – це похідні циклопентану та циклогексану; поліциклічні кислоти можуть містити до 5 кілець.

Формули індивідуальних кислот:

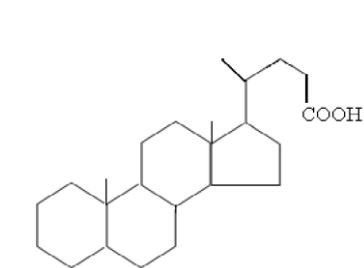


Циклопентилотцова кислота



Циклогексилпропіонова

Моно- та біциклонафтові кислоти складаються зазвичай з циклопентанових та циклогексанових кілець. Карбоксильна група може розташовуватися в атомі вуглецю кільця або в бічній ланцюга. Нафтове кільце може мати від одного до трьох метильних радикалів. Для тетрациклічних нафтових кислот характерна стероїдна структура:



Вміст нафтових кислот у деяких нафтах наведено в таблиці 8.5.

Таблиця 8.5 – Вміст нафтових кислот у деяких нафтах

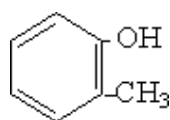
Родовище	ρ^{20}	Вміст нафтових кислот, %
1	2	3
Балахани, важка	0,9190	1,76
Бінагади	0,9115	1,61
Грозненська, безпарафінова	0,8625	1,0
Калузька	0,9580	0,80

Продовження таблиці 8.5

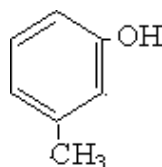
1	2	3
Досорська	0,8620	0,80
Майкопська	0,8931	0,40
Грозненська, парафінова	0,8432	0,20
Грозненська, слабопарафініста	0,8354	0,18
Шаїмська	0,8270	0,04

Феноли

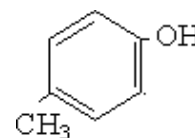
За допомогою газорідинної хроматографії встановлено присутність у нафтах фенолу та його похідних.



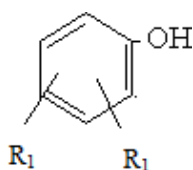
о-крезол



м-крезол



п-крезол



- 2, 6-диметилфенол
- 2, 3-диметилфенол
- 3, 4-диметилфенол
- 3, 5-диметилфенол
- 2, 5-диметилфенол**
- 2, 4-диметилфенол**

переважають

Співвідношення між фенолом і алкілфенолами змінюється в межах від 1 : (0,3–0,4) до 1 : (350–564) і залежить переважно від глибини залягання нафти, тобто від температури вміщуючих порід та віку нафти.

	2,3,6-триметилфенол 1,4,6-триметилфенол R ₁ - CH ₃
--	--

У даних, отриманих під час останніх вивчень складу нафти, зазначено, що вміст фенолів вищий у молодих малоперетворених нафтах. Вміст фенолів у нафтах західносибірських родовищ поданий в таблиці 8.6.

Таблиця 8.6 – Вміст фенолів у нафтах західносибірських родовищ

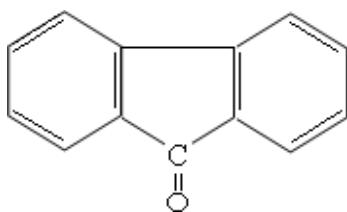
Родовище	ρ^{20}	Вміст фенолів, мг/л
Федорівське	0,918 9	41,4
	0,897 8	143,0
	0,903 0	40,2
	0,891 7	128,0
Холмогорське	0,850 4	95,0
Уренгойське	0,758 8	216,0
Калинівське	0,797 0	92,0
Урманське	0,864 5	276,0

Нейтральні кисневі сполуки

У бензиновій фракції можуть утримуватися

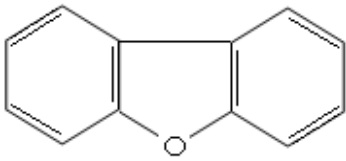
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_3$	Ацетон
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Метилетилкетон
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Метилпропілкетон
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	Метилізопропілкетон
$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Метилбутилкетон
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$	Етилізопропілкетон

У середніх та високикипаючих нафтових фракціях виявлено циклічні кетони:



флуоренон

і прості циклічні ефіри:



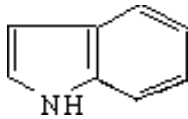
добензофуран

Складні ефіри зазвичай містяться у вищих фракціях або нафтових залишках.

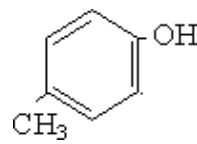
Контрольні запитання

1. Назвіть такі з'єднання

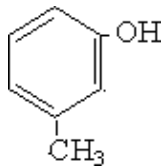
а



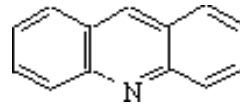
б



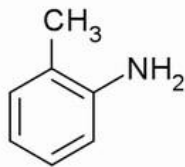
в



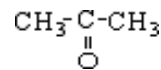
г



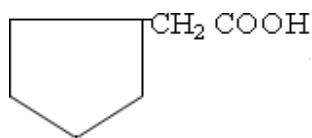
д



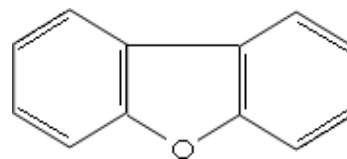
е



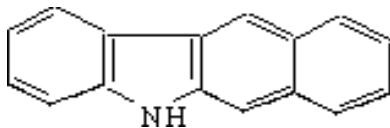
ж



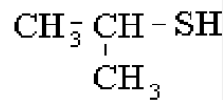
и



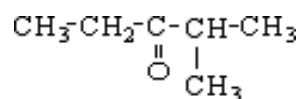
к



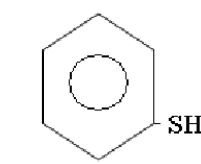
л



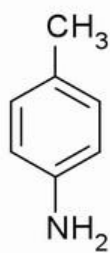
м



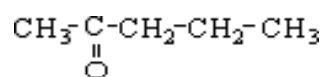
н



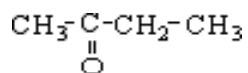
п



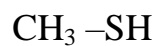
р



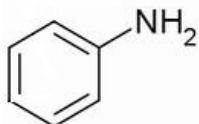
с



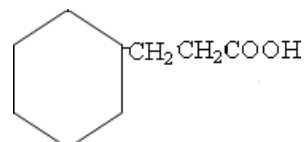
т



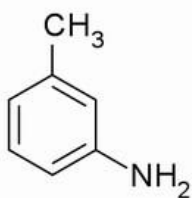
у



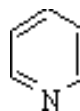
ф



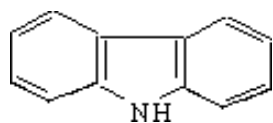
х



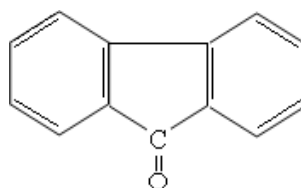
ц



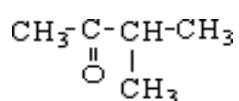
ш



щ



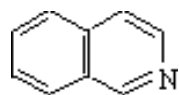
ю



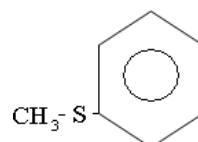
я



1



2



2. Напишіть структурні формули:

- а 2,4-диметилфенол
 в 2,5-диметилфенол
 д метилфенілсульфід
 ж акрідін
 к анілін
 м ацетон
 п бензокарбазол
 с ізопропілмеркаптан
 у ізохінолін

- б метилпропілкетон
 г метилетилкетон
 е м-кресол
 и м-толуїдин
 л о-кресол
 н о-толуїдин
 р піридин
 т п-кресол
 ф п-толуїдин

х	індол	ц	тіофенол
ш	карбазол	щ	фенілмеркаптан
ю	метантіол	я	хінолін
1	метилбутилкетон	2	етантіол

3. Які гетероатомні сполуки використовують як одоранти побутового газу?
4. Загальна формула меркаптанів – ...
5. Перерахуйте, у вигляді яких сполук сірка може міститися в нафті.
6. Загальна формула сульфідів – ...
7. До якої групи гетероатомних сполук належить меркаптан?
8. Виберіть із запропонованого списку сполуки, що містять азот:
 - хінолін;
 - нафталін;
 - піридин;
 - адамантан.
9. Перерахуйте групи гетероатомних сполук нафти.
10. Виберіть із запропонованого списку з'єднання, що містять кисень:
 - фенол;
 - толуол;
 - бензол;
 - цетон.

ТЕМА 9 СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВІ РЕЧОВИНИ

Смолисто-асфальтенові речовини (САР) – це складна суміш високомолекулярних гетероорганічних сполук гібридної структури, присутніх у нафті у розчиненому стані або у вигляді колоїдних систем. Їхній вміст у нафті – від кількох десятків часток відсотка до десятків відсотків.

Елементний склад САР достатньо широкий, крім п'яти основних хімічних елементів (вуглець, водень, сірка, азот, кисень), молекули можуть містити деякі метали (Fe, Mg, V, Ni та ін.). На частку вуглеводневої частини смолисто-асфальтових речовин доводиться 80–95 % всієї молекули.

Смоли та асфальтени є природними антиокислювачами, що виявляють властивості інгібіторів ланцюгових радикальних процесів. З цим пов'язують той факт, що найбільш багаті на смолисто-асфальтові речовини молоді нафти ароматичної основи (нафти Казахстану, Республіки Комі, деякі нафти

Башкирії). Нафти «старіші», парафінової основи, містять смолисто-асфальтенових речовин значно менше. Усі сірчисті та високосірчисті нафти одночасно є високосмолистими з високим вмістом асфальтенів.

Смолисто-асфальтенові речовини нафти прийнято поділяти на групи відповідно до їхньої розчинності у різних розчинниках:

- а) нейтральні смоли;
- б) асфальтени;
- в) карбени та карбоїди;
- г) асфальтогенові кислоти та їхні ангідриди.

Хімічні властивості смол подано в таблиці 9.1.

Основні хімічні властивості асфальтенів подано в таблиці 9.2.

Відмітні ознаки смол та асфальтенів подано в таблиці 9.3.

Таблиця 9.1 – Смоли

Зовнішній вигляд	Тверді аморфні або в'язкі, темні рідини
1	2
Розчинність	Розчинні в петролейному ефірі, бензолі, хлороформі, чотирехлористому вуглеці
Молекулярна маса, гр/моль	від 450 до 1 500
Густина, гр/см ³	~ 1
Зміст (у середньому) у нафті	У більшості випадків знаходиться в межах 5–20 %, однак є нафти, які взагалі не містять смол, так і 30 % і більше, що їх містять
Елементний склад	Сумарний вміст гетероатомів змінюється в широких межах – від 3,5 % до 12,5 %, але у всіх випадках їхній вміст у середній молекулі більше одиниці, тобто смоли можна розглядати як суміш гетероатомних сполук, що містять більше одного гетероатома в молекулі. З гетероатомів найбільше зазвичай міститься кисню
Розподіл гетероатомів у молекулах смол	Під час гідрування смол, що містять до 8 % гетероатомів, виходять продукти майже позбавлені гетероатомів, причому молекулярні маси знижуються незначно, тому можна припустити, що гетероатоми входять до циклів, а не аліфатичних частин молекул

Продовження таблиці 9.1

1	2
Вміст у фракціях	Майже повністю в гудроні
Будова молекули	3–4 ароматичних кільця, від 1 до 2 нафтових циклів та алкільні ланцюги
Розподіл на групи	Оскільки смоли є сумішшю з багатьох речовин, то їхня розчинність різна, ніж користуються для умовного поділу смол на кілька груп. Парафіно-нафтонова фракція витісняється одним із граничних вуглеводнів C ₅ -C ₈ : <ul style="list-style-type: none"> – моноциклоароматична фракція – сумішшю одного з граничних вуглеводнів C₅-C₈ з бензолом (9 : 1); – біциклоароматична фракція – сумішшю одного з граничних вуглеводнів C₅-C₈ з бензолом (8 : 2); – смоли витісняються бензолом (бензольні смоли); – смоли витісняються спирто-бензольною сумішшю (1 : 1) (спирто-бензольні смоли)
Хімічні властивості	Легко сульфуються, на цьому заснований сірчаноокислотний спосіб очищення палив та масел
Термічні перетворення	Під дією світла підвищених температур смоли частково переходять в асфальтени
Таким чином, смоли – гетероатомні сполуки, що містять здебільшого більше одного гетероатома в молекулі і мають аренові та циклоалканові кільця з алкільними замісниками	

Таблиця 9.2 – Асфальтени

Зовнішній вигляд	Темні, аморфні, але кристалоподібної структури
1	2
Розчинність	У гарячому бензолі, хлороформі, сірковуглецю Не розчиняються – у спирті, ацетоні та в низькокиплячих алканах
Молекулярна маса	Молекулярна маса нафтових асфальтенів становить 1 600 – 6 000, здебільшого 2 100 ±400.
Густина	Важче води

Продовження таблиці 9.2

1	2
Елементний склад	Вміст сірки та кисню в асфальтенах часто нижчий, ніж у смолах, вміст азоту завжди вищий
Хімічні властивості	Асфальтени хімічно активні легко вступають у реакції: <ul style="list-style-type: none"> – окислення; – сульфування; – галогенування; – нітрування
При нагріванні не плавляться, а розм'якшуються.	

Молекули асфальтенів мають практично плоску просторову будову. Полярні центри, які у молекулі гетероатомів і сполучених систем-електронів ароматичних фрагментів зумовлюють схильність асфальтенів до асоціації навіть у розведених розчинах. Асфальтени в нафті можуть перебувати в молекулярному стані і у вигляді надмолекулярних структур, тобто залежно від ступеня асоціації молекул коливається як молекулярна маса асоціатів, так і їхні розміри.

Асфальтени суттєво впливають на в'язкість нафт. Нафти з вмістом асфальтенів більше 4–5 % можуть виявляти властивості неньютонівських рідин. Наприклад, неньютонівська течія каліфорнійської нафти, що містить 21 % асфальтенів, найбільш яскраво проявляється за 25 °С. Підвищення температури призводить до руйнування асфальтенових міцел (надмолекулярних структур) і тим самим до прояву нафтою ньютонівської течії.

Таблиця 9.3 – Основні відмітні ознаки смол та асфальтенів

Основні ознаки	Смоли	Асфальтени
1	2	3
Розчинність у низькомолекулярних алканах	Мають	Не мають
Можливість поділу на вузькі фракції однорідних речовин	Мають	Не мають
Полідисперсність	Значна	Не значна
Відношення С : Н (середнє)	7–9	9–11

Продовження таблиці 9.3

1	2	3
Ступінь ароматичності	0,2–0,4	0,45–0,58
Молекулярна маса	400–1 800	1 800–2 500
Структурні характеристики	Безструктурні речовини	Речовини з кристалопоподібною структурою

Завдяки сольватним оболонкам частинки асфальтенів не злипаються між собою з утворенням твердої грубодисперсної фази (рис. 9.1).

У сирих нафтах карбени та карбоїди практично відсутні. Однак відомо, що вміст карбенів у деяких італійських нафтах сягає 1,0 %. Карбени утворюються при окисненні асфальтенів. Карбени розчиняються в піридині та сірковуглецю, а карбоїди практично ні в чому не розчиняються. Карбени і карбоїди зовні нагадують асфальтени, але відрізняються від них темнішим забарвленням і більшим вмістом кисню.

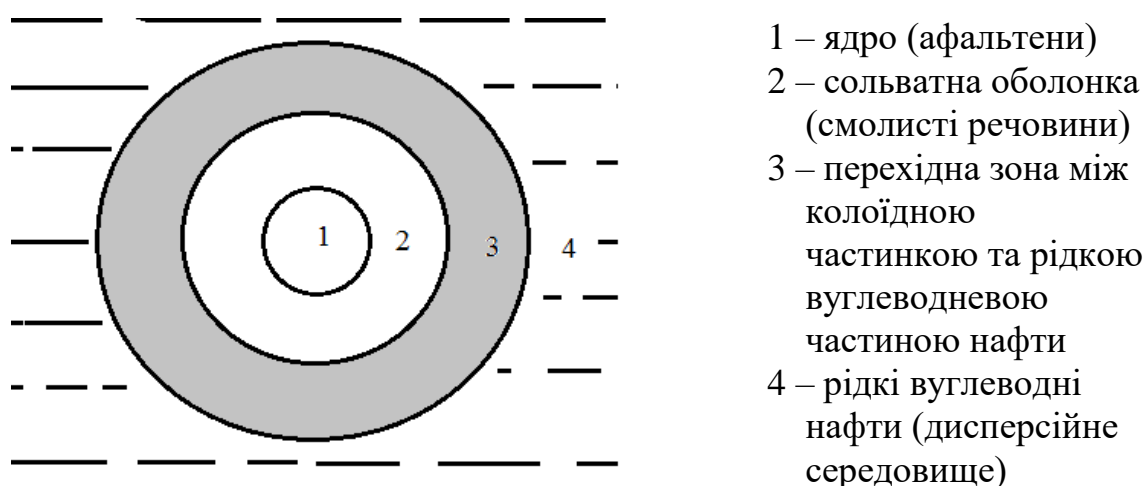


Рисунок 9.1 – Структура смолисто-асфальтенової частки

Асфальтогенові кислоти та їхні ангідриди – це смолоподібні речовини, розчинні в лузі, спирті, бензолі та хлороформі. Густина їх $>1\,000\text{ кг/м}^3$. Вміст асфальтогенових кислот та їхніх ангідридів у нафті невеликий.

Контрольні запитання

1. За яким принципом смолисто-асфальтенові речовини поділяють на групи?
2. На які групи поділяються САР?

3. Як називається частина САР, розчинна в нижчих рідких алканах?
4. Як називається частина САР розчинна в гарячому бензолі та піридині?
5. Як називається нерозчинна частина САР?
6. Розташуйте в порядку збільшення молекулярної маси:
 - смоли;
 - нафта;
 - асфальтени.
7. Нафтові смоли безбарвні:
 - правильно;
 - не правильно.
1. Асфальтени легші за воду:
 - правильно;
 - не правильно.
2. Нафта легша за асфальтени:
 - правильно;
 - не правильно.

ТЕМА 10 КЛАСИФІКАЦІЇ НАФТИ

Нафта – це дисперсна система зі складною внутрішньою організацією, суміш низько- й високомолекулярних вуглеводневих і неуглеводневих сполук, яка здатна змінюватися під дією зовнішніх чинників. Становить маслянисту, в'язку рідину темного кольору з густиною від 0,82 т/м³ до 0,9 т/м³. У її складі виявлено сотні вуглеводнів різної будови, безліч гетероорганічних сполук.

Нафта складається переважно з п'яти хімічних елементів: *вуглецю, водню, сірки, кисню та азоту*. Найбільший вміст вуглецю й водню: відповідно в нафтах – 83–88 % і 11–14,5 %, у вуглеводневій частині природних газів – 75–82 % і 18–25 %. Частка інших елементів здебільшого не перевищує 2 % і тільки в окремих випадках може сягати 7–9 %. Зокрема, вміст сірки в нафті переважно становить 0,1–2 % й іноді сягає 5–7 %, кисню до 1 % і тільки в деяких випадках – 3–4 %. Частка азоту в нафті рідко перевищує 0,5 %.

Крім зазначених, у нафті наявні ще понад сорок хімічних елементів у кількості 10⁻²–10⁻⁷ %. Їх називають *мікроелементами нафти*. Серед усіх елементів найбільше зацікавлення викликають метали, зокрема ванадій і нікель, адже їхній вміст відносно високий і вони утворюють металоорганічні сполуки.

У нафті на рівні кларків наявні й радіоактивні елементи: *уран, торій та радій* (*кларк* – нормальний вміст елемента в системі, який дає змогу фіксувати будь-яке відхилення від норми).

Ізотопний склад елементів, що входять до нафти й газу, визначають на мас-спектрометрі, а виражають переважно через відхилення від стандарту в *промїле* (тисячна частинка чого-небудь; 1 ‰ = 0,1 %) або у відсотках.

У нафті й газі трапляються два стабільні ізотопи вуглецю – ^{12}C і ^{13}C із середнім вмістом відповідно 98,93 % і 1,07 %. Нафта характеризується відхиленням вмісту $\delta^{13}\text{C}$ переважно в межах від -35 до -22, величина якого залежить від віку, складу, походження товщ, у яких залягає нафта, та деяких інших чинників. Водень нафти й газу має два стабільні ізотопи: протій (^1H) та дейтерій (Д або ^2H) із середнім вмістом відповідно 99,985 % і 0,015 %. Нафта переважно збагачена дейтерієм порівняно з поверхневими водами.

Сірка в нафті й газі має чотири стабільні ізотопи: ^{32}S – 95,02; ^{33}S – 0,75; ^{34}S – 4,21; ^{36}S – 0,02 %. У нафті і газі трапляються три стабільні ізотопи кисню: ^{16}O – 99,76; ^{17}O – 0,04 і ^{18}O – 0,2 %.

Нафта – це суміш різних вуглеводневих і не вуглеводневих (гетероатомних) сполук. Склад кожної нафти представлений декількома серіями гомологічних рядів, а кожний ряд – декількома групами ізомерів. Перші члени гомологічних рядів – завжди у менших концентраціях, ніж вищі гомологи, а в деяких нафтах цих перших членів може й не бути.

Основну масу нафти становлять вуглеводні трьох гомологічних рядів – алкани (парафінові чи метанові вуглеводні), циклоалкани (нафтеніві вуглеводні) та арени (ароматичні вуглеводні). Співвідношення цих класів сполук у нафтах може бути різним, найбільш широко представлені вуглеводні змішаної (гібридної) будови. Алкени й алкадієни зазвичай в нафтах не містяться, хоча у дуже рідких випадках їх було виявлено. Класифікація нафт – розподіл нафт на класи, типи, групи і види. У світі існують різні хімічні, генетичні, промислові та товарні класифікації нафт, які знайшли своє відбиття у відповідних нормативних документах. В основу технологічної класифікації нафт покладено вміст сірки в нафтах і світлих нафтопродуктах, вихід фракцій, що википають за температур до 350 °С, потенційний вміст та індекс в'язкості базових мастил і вміст парафіну.

За складом дистилятної частини нафти поділяють на п'ять класів:

– метанова, метано-нафтенова, нафтенова, метано-нафтенно-ароматична і нафтенно-ароматична.

За вмістом сірки нафту поділяють на:

– малосірчисту (до 0,5 %),

– сірчисту (0,5–2 %),

– високосірчисту (понад 2 %).

За вмістом фракцій, що википають під час перегонки до температури 350 °С, її поділять на типи: Т1 (понад 45 %), Т2 (30–45 %), Т3 (менше 30 %).

За вмістом базових мастил нафти поділяють на чотири групи: М1 (понад 25 %), М2 (20–25 %), М3 (15–20 %) і М4 (менше 15 %).

За вмістом твердих парафінів її поділяють на три види: П1 (менше 1,5 %), П2 (1,5–6 %), П3 (понад 6 %).

За вмістом смол і асфальтенів нафту поділяють на: малосмолисту (до 10 %), смолисту (10–20 %) і високосмолисту (понад 20 %).

За переважним вмістом у нафті одного чи кількох класів вуглеводнів, виділяють п'ять типів нафт:

- нафтовий;
- парафіновий (метановий);
- парафіно-нафтовий;
- парафіно-нафто-ароматичний;
- нафто-ароматичний; ароматичний.

У парафінових нафтах усі фракції містять значну кількість алканів: бензинові – не менше 50 %, оливні – 20 % і більше.

У парафіно-нафтових нафтах містяться поряд із алканами в значних кількостях циклоалкани, вміст аренів невеликий.

Для нафтових нафт характерним є високий (до 60 % і більше) вміст циклоалканів у всіх фракціях; алканів у цих нафтах мало, як і смол та асфальтенів.

У парафіно-нафто-ароматичних нафтах вуглеводні всіх трьох класів містяться приблизно в рівних кількостях, твердих парафінів мало (не більше 1,5 %), а кількість смол та асфальтенів сягає 10 %.

Нафто-ароматичні нафти характеризуються переважним вмістом циклоалканів і аренів, особливо у важких фракціях, алкани є тільки в легких фракціях, причому в невеликій кількості, вміст твердого парафіну не перевищує 0,3 %, а смол і асфальтенів – 15–20 %.

Ароматичні нафти характеризуються високою густиною, у всіх фракціях міститься багато аренів.

У практиці застосовується умовний поділ нафти на легку, середню і важку відповідно до густини до 850, 850–950 і понад 950 кг/м³.

У нафтовій промисловості найчастіше застосовується класифікація нафти за місцем видобутку, густиною та вмістом сірки.

Нафти із певних джерел та із встановленим хімічним складом поділяються на марки або сорти, найвідомішими серед яких є три елітні сорти (також маркерні):

- West Texas Intermediate (WTI);
- Brent Crude;
- Dubai Crude.

Загалом виділяється близько 160 марок нафти, що підлягають міжнародній торгівлі, три зазначені вище сорти використовуються як головні. Виокремлюють кілька видів аналізу нафт і нафтових фракцій відповідно до способів вираження їхнього складу:

- груповий аналіз вуглеводнів за типом молекул із виділенням вмісту аренів, алкенів, циклоалканів та алканів;
- структурно-груповий аналіз складу з визначенням середнього вмісту структурних груп як таких, що побудовані з ароматичних кілець, насичених вуглеводневих кілець і алканових ланцюгів;
- аналіз індивідуального складу;
- елементний аналіз складу нафт за кількістю вуглецю, водню, сірки, азоту, кисню і мікроелементів.

Для аналізу нафт і нафтопродуктів застосовують різні методи їхнього попереднього виділення й розділення як за молекулярними масами, так і за хімічним складом.

Хімічні методи основані на неоднаковій реакційній здатності окремих компонентів, а фізичні (чи фізико-хімічні) – на різниці концентрацій компонентів у рівноважних фазах, що співіснують.

Серед методів виділення вуглеводневих компонентів маємо методи перегонки і ректифікації (звичайної, азеотропної, екстрактивної), екстракції, абсорбції, кристалізації (звичайної, екстрактивної), адсорбційної хроматографії, термодифузії, дифузії через мембрани, утворення аддуктів та комплексів, а також, до певної міри, хімічні методи.

Наприклад, алкани і циклоалкани *виділяють* методами ректифікації, адсорбції на цеолітах, карбамідної депарафінізації, мікробіологічної депарафінізації, каталітичної гідродепарафінізації, екстрактивної кристалізації, термодифузії, комплексоутворення з тіокарбамідом, а *арени* – методами екстракції, екстрактивної ректифікації, адсорбційної рідинної хроматографії.

Сірковмісні сполуки виділяють методами екстракції, адсорбційної хроматографії, утворення солей і комплексів; *азотовмісні* – методами екстракції, адсорбційної хроматографії, утворення комплексів; *кисневмісні* – лужного виділення, оброблення різними реагентами, адсорбційної

хроматографії, комплексоутворення, екстракцією; *асфальтено-смолисті* речовини – методами сольвентними, адсорбційними, термokatалітичними, хімічними тощо. Переробка нафти на нафтопереробних заводах містить у собі такі основні технологічні процеси:

- первинна переробка нафти – знесолення нафти (видалення солей і води), первинна перегонка нафти (розділення на фракції для наступної переробки або використання як товарної продукції), вторинна перегонка отриманих фракцій, бензину (розділення на вужчі погони);

- термічні процеси – термічний крекінг (додаткове отримання світлих нафтопродуктів термічним розкладанням залишків від перегонки), вісбрекінг (покращення якості котельного палива), коксування (отримання нафтового коксу, виробництво додаткових кількостей світлих нафтопродуктів із важких залишків);

- термokatалітичні процеси – каталітичний крекінг (додаткове отримання високооктанового бензину та дизпального термічним розкладанням важких фракцій за наявності каталізатора), каталітичний риформінг (каталітичне перетворення бензинових фракцій для отримання високооктанових вуглеводнів, індивідуальних ароматичних вуглеводнів і водню), гідроочищення дистилятів, мазутових і гудронових сірчистих залишків, гідрокрекінг (додаткове отримання світлих нафтопродуктів каталітичним розкладанням важких залишків за наявності водню);

- очищення світлих нафтопродуктів – сірчаноокислотне й лужне очищення, демеркаптанізація (очищення від меркаптанів), каталітична деароматизація (для отримання деароматизованих реактивних палив і бензинів-розчинників);

- виробництво ароматичних вуглеводнів – екстракція ароматичних вуглеводнів, ізомеризація та розділення ксилолів, деалкілування ароматичних вуглеводнів, диспропорціонування та трансалкілування;

- виробництво олив – сірчаноокисотно-лужне очищення, деасфальтизація гудрону, очищення селективними розчинниками, парними розчинниками, депарафінізація, гідрокрекінг, адсорбційне очищення, контактне і перколяційне доочищення, гідроочищення, виробництво парафінів;

- виробництво інших різних нафтопродуктів (бітумів, технічного вуглецю, присадок до олив тощо).

Усі процеси переробки нафти пов'язані з нагріванням чи охолодженням, що потребує всебічного вивчення теплових властивостей нафт і нафтопродуктів. Чим легша нафта або її фракція, тим більше значення має її коефіцієнт теплового розширення. Питома теплоємність нафт за температур

від 0 °С до 50 °С коливається у вузьких межах – від 1,7 Дж/кг до 2,1 Дж/кг. Найчастіше з підвищенням густини нафти вона зменшується.

Теплоємність окремих відгонів тієї самої нафти зменшується в міру підвищення густини, молекулярної маси фракцій і залежить від хімічного складу нафтопродукту та температури.

Теплота випару нафтових дистилатів за атмосферного тиску становить 160–320 кДж/кг.

Теплота згоряння нафт коливається від 40 МДж/кг до 45 МДж/кг, причому вона тим більша, чим менша густина нафти або фракцій.

Під час переробки нафти основна маса процесів супроводжується хімічними реакціями, розчиненням, адсорбцією, абсорбцією і змочуванням поверхонь реакторів, що протікають з поглинанням або виділенням тепла. Тепловий ефект процесу в цілому складається з теплот цих етапів.

Розчинення вуглеводневих газів і нафтової пари у рідких нафтопродуктах супроводжується виділенням тепла, яке дорівнює теплоті їхньої конденсації. Розчинення твердих вуглеводнів у рідких нафтопродуктах зазвичай супроводжується поглинанням тепла.

Під час адсорбції газів і нафтової пари на поверхні твердих тіл виділяється теплота, кількість якої залежить від природи речовини, яка адсорбується, та адсорбенту.

Під час занурення твердої речовини в рідкий нафтопродукт виділяється теплота змочування, величина якої залежить від природи речовини і хімічного складу нафтопродукту.

Для різних нафт поверхневий натяг на межі з повітрям становить 25–30 мН/м. Нафтопродукти, погано очищені від полярних домішок, також мають низький поверхневий натяг на межі з водою. Для добре очищених бензинів і олій поверхневий натяг становить до 50 мН/м. Найбільший поверхневий натяг за температури 20 °С мають ароматичні вуглеводні, найменший – алкани, а нафтени й олефіни займають проміжне положення. Поверхневий натяг вуглеводнів і нафтових фракцій лінійно зменшується з підвищенням температури і за критичної температури дорівнює нулю. Зі збільшенням тиску поверхневий натяг у системі газ-рідина зменшується.

Для нафт і нафтопродуктів, як для складних сумішей, немає однієї точки затвердіння чи точки плавлення, а характерна наявність температурних інтервалів затвердіння і плавлення. Рідка нафта зазвичай застигає за температури близько -20 °С, але іноді і за +10 °С, що залежить від вмісту в ній твердих парафінів. Найнижчу температуру затвердіння (до -80 °С) мають бензини.

Температурою спалахування називають температуру, за якої з нафтопродукту, що нагрівається в стандартних умовах, виділяється стільки пари, що вона, якщо піднести відкрите полум'я, й за доступності повітря загоряється з коротким спалахом, утворюючи легке полум'я, яке перебігає й відразу ж гасне. Чим вища температура кипіння нафтопродуктів, тим вища температура спалахування. Бензинові фракції мають температуру спалахування до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, гасові – понад $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, олійні від $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температура спалахування дає уявлення про те, наскільки продукти багаті легколеткими фракціями, і вказує на ступінь пожежонебезпечності та вибухонебезпечності нафтопродуктів.

Температура самозаймання – це температура, за якої нафтопродукт за наявності кисню повітря загоряється без зіткнення рідини чи її пари з полум'ям або іскрою, а тільки внаслідок підігріву ззовні (через стінку). Для бензину вона дорівнює $420\text{--}530\text{ }^{\circ}\text{C}$, гасу – $380\text{--}440\text{ }^{\circ}\text{C}$, газойлю – $340\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$, реактивного палива – $380\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Алкани мають найнижчу температуру самозаймання (пентан – $284,4\text{ }^{\circ}\text{C}$), нафтени – середню (циклопентан – $385\text{ }^{\circ}\text{C}$) і арени – найвищу (бензол – $591,7\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Колір нафти змінюється від жовтого до чорного зі збільшенням густини. Нафтові вуглеводні (бензин, лігроїн, гас та деякі висококиплячі продукти зазвичай безбарвні, якщо добре очищені. Однак найчастіше крекінг-бензини, гаси, висококиплячі продукти прямої перегонки нафти, залежно від ступеня очищення, мають ясно-жовтий і жовтий колір.

Для більшості нафт та їхніх фракцій характерна флуоресценція: вони мають синюватий або зеленкуватий колір у відбитому світлі, що пов'язано з наявністю в них хризену, октилнафталіну та інших багатоядерних вуглеводнів ароматичного ряду.

Нафти і нафтові фракції з температурою кипіння понад $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ наділені люмінесценцією – світінням, що виникає під час опромінення ультрафіолетовими променями. До люмогенних речовин входять нафтові кислоти, поліциклічні ароматичні вуглеводні та смоли. Показник заломлення нафтопродуктів визначають під час проходження світлового променя з повітря в нафтопродукт, і тому він завжди більший за одиницю. Для вуглеводнів різних класів, за однакової кількості атомів вуглецю в молекулах, найменшою рефракцією наділені алкани, потім – олефіни, нафтени та арени. Показник заломлення суміші вуглеводнів є адитивною функцією її складу, тому використовується під час визначення структурно-групового вуглеводного складу олій.

Оптична активність

Майже всі нафти та їхні важкі відгони мають здатність обертати площину поляризації променів світла, причому для більшості з них характерне слабке праве обертання. Оптична активність зростає з підвищенням температури кипіння фракції. Штучні нафти, на відміну від природних, оптичної активності не виявляють. Оптичну активність природних нафт пояснюють наявністю в них продуктів розкладу холестерину і фітостерину, тобто характерних стеринів, що містяться в рослинах і тваринах. Це наводять як один з доказів органічного походження нафти.

Діелектричні властивості

Безводні нафти й нафтопродукти є діелектриками, тому деякі з них застосовуються як електроізоляційний матеріал (парафін) або ізоляційне середовище (трансформаторна олія) у трансформаторах, оливових реостатах і вимикачах. Діелектрична проникність нафт і нафтопродуктів порівняно з іншими діелектриками невелика, їхня діелектрична стала коливається в межах 1,86–2,5. Вивчення діелектричних властивостей олій різного групового складу показало, що найбільш стійкими є електричні параметри олій, що не мають ароматичних вуглеводнів, асфальтено-смолистих речовин і твердих парафінів.

Електризація

Нафта і нафтопродукти під час тертя (у процесі заповнення сховищ і перекачування з великою швидкістю по трубах, а також фільтрації тощо) сильно електризуються, на їхній поверхні можуть накопичуватися заряди статичної електрики, у зв'язку з чим можливі вибухи і пожежі. Найбільш небезпечні з цього погляду світлі нафтопродукти, що електризуються особливо сильно. Щоб цьому запобігти, апаратуру, трубопроводи і резервуари заземлюють, а також застосовують спеціальні антистатичні присадки до нафтопродуктів.

Взаємна розчинність води і нафтопродуктів

З водою ані нафти, ані нафтопродукти практично не змішуються, а їхня взаємна розчинність дуже мала і не перевищує сотих часток відсотка. У нафтових вуглеводнях вода розчиняється в невеликих кількостях – від 0,003 % до 0,13 % за температури 40 °С. Розчинність води підвищується з підвищенням температури і зниженням молекулярної маси вуглеводнів. Взаємна розчинність

води та нафтопродуктів має велике практичне значення у зв'язку з можливістю виділення з моторного палива мікрокрапельок чи кристаликів води, що може ускладнювати роботу двигунів.

Дія органічних розчинників

Важливе значення в хімії нафти має питання щодо дії на нафту і нафтопродукти різних органічних розчинників. Аполярні розчинники цілком розчиняють нафту і нафтопродукти, крім твердих парафінів і церезинів. Спирти розчиняють нафтопродукти вибірково. Полярні органічні розчинники (анілін, нітробензол, фенол) добре розчиняють ароматичні вуглеводні і не розчиняють алкани та нафтени.

Повна розчинність нафтових вуглеводнів настає тільки за певної температури, яку називають *критичною температурою розчинення* (далі – КТР). У практиці дослідження хімічного складу нафтопродуктів велике поширення дістали КТР у аніліні – так звані анілінові точки (АТ). Найбільш низькі анілінові точки в аренів, середні – у нафтенів і олефінів і максимальні – в алканів.

Вибірковість дії розчинників покладена в основу методу «холодного фракціонування нафти». Метод вибіркового холодного розчинення й осадження застосовується під час очищення олій.

Нафтопродукти є добрими розчинниками жирів, олій, йоду, сірки, каучуку, причому розчинна здатність до жирів тим вища, чим більший вміст аренів.

Нафта за складом становить суміш компонентів, які залежно від будови й зовнішніх термобаричних умов перебувають у різних агрегатних станах: смоли і парафіни – у молекулярному, асфальтени – у колоїдному.

Зниження температури нафти до точки насичення і далі викликає зміну агрегатного стану компонентів, які спричиняють утворення центрів кристалізації та росту кристалів, що мають упорядковане розташування молекул.

Відомо *дві алотропні форми кристалів парафіну*. Для першої форми характерною є пластичність і злипання частинок парафіну під час стискання. Друга форма утворюється в процесі зниження температури нафти і відрізняється твердістю та крихкістю кристалів. Відмінності фізичних властивостей можна пояснити будовою кристалів. Першу форму виражено довгими ниткоподібними кристалами, другу – тонкими пластинками. Склад нафти зумовлює під час охолодження утворення не тільки кристалічної, а й аморфної структури, оскільки довгі вуглеводневі ланцюги не набувають

правильної орієнтації.

Фізико-хімічною характеристикою стану системи нафта-парафін є температура насичення нафти парафіном. Її визначають як експериментальними методами, так і аналітично.

У пластових умовах тверді вуглеводні ($C_{17}H_{36} - C_{60}H_{122}$), що виявляються в складі парафінових відкладів зазвичай розчинені в нафті. Під час зниження температури, тиску і розгазування розчинна здатність нафти стосовно парафіну погіршується. Це призводить до перенасичення нафти парафіном та переходу його частини в кристалічний стан. Кристалізація парафіну відбувається на стінках обладнання та механічних частинках у потоці нафти.

Вирішальну роль у формуванні відкладів відіграють кристали парафіну та їхні скупчення, що виникли безпосередньо на стінках обладнання. Завислі в потоці нафти кристали парафіну у формуванні відкладів участі практично не беруть. Завдяки кристалам такого типу відклади утворюються переважно на дні резервуарів.

Випадання парафіну й відкладення асфальтено-смолистих речовин у привибійній зоні відбувається під час видобування нафти з високим вмістом цих компонентів (понад 3–5 %) за умов, коли пластова температура й температура насичення нафти парафіном (кристалізації парафіну) близькі, та привибійна зона охолоджується до нижчих від них температурних значень. Охолодження її можливе в процесі розкриття нафтового пласта бурінням, під час припливу до свердловини газованої нафти (суміші нафти і вільного газу) або запомповування води (газу) у процесі експлуатації свердловин, під час проведення ремонтних робіт, пов'язаних із запомповуванням у продуктивний пласт великих об'ємів холодних рідин.

Для нафтових родовищ характерним є закономірне збільшення густини нафти в напрямку від склепіння структури до крил, супроводжуване зростанням вмісту парафіну, силікагелевих смол, асфальтенів та зменшенням виходу легких фракцій, що википають до 200 °С. Унаслідок гравітаційної диференціації вуглеводнів, спостережуваної в нафтах і розчинених газах, відбувається закономірне зниження коефіцієнта розчинності та збільшення температури насичення пластової нафти парафіном у напрямку від склепінних частин покладу до периферійних.

Алкани. Парафінові вуглеводні (інші назви – метанові, алкани) мають загальну формулу C_nH_{2n+2} , де n – кількість атомів вуглецю. Чотири перші представники цього ряду (метан, етан, пропан і бутан) за нормальних умов є газами, вуглеводні, які мають від 5 до 15 атомів вуглецю, – рідинами; а більш високомолекулярні – твердими тілами.

Алкани можуть мати нормальну будову у вигляді нерозгалуженого ланцюга або ізомеричну будову – у вигляді розгалуженого ланцюга.

Алкани від C_5 до C_9 , які входять до складу бензинових фракцій, за звичайних умов є рідинами. У середніх фракціях нафти виявлено алкани від C_{11} (ундекан) до C_{20} (ейкозан).

Нафтові парафіни становлять суміш переважно алканів із числом вуглецевих атомів у молекулі понад C_{16} (температура плавлення вище $27\text{ }^\circ\text{C}$), а основним компонентом церезинів є нафтові вуглеводні (високомолекулярні ацени) з малою кількістю алканів.

Алкани є достатньо інертними до багатьох хімічних реагентів. Алкани природного газу за температури близько $600\text{ }^\circ\text{C}$ розщеплюються з розривом зв'язків та утворенням алкенів та алканів, але з меншою кількістю вуглецевих атомів у молекулі, ніж у вхідних. Реакції проводяться за високої температури (піроліз) або за нижчої температури, але над каталізатором (дегідрування), у підсумку отримують етилен, пропілен, бутілени, бутадієн, ізопрен – основну сировину для виробництва спиртів, пластмас, синтетичного каучуку.

Крекінг (від англ. *cracking* – розщеплення) – це процес хімічного розщеплення нафтових вуглеводнів за високих температур або за наявності каталізаторів, унаслідок чого відбувається розрив зв'язків між атомами і утворюються вуглеводні, які можуть мати меншу кількість атомів вуглецю в молекулі, кратні зв'язки або розгалужений ланцюг.

Залежно від умов проведення процесу розрізняють:

– високотемпературний крекінг ($T = 530\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$; $0,12\text{--}0,60\text{ МПа}$, тривалість процесу $0,5\text{--}3\text{ с}$);

– низькотемпературний крекінг ($T = 440\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$; $1,9\text{--}3,0\text{ МПа}$; тривалість процесу $90\text{--}200\text{ с}$);

– каталітичний крекінг ($T = 470\text{--}530\text{ }^\circ\text{C}$; $70\text{--}370\text{ кПа}$; тривалість $2,5\text{--}5\text{ с}$; алюмосилікатні каталізатори);

– електрокрекінг – розщеплення алканів (найчастіше метану та етану) під дією електричного розряду ($T = 1\ 000\text{--}1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 0,14\text{ МПа}$, тривалість $0,010,1\text{ с}$);

– піроліз – розкладання вуглеводнів нафти за температур вище $900\text{ }^\circ\text{C}$, під час якого одночасно розривається більшість зв'язків $C\text{--}C$ і $C\text{--}H$ з утворенням газової сажі й коксового залишку, а також ненасичених вуглеводнів.

Контрольні запитання

Складіть умовне позначення нафти згідно з ГОСТ 9965-76.

Варіант 1

Вміст:	
– води, %;	0,35
– етилмеркаптану, ppm;	50
– сульфур, %;	0,24
– парафіну, %;	3,6
– механічних домішок, %;	0,02
– метилмеркаптану, ppm;	20
– хлоридів, мг/дм ³ ;	500
– сірководню, ppm.	31
Тиск насиченої пари, кПа	51,2
Вихід фракції, %:	
–200 °С;	22
– 300 °С;	40
– 350 °С.	51
Густина за t =15 °С, кг/м ³	900

Варіант 2

Вміст:	
– води, %;	0,085
– етилмеркаптану, ppm;	15
– сульфур, %;	1,82
– парафіну, %;	3,2
– механічних домішок, %;	0,045
– метилмеркаптану, ppm;	17
– хлоридів, мг/дм ³ ;	120
– сірководню, ppm.	56
Тиск насиченої пари, кПа	40,2
Вихід фракції, %:	
–200 °С;	20
– 300 °С;	45
– 350 °С.	50
Густина за t =15 °С, кг/м ³	850

Варіант 3

Вміст:	
– води, %;	0,51
– етилмеркаптану, ppm;	25
– сульфур, %;	2,1
– парафіну, %;	3,8
– механічних домішок, %;	0,15

– метилмеркаптану, ppm;	11
– хлоридів, мг/дм ³ ;	210
– сірководню, ppm.	35
Тиск насиченої пари, кПа	55
Вихід фракції, %:	
–200 °С;	27
– 300 °С;	50
– 350 °С.	63
Густина за t =15 °С, кг/м ³	860

Варіант 4

Вміст:	
– води, %;	0,35
– етилмеркаптану, ppm;	80
– сульфуру, %;	0,55
– парафіну, %;	2,5
– механічних домішок, %;	0,041
– метилмеркаптану, ppm;	5
– хлоридів, мг/дм ³ ;	220
– сірководню, ppm.	8,8
Тиск насиченої пари, кПа	49
Вихід фракції, %:	
–200 °С;	19
– 300 °С;	24
– 350 °С.	45
Густина за t =15 °С, кг/м ³	873

Варіант 5

Вміст:	
– води, %;	0,3
	5
– етилмеркаптану, ppm;	0,5
– сульфуру, %;	4
– парафіну, %;	0,01
– механічних домішок, %;	7
– метилмеркаптану, ppm;	80
– хлоридів, мг/дм ³ ;	-
Тиск насиченої пари, кПа	63
Вихід фракції, %:	
–200 °С;	25
– 300 °С;	40
– 350 °С.	49
Густина за t =15 °С, кг/м ³	831

Варіант 6

Вміст:	
– води, %;	0,8
– етилмеркаптану, ppm;	21
– сульфур, %;	3,1
– парафіну, %;	4
– механічних домішок, %;	0,01
– метилмеркаптану, ppm;	24
– хлоридів, мг/дм ³ ;	103
– сірководню, ppm.	20
Тиск насиченої пари, кПа	63
Вихід фракції, %:	
–200 °С;	21
– 300 °С;	41
– 350 °С.	54
Густина за t =15 °С, кг/м ³	861

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Кустовська А. Д. Альтернативні палива : підручник / А. Д. Кустовська, С. В. Іванов, Є. О. Бережний ; Національний авіаційний університет. – Київ : НАУ-друк, 2014. – 624 с.
2. Бойченко С. В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів : навч. посіб. / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, В. Ф. Новикова ; Національний авіаційний університет. – Київ : НАУ-друк, 2012. – 316 с.
3. Хіммотологія : електрон. підручник [Електрон. ресурс] / С. В. Бойченко, В. І. Терьохін, В. Ф. Новикова, Л. М. Черняк, Т. О. Луганова ; Національний авіаційний університет. – Електрон. текст. дані. – Київ : Національний авіаційний університет, 2020. – 184 с. – Режим доступу: [https://dspace.nau.edu.ua/handle/NAU/42353/.](https://dspace.nau.edu.ua/handle/NAU/42353/), вільний (дата звернення: 20.03.2024). – Назва з екрана.
3. Братичак М. М. Хімія нафти та газу : навч. посіб. / М. М. Братичак, В. М. Гунько ; Національний університет «Львів. політехніка» – Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2017. – 448 с.
4. Топільницький П. І. Дослідження не йоногенних деемульгаторів різної будови на штучних нафтових емульсіях : навч. посіб. / П. І. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук ; Національний університет «Львів. політехніка». – Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2017. – 148 с.
6. Білецький В. С. Основи нафтогазової інженерії : підручник / В. С. Білецький, В. Д. Орловський, В. Г. Вітрик ; Нац. техн. університет «Харків. політех. ін-т». – Полтава : Видавництво ТОВ «АСМІ», 2018. – 415 с.

ТЕРМІНОЛОГІЧНИЙ СЛОВНИК

Алкани – насичені парафінові вуглеводні з відкритим ланцюгом або ациклічні вуглеводні, що мають загальну формулу C_nH_{2n+2} .

Ароматичні вуглеводні – клас вуглеводнів, що містять бензолні ядра, які можуть бути конденсованими і мати насичені бічні ланцюги. До найважливіших ароматичних вуглеводнів належать бензол (C_6H_6) та його гомологи.

Асфальтени – найбільш високомолекулярні речовини з усіх виділених компонентів нафти. Молекулярні маси коливаються не більше за 600–1 600. Під час нагрівання асфальтени не плавляться, за температур вище 300 °С розкладаються з утворенням газів і коксу, що важко згорає. Нерозчинні в спирті, ефірі, ацетоні, пентані, петролейному ефірі. Легко розчиняються у бензолі, хлороформі, сірковуглеці.

Барель – одиниця виміру видобутку нафти та нафтопродуктів.

1 барель = 42 ам. галонів = 159 літрів; 6,29 барелів = 1 куб.

Бітуми – загальна назва твердих і рідких речовин або продуктів їхньої переробки, розчинних в органічних розчинниках і що складаються з вуглеводнів, а також їхніх кисневих, сірчистих та азотистих похідних. Розрізняються природні та штучні бітуми. Штучні бітуми є продуктами переробки нафти та кам'яного вугілля.

Бітуми нафтові – тверді або рідкі водонерозчинні органічні матеріали, що є сумішшю вуглеводнів та їхніх сірчистих, кисневих і азотистих похідних. До складу бітумів нафтових входять асфальтени, смоли та олії. Отримують бітуми нафтові із залишків від перегонки смолистих нафт, крекінгу та очищення олій.

Британська газова корпорація (БГК) – Державна корпорація, що займається закупівлею газу у нафтових компаній, а також його розподілом та продажом у Великій Британії.

Британська національна нафтова корпорація (БННК) – Державна корпорація, започаткована урядом Великої Британії для управління освоєнням британського сектора континентального шельфу.

Газ вільний – природний газ газових та газоконденсатних покладів, включаючи газ газової шапки.

Газ вуглеводневий – природний газ, вміст вуглеводневих компонентів якого перевищує 50 %.

Гази жирні – природні гази з групи вуглеводневих, що характеризуються підвищеним вмістом важких вуглеводнів на відміну від сухих газів, що практично їх не містять. Приблизні кількісні межі за вмістом важких вуглеводнів: жирний газ 25 % і більше, напівжирний газ 5–25 %, напівсухий 1–5 %, сухий 0–1 %. До категорії жирних газів належать гази, пов'язані з нафтовими покладами, розташованими в умовах, добре ізольованих від гіпергенних впливів, зокрема гази газоконденсатних покладів. До цієї категорії належать гази, утворені катагенним перетворенням органічної речовини сапропелевого типу.

Гази нафтові супутні – вуглеводневі гази (етан, пропан, бутан тощо), що йдуть у парі з нафтою та виділяються з неї під час сепарації; цінна сировина для нафтохімічної та хімічної промисловості.

Газ нафтовий – природний газ, сорбований нафтою в пластових умовах.

Газові гідрати (ГГ) – тверді кристалічні речовини – класичні представники клатратних сполук, які за зовнішніми ознаками нагадують сипкий сніг або дірчастий лід. Здатність утворювати гідрати мають усі гідрофобні гази та легколеткі органічні рідини, розміри молекули яких – у межах 3,8–9,2 (Ar, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, ізо-C₄H₁₀).

Газойль – проміжний дистиллят, отримуваний під час переробки нафти на стадії між мастилами та гасом; використовується для виробництва дизельного палива та спалюється в системах центрального опалення.

Газоконденсат – рідкі вуглеводні, що трапляються у поєднанні з природним газом.

Газолін – найбільш легкокипляча фракція, отримувана під час дистиляції нафт або рідкої частини газоконденсатів. Частина газоліну, що википає до 100 °С, називається легким газоліном.

Газ супутній – суміш вільного газу, що видобувається з газонафтового покладу, – з газової шапки і нафтового газу.

Груповий вуглеводневий склад палива – хімічний склад палива, що характеризується вмістом (у масових або об'ємних відсотках) вуглеводнів різних груп (ароматичних, ненасичених, нафтенів, парафінів).

Гудрон – чорна смолиста маса різної консистенції, що залишається після відгону від нафти легкої та більшої частини олійних фракцій. Вихід гудрону з різних нафт зазвичай становить 15–30 % на нафту.

Дистиллят – продукт перегонки (дистиляції). Щодо нафтових продуктів дистилятами називаються неочищені фракції, які отримують під час перегонки нафти, наприклад, неочищений бензин, гас, олива.

Мазут – залишок після атмосферної перегонки нафти, становить приблизно половину маси нафти.

Нафтени – аlicиклічні насичені вуглеводні, що містяться переважно у нафтах (звідси і назва). Найважливіші представники нафтенів – циклопентан, циклогексан та їхні алкілпохідні.

Октанове число – умовна кількісна характеристика детонаційних властивостей бензину, чисельно тотожна відсотковому за обсягом вмісту в його суміші ізookтану, що добре детонує, з н-гептаном, що детонує погано.

Сапропеліт – каустобіоліт вугільного ряду, що формується з нижчих рослин в умовах озерного або лагунного режиму. Падаючи на дно застійної водойми, відмерлі водорості у суміші з донним мулом утворюють сапропель. Процес вуглефікації перетворює сапропель на сапропеліт.

Технічна класифікація – умовне позначення нафти, що складається з чотирьох цифр відповідно до **ГОСТ 9965-76 Нафта. Для нафтопереробних підприємств.**

Товарна нафта – нафта, що відповідає вимогам ГОСТ 9965-76.

Установка АВТ – установка атмосферно-вакуумної перегонки нафти.

Установка АТ – установка атмосферної перегонки нафти.

Установка ВТ – установка вакуумної перегонки нафти.

Фракціонування нафти – поділ нафти на фракції.

Фракція палива – частина палива, що характеризується певними температурними межами википання.

Цетанове число – умовна кількісна характеристика самозаймистості дизельних палив у циліндрі двигуна. Цетанове число визначають у строго контрольованих умовах; як еталони застосовують цетан (звідси й назва) та а-метилнафталін, цетанове число яких прийнято такими, що дорівнюють 100 і 0 відповідно. Стійкість до самозаймання досліджуваного палива характеризують складом суміші цетану та а-метилнафталіну, еквівалентної за цією властивістю досліджуваному паливу; чисельно цетанове число виражають відсотковим (за обсягом) вмістом цетану в такій суміші.

Шифр технологічної характеристики нафти – поєднання позначень класу, типу, групи, підгрупи та виду нафти, який є її технологічним паспортом, що визначає напрямок її переробки.

ДОДАТОК А

Розподіл вуглеводнів за фракціями нафти

1	Парафінові вуглеводні (C_nH_{2n+2})
2	Моноциклічні нафтени (C_nH_{2n})
3	Біциклічні нафтени (C_nH_{2n-2})
4	Трициклічні нафтени (C_nH_{2n-4})
5	Одноядерні ароматичні вуглеводні (C_nH_{2n-6})
6	Двоядерні ароматичні вуглеводні (C_nH_{2n-12})
7	Триядерні ароматичні вуглеводні (C_nH_{2n-18})
8.	Чотириядерні ароматичні вуглеводні (C_nH_{2n-24})

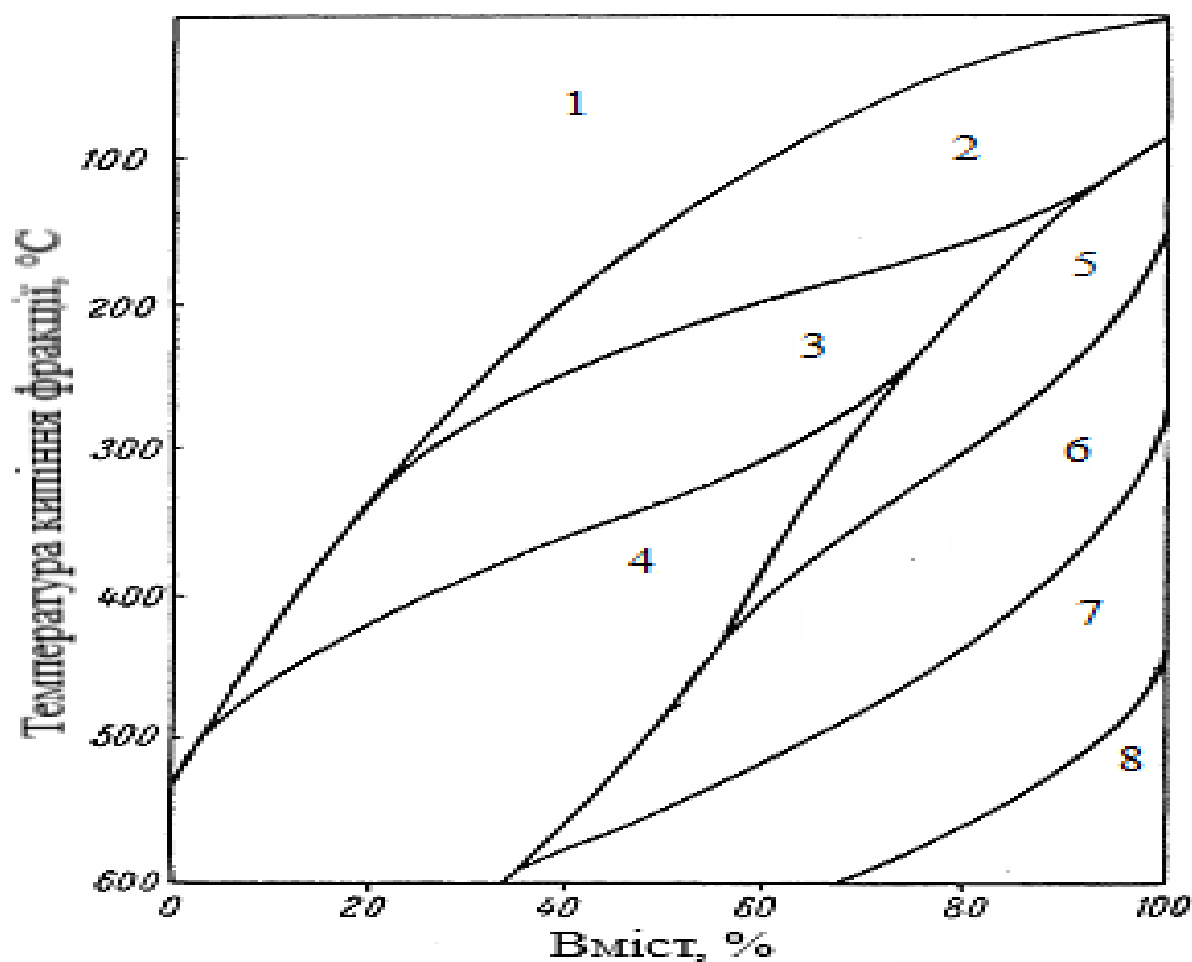


Рисунок А.1 – Розподіл вуглеводнів за фракціями нафти

Електронне навчальне видання

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання самостійних робіт
із навчальної дисципліни

«ХІМІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ»

*(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти
денної форми навчання зі спеціальності
185 – Нафтогазова інженерія та технології)*

Укладач **НЕСТЕРЕНКО** Сергій Вікторович

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *О. В. Михаленко*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2023, поз. 175М

Підп. до друку 28.05.2024. Формат 60 × 84/16.

Ум. друк. арк. 4,3.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: office@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.