

Л 2015
1467 К

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



Х.А. Суербаев

Химия и технология переработки нефти и газа



FOLIANT

ВЫСШЕЕ



ОБРАЗОВАНИЕ

Х.А. Суербаев

**Химия и технология
переработки нефти и газа**

Учебник

ИЗДАТЕЛЬСТВО
FOLIANT

Астана - 2013

УДК
ББК 33.36 я 73
С 893 ✓

*Рекомендовано к изданию УМС РУМС МОН РК при КазНУ имени аль-Фараби
по специальности «5В0721 – Химическая технология органических веществ»
(протокол № 2 от 18.05.2012 г.)*

Рецензенты:

Абилов Ж.А. – доктор химических наук, профессор

Бутин Б.М. – доктор химических наук, профессор

Курманкулов Н.Б. – доктор химических наук, профессор

Утельбаев Б.Т. – доктор химических наук, профессор

С 89 Суербаев Х. А.
Химия и технология переработки нефти и газа: Учебник. – Астана: Фолиант,
2013. – 304 с.

ISBN 978-601-292-721-4

В учебнике приведены сведения о классификации, составе и свойствах нефти, нефтяных газов и важнейших нефтепродуктов. Рассмотрены наиболее важные процессы переработки нефти и газов: термический крекинг, пиролиз, каталитический крекинг, каталитический риформинг, а также гидрогенизационные процессы, синтез высокооктановых добавок к моторному топливу, производство парафинов, церезинов, пластических смазок, нефтяных битумов, нефтяных кислот и нефтяных сульфокислот. Рассмотрены основные технологические схемы современных нефтеперерабатывающих заводов.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям «Химическая технология органических веществ» и «Нефтехимия».

УДК 622.32 (075.8)
ББК 33.36 я 73

ISBN 978-601-292-721-4

© Суербаев Х.А., 2013
© Издательство «Фолиант», 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Глава 1. Нефть и газ: происхождение и условия залегания в горных породах; поиск и разведка; добыча и переработка	7
1.1. Мировые запасы нефти и газа.	
Основные нефтегазоносные районы Казахстана	11
Глава 2. Химический состав и физические свойства нефти и газа	14
2.1. Классификация нефти	14
2.2. Фракционный и химический состав нефти и газа	14
2.2.1. Фракционный состав нефти.....	14
2.2.2. Химический состав нефти	16
2.3. Основные физические свойства нефти.....	30
2.4. Нефтяные газы	37
2.4.1. Виды нефтяных газов. Состав и направления использования	37
2.4.2. Очистка и осушка газов.....	39
2.4.3. Разделение газов.....	41
Глава 3. Методы исследования химического состава нефти и нефтепродуктов.....	49
3.1. Способы разделения компонентов нефти	49
3.2. Методы анализа состава светлых дистиллятов нефти	54
Глава 4. Важнейшие нефтепродукты. Характеристика и применение	59
4.1. Важнейшие виды нефтепродуктов	59
4.2. Топливо для карбюраторных двигателей.....	66
4.3. Топливо для воздушно-реактивных двигателей.....	71
4.4. Дизельное топливо	75
4.5. Нефтяные масла. Присадки к маслам	77
Глава 5. Подготовка нефти к переработке.....	85
5.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах. Стабилизация нефти	85
5.2. Переработка попутных газов и газоконденсата	88
5.3. Обезвоживание и обессоливание нефти	89
Глава 6. Первичная перегонка нефти	97
6.1. Назначение первичной перегонки	97
6.2. Технологические схемы установок первичной перегонки нефти	103
6.3. Вторичная перегонка нефтяных фракций.....	110
Глава 7. Термические процессы переработки нефти	113
7.1. Химические основы термических процессов переработки нефти	113

7.1.1. Термические процессы переработки нефти в газовой фазе.....	113
7.1.2. Особенности термических процессов переработки нефти в жидкой фазе	125
7.2. Термический крекинг	126
7.2.1. Влияние различных факторов на процесс термического крекинга.....	128
7.2.2. Основная аппаратура и эксплуатация установок термического крекинга	131
7.3. Пиролиз.....	133
7.3.1. Назначение, параметры и продукты процесса пиролиза	133
7.3.2. Установка пиролиза	136
7.4. Коксование нефтяных остатков	144
7.4.1. Назначение и основные типы установок коксования нефтяных остатков.....	144
7.4.2. Технологическая схема и режим работы установок замедленного коксования	148
Глава 8. Термокаталитические процессы переработки нефтяных фракций	154
8.1. Катализ и катализаторы.....	154
8.2. Каталитический крекинг	159
8.2.1. Химические основы процесса каталитического крекинга	159
8.2.2. Реакции, протекающие при каталитическом крекинге	162
8.2.3. Каталитический крекинг алканов.....	168
8.2.4. Каталитический крекинг циклоалканов	170
8.2.5. Каталитический крекинг алкенов.....	172
8.2.6. Каталитический крекинг алкилароматических углеводородов	173
8.2.7. Макрокинетика процесса и сопутствующие реакции	174
8.2.8. Катализаторы крекинга.....	178
8.2.9. Сырье, параметры и продукты каталитического крекинга	190
8.2.10. Установка каталитического крекинга с шариковым катализатором ..	194
8.3. Каталитический риформинг.....	200
8.3.1. Химические основы процесса каталитического риформинга	202
8.3.2. Катализаторы риформинга	206
8.3.3. Кинетика и тепловые эффекты риформинга	208
8.3.4. Каталитический риформинг в промышленности.....	209
8.3.5. Установка платформинга.....	212
8.3.6. Выделение ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга	215

8.4. Гидрогенизационные процессы переработки нефти	217
8.4.1. Химические основы гидрогенизационных процессов.....	220
8.4.2. Катализаторы гидрогенизационных процессов	232
8.4.3. Основные технологические параметры гидрогенизационных процессов.....	235
8.4.4. Производство водорода для гидрогенизационных процессов.....	238
8.4.5. Процессы гидроочистки	244
8.4.6. Процессы гидрокрекинга	249
8.4.7. Процессы гидродеалкилирования и гидрирования	255
Глава 9. Каталитический синтез высокооктановых компонентов моторного топлива	262
9.1. Изомеризация алканов C_4-C_6	262
9.2. Алкилирование разветвленных алканов алкенами	265
9.3. Полимеризация алкенов	269
Глава 10. Основы технологии производства нефтяных масел.....	272
Глава 11. Производство парафинов, церезинов, пластичных смазок, кислот и сульфокислот из нефти	275
11.1. Твердые парафины и церезины.....	275
11.2. Пластичные смазки	278
11.3. Нефтяные битумы	283
11.4. Нефтяные кислоты	287
11.5. Нефтяные сульфокислоты	289
Глава 12. Основные технологические схемы современных нефтеперерабатывающих заводов.....	292
Литература.....	298

ВВЕДЕНИЕ

Учебник посвящен химии и технологии переработки нефти и газа, относящейся к нефтеперерабатывающей (газоперерабатывающей) промышленности. Как известно, в нефтеперерабатывающей промышленности перерабатывается подавляющая часть (~90%) всей суммарной добычи нефти в мире. В настоящее время нефтеперерабатывающая промышленность выпускает более 500 различных нефтепродуктов. Среди них, прежде всего, следует выделить производимые из нефти в огромных количествах нефтепродукты топливного направления – бензины (карбюраторное топливо), реактивное, дизельное, газотурбинное, котельное и печное топливо. К продукции нефтеперерабатывающей промышленности относятся также смазочные и специальные масла, пластичные смазки, парафины и церезины, многочисленные марки битумов для дорожного строительства, технический углерод (сажа), нефтяной кокс, присадки к топливу и маслам и многие другие товарные продукты.

Книга состоит из 12 глав. Первая глава посвящена происхождению и условиям залегания нефти и газа в горных породах; их поиску, разведке, добыче и переработке, вторая глава посвящена химическому составу и физическим свойствам нефти и газа, третья – методам исследования химического состава нефти и нефтепродуктов, четвертая – характеристикам и применению важнейших нефтепродуктов, пятая – подготовке нефти к переработке, шестая – первичной перегонке нефти, седьмая – термическим процессам переработки нефти, восьмая – термokatалитическим процессам переработки нефтяных фракций, девятая – каталитическому синтезу высокооктановых компонентов моторного топлива, десятая – основам технологии производства нефтяных масел, одиннадцатая – производству парафинов, церезинов, пластичных смазок, кислот и сульфокислот из нефти. В двенадцатой главе рассмотрены основные технологические схемы современных нефтеперерабатывающих заводов.

ГЛАВА 1. НЕФТЬ И ГАЗ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ И УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ; ПОИСК И РАЗВЕДКА; ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА

Нефть – жидкий горючий минерал, относится к каустобиолитам; представляет собой сложную смесь различных углеводородов и гетероорганических соединений.

По внешнему виду нефть – маслянистая, чаще всего темная, жидкость, флуоресцирующая на свету. Цвет ее зависит от содержания и строения смолистых веществ. Встречаются иногда красные, бурые и даже почти бесцветные сорта нефти. Нефть легче воды. Взаимная растворимость нефти и воды ничтожна, однако при интенсивном перемешивании образуются иногда очень стойкие нефтяные эмульсии.

Вязкость нефти может быть различной в зависимости от состава, но всегда значительно выше, чем у воды. В отличие от твердых каустобиолитов – каменных и бурых углей, сланцев, торфа – нефть содержит очень мало золы. Нефть – горючий материал. Теплота ее сгорания 42 МДж/кг, т.е. выше, чем у твердых горючих ископаемых.

Вопрос происхождения нефти до сих пор еще не получил однозначного решения. Наиболее принята органическая теория происхождения нефти.

Сущность органической теории происхождения нефти заключается в том, что нефть и газ образуются из органического вещества, находящегося в рассеянном состоянии в осадочных породах. Считается, что основным органическим материалом, накапливающимся в осадочных породах, являются отмершие остатки микрофлоры и микрофауны (планктон, бентос и др.), развивающиеся в морской воде, к которым примешивались остатки животного и растительного мира.

В верхних слоях осадочной породы захороненный органический материал подвергается воздействию кислорода и бактерий и в значительной мере разлагается с образованием газов (CO_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 и др.) и растворимых в воде жидких продуктов. Наиболее устойчивая к химическому и бактериальному воздействию часть исходного органического материала остается в осадке.

В дальнейшем, по мере погружения в толщу осадочной породы, эти органические вещества в течение многих миллионов лет на глубине 1,5-3,0 км и ниже подвергаются уже в восстановительной среде действию

повышенных температур (примерно до 120-150, реже 200 °С) и давления 10-30 МПа, а также каталитическому влиянию вмещающих пород (в основном глины). По современным воззрениям именно в этой стадии в результате термических и термокаталитических процессов органические вещества, и главным образом, липиды (жиры, воска, масла) превращаются в углеводороды нефти.

Нефтеобразование – весьма сложный, многостадийный и очень длительный химический процесс, детали механизма которого пока не ясны. Так как исходный органический материал находится в рассеянном состоянии, то очевидно, что продукты его превращения – нефть и газ – также первоначально рассеяны в нефтематеринской, чаще всего глинистой породе. Но вследствие своей подвижности нефть и газ, так же как и вода, способны передвигаться в толще пород. Геологи называют эти перемещения *миграцией*. Различают первичную и вторичную миграцию. В результате первичной миграции из нефтематеринских пород нефть и газ собираются в соседствующих пористых песчаных и карбонатных породах. Миграция может происходить в результате различных факторов: отжатия или прорыва вследствие давления породы, диффузии, особенно газов, перемещения с водой, растворения жидких веществ нефти в газах при высоких

давлениях и перемещения в виде парогазовой смеси, фильтрации по порам и трещинам вмещающих пород при наличии перепада давления и др.

В дальнейшем в результате движения по пористым пластам и при вертикальной миграции, возникающей под влиянием гравитационного и тектонического факторов, нефть и газ скапливаются в так называемых ловушках, т.е. в таких участках пористых горных пород, откуда дальнейшая миграция невозможна или очень затруднена.

Скопления нефти в этих ловушках называются нефтяными залежами. Если количество нефти (или газа) в залежи достаточно велико или в данной структуре пластов горных пород имеется несколько залежей, то говорят о нефтяном, нефтегазовом или газовом месторождении.

Как правило, большая часть нефтяных ловушек – залежей находится на значительной глубине (900-2300 м). Выходы нефти на поверхность земли достаточно редки. На таких близких к поверхности земли месторождениях в давние времена, в частности в Азербайджане, возникла колоссальная добыча нефти.

Задачей геологов-нефтяников является поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений. В настоящее время поиски нефти осуществляются сочетанием геологических, геофизических и геохимических методов.

Геологический метод заключается в изучении структуры осадочных пород с помощью шурфов и скважин. Эти скважины могут достигать значительной глубины. По результатам бурения составляют структурные карты, на которых отмечают состав, возраст горных пород и особенности рельефа пластов. Далее бурят поисковые скважины для обнаружения нефтяных или газовых ловушек. После нахождения залежей начинают разведочное бурение, чтобы установить размеры нефтеносной площади и запасы нефти или газа.

Геофизические методы исследования горных пород начали развиваться сравнительно недавно. Они базируются на измерении точнейшими приборами таких явлений и физических параметров, как гравиметрические аномалии и магнитные аномалии, электропроводность пород, особенности распространения сейсмических колебаний, возникающих при искусственных взрывах в неглубоких скважинах. Применяются также акустические и радиометрические методы с использованием нейтронной бомбардировки скважин.

Комплексное применение геофизических и геологических методов значительно расширило возможности изучения структуры пород, нахождения ловушек, установления глубины и точного нахождения нефтяных пластов.

Для извлечения нефти из земных глубин, так же как при поиске и разведке, бурят скважины чаще всего в вертикальном направлении, но современная техника позволяет бурить и наклонные скважины под любым углом.

Для разрушения породы применяют разнообразные долота, чаще всего шарошечного типа. Они состоят из зубчатых конусов, которые, перекачиваясь по породе, дробят и истирают ее. В последнее время стали применять алмазные долота. При работе долото должно все время вращаться. Это достигается либо вращением всей бурильной системы труб (роторное бурение), либо применением турбобура или электробура. В этом случае вместе с долотом в забой скважины спускается многоступенчатая турбина или электродвигатель, которые и приводят долото в действие. Это наиболее прогрессивный метод. Им преимущественно пользуются при бурении газовых и нефтяных скважин. Удаление из скважин измельченной, раздробленной породы производится путем нагнетания в скважину через бурильные трубы глинистого раствора. Роль этого раствора при бурении очень велика. С его помощью выносятся из скважины порода, охлаждается бурильный инструмент, цементируется поверхность ствола скважины, что препятствует его разрушению и прорыву воды, нефти и газа. Кроме того, глинистый раствор при турбинном бурении

является двигателем, приводящим в действие турбину и долото. Глубина нефтяных и газовых скважин при современной технике бурения может достигать 6-7 км. В перспективе бурение скважин глубиной до 10-15 км.

По мере проходки скважины необходимо наращивать бурильные трубы. Отдельная труба имеет длину 6-10 м. На обоих концах трубы имеется нарезка для соединения с другими трубами. Кроме бурильных труб, в скважину вводят также обсадные, стальные трубы большого диаметра (до 426 мм) для крепления ствола. Все трудоемкие операции на бурильной установке теперь механизированы.

Когда скважина доходит до продуктивного пласта, в нее опускают эксплуатационную колонну труб, снабженную наверху системой труб, задвижек и штуцера, для предотвращения открытого фонтанирования. Такая «фонтанная елка» выдерживает давление до 25 МПа и выше. Далее глинистый раствор в скважине заменяют водой, и скважина как бы раскупоривается, так как давление в ней ослабляется. Чтобы вызвать приток нефти к скважине, обсадные трубы у пласта простреливаются пулевыми или торпедными перфораторами. Нефть и газ в залежи находятся под давлением пластовых вод, газа и упругости сжатых пород. Так как это давление по мере добычи нефти снижается, то для его поддержания за пре-

делы контура месторождения нагнетают воду (законтурное обводнение) или компрессорами накачивают газ.

Если давление в нефтяном пласте высокое, то добычу нефти ведут *фонтанным способом* через запорную арматуру. Нефть в данном случае поступает в трапы и емкости из недр земли под собственным давлением. Если давление в пласте мало, то нефть добывают методом газлифта (*компрессорный способ*). В скважину через кольцевое пространство между трубами накачивают под давлением до 5 МПа природный газ. В забое скважины он смешивается с нефтью, облегчает ее, что и способствует ее поступлению в эксплуатационную колонну труб.

Третьим способом добычи нефти является *глубинно-насосный*. Он применяется при эксплуатации глубоких скважин и при большом падении давления в пласте. Поршневые насосы опускаются в скважину. С помощью колонны штанг они соединяются со станком-качалкой. Балансирный станок-качалка приводится в действие от электродвигателя и осуществляет возвратно-поступательное движение плунжера насоса. Насос все время работает и нефть постепенно выкачивается на поверхность. В последнее время стали применять центробежные насосы с электродвигателем по типу электробура.

Значение нефти и газа для энергетики, транспорта, обороны страны,

разнообразных отраслей промышленности и для удовлетворения бытовых нужд населения в наш век исключительно велико. Нефть и газ играют решающую роль в развитии экономики любой страны. Природный газ – очень удобное для транспортировки по трубопроводам дешевое энергетическое и бытовое топливо. Из нефти вырабатываются разнообразные виды жидкого топлива: бензины, керосины, реактивные и дизельные сорта горючего – для двигателей внутреннего сгорания, газотурбинное топливо для локомотивов и мазут для котельных установок. Из более высококипящих фракций нефти вырабатывается огромный ассортимент смазочных и специальных масел и пластичных смазок. Из нефти вырабатываются также парафин, технический углерод (сажа) для резиновой промышленности, нефтяной кокс, многочисленные марки битумов для дорожного строительства и многие другие товарные продукты.

Исключительно велико значение углеводородных газов, ароматических углеводородов, жидких и твердых парафинов и других продуктов, выделенных из нефти, как сырья для дальнейшей химической переработки.

Нефть и углеводородные газы являются прекрасным и, пожалуй, универсальным химическим сырьем для производства огромного количества химических продуктов и потребительских товаров.

Химическая переработка нефтяного и газового сырья получила ныне название нефтехимического синтеза. Уже в настоящее время 25% мировой химической продукции выпускается на основе нефти и углеводородных газов. Ближайшие перспективы развития нефтехимической промышленности исключительно благоприятны как по масштабам производства, так и по безграничному разнообразию промежуточных и конечных продуктов синтеза.

К нефтехимической продукции относятся: пластические массы, синтетические каучуки и смолы, синтетические волокна, синтетические моющие средства и поверхностно-активные вещества, некоторые химические удобрения, присадки к топливу и маслам, синтетические смазочные масла, белково-витаминные концентраты, многочисленные индивидуальные органические вещества: спирты, кислоты, альдегиды, кетоны, хлорпроизводные, эфиры, гликоли, полигликоли, глицерин и другие, применяющиеся в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в быту.

1.1. Мировые запасы нефти и газа. Основные нефтегазоносные районы Казахстана

По различным оценкам доказанные мировые запасы нефти достигают 143,4 млрд тонн (или 1035 млрд баррелей); при этом из них приходится

на Ближний Восток – 91,2, Центральную и Южную Америку – 13,0, Северную Америку – 11,5, Африку – 10,1, Россию – 6,7, Европу – 2,7, на остальные страны – 8,2 млрд тонн. Крупнейшим в мире запасом нефти (~260 млрд баррелей) обладает Саудовская Аравия.

Мировые запасы природного газа по странам распределены следующим образом (в %): Россия – 38,4, Иран – 15,8, Катар – 5,8, Саудовская Аравия – 4,8, Абу-Даби – 3,8, США – 3,2, Алжир – 3,1, Венесуэла – 2,8, Нигерия – 2,4, Ирак – 2,1, другие страны – 18,6. По разведанным запасам газа Россия занимает первое место в мире (38,4% мировых запасов) и в настоящее время обеспечивает до 30% его мировой добычи.

Казахстан входит в число 15-ти государств, обладающих наибольшими запасами углеводородного сырья. Без учета ресурсов морских месторождений, разведанные на территории страны запасы нефти и газового конденсата составляют 2,9 млрд тонн, газа – 1,8 трлн м³. В недрах Казахстана залегает 2% доказанных мировых запасов углеводородов.

Прогнозные ресурсы нефти и конденсата на суше и на Каспийском шельфе Казахстана оцениваются на уровне 12-13 млрд тонн.

Нефтегазоносные районы республики, на которых расположено около 210-ти месторождений углеводоро-

дов (100 нефтяных, 67 нефтегазовых, 22 газовых и 11 конденсатных), занимают площадь около 1,7 млн км² (примерно 62% территории Казахстана). Причем, на долю пяти месторождений приходится 2/3 извлекаемых запасов углеводородов страны (более половины – запасы Тенгиза, оставшийся объем приходится на 4 других крупнейших нефтегазоносных участка суши – месторождения Узень и Карачаганак, Жанажолскую и Кумкольскую группы месторождений).

Месторождения находятся на территории шести областей Казахстана: Актюбинской, Атырауской, Западно-Казахстанской, Карагандинской, Кызылординской и Мангыстауской. При этом примерно 70% запасов углеводородов сконцентрировано на западе Казахстана.

Наибольшими разведанными запасами нефти обладает Атырауская область, на долю которой приходится более трети разведанных запасов жидких углеводородов Казахстана. Крупнейшее месторождение области – Тенгизское (около трети разведанных запасов нефти республики).

На территории Мангыстауской области сосредоточено около четверти извлекаемых запасов нефти страны. Здесь открыто около 70-ти месторождений, из которых крупнейшими являются – Узень, Жетыбай, Каламкас, Каражамбас. При этом Узень

остается вторым по значимости месторождением республики, на долю которого приходится более 10% извлекаемых запасов суши Казахстана.

Около 15-ти месторождений углеводородов находятся на территории Западно-Казахстанской области. Наиболее крупным является Карачаганакское нефтегазоконденсатное месторождение, которое входит в число трех крупнейших месторождений республики.

В Актюбинской области открыто около 25-ти месторождений углеводородов, из них наиболее крупным является Жанажолская группа месторождений с извлекаемыми запасами нефти и конденсата около 170 млн тонн.

На границе Кызылординской и Карагандинской областей находится пятая по значимости нефтегазовая провинция Казахстана – Кумкольская группа месторождений.

95% разведанных запасов газа Казахстана сосредоточено на западе страны (Атырауская, Западно-Казахстанская, Мангыстауская области).

Промышленные запасы газа преимущественно связаны с нефтяными, нефтегазовыми и нефтегазоконденсатными месторождениями, прежде всего с четырьмя крупнейшими из них – Карачаганакским нефтегазоконденсатным, Тенгизским нефтяным, Имашевским нефтегазоконденсатным и Жанажольским нефтегазоконденсатным. Суммарные запасы чисто газовых месторождений, большинство которых относится к категории мелких, составляют не более 1,5%.

В ближайшие годы ожидается увеличение запасов газа в 1,5-2,0 раза за счет ресурсов газа новых месторождений на акватории Каспийского моря. По прогнозам запасы газа месторождения Кашаган на севере Каспия составляют более 3,0 трлн м³, из них извлекаемые более 1,0 трлн м³.

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ГАЗА

2.1. Классификация нефти

Нефть разных месторождений отличается друг от друга по физическим и химическим свойствам. Свойства нефти определяют направление ее переработки, решающим образом влияя на качество получаемых нефтепродуктов. Поэтому для выбора наилучшего варианта переработки нефти имеет большое значение классификация нефти, отражающая их химическую природу.

Существуют всевозможные химические, генетические, промышленные и товарные классификации нефти. Наиболее важными являются химические и технологические классификации. В основу химической классификации положен групповой углеводородный состав фракции, выкипающей при 250-300 °С. В зависимости от преобладания в этой фракции углеводородов какого-нибудь одного класса (выше 50%) нефть делится на 3 основных типа: метановые (парафиновые), нафтеновые и ароматические. При содержании в этой фракции 25% (и более) углеводородов других классов нефть делится на смешанные типы:

метано-нафтеновые, нафтено-метановые, ароматическо-нафтеновые, нафтено-ароматические, ароматическо-метановые, метано-ароматические и метано-ароматическо-нафтеновые.

По технологической классификации нефть в зависимости от содержания в ней серы делится на три класса: I класс – малосернистая нефть с содержанием серы от 0 до 0,5%; II класс – сернистая нефть с содержанием серы от 0,51 до 1,9%; III класс – высокосернистая нефть с содержанием серы более 1,9%. Далее нефть подразделяют на типы – по выходу фракций до 350 °С; группы – по потенциальному содержанию базовых масел; подгруппы – по индексу вязкости базовых масел; виды – по содержанию твердых парафинов в нефти.

2.2. Фракционный и химический состав нефти и газа

2.2.1. Фракционный состав нефти

В условиях лабораторной перегонки нефти или нефтепродуктов при постепенно повышающейся температуре отдельные компоненты отгоняются в порядке возрастания их температур

кипения, или, что то же самое, в порядке уменьшения давления их насыщенных паров. Следовательно, нефть и ее продукты характеризуются не температурами кипения, а температурными пределами начала и конца кипения и выходом отдельных фракций, перегоняющихся в определенных температурных интервалах. По результатам перегонки и судят о фракционном составе.

При исследовании новых сортов нефти фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками. Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций, в % масс. Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а остальных во избежание термического разложения – под различным вакуумом. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до фракций с концом кипения 475-550 °С.

В условиях промышленной перегонки нефти для разделения ее на различные фракции применяют не постепенное испарение, как на лабораторных аппаратах, а так называемое однократное испарение с дальнейшей ректификацией. При этом отбирают,

как правило, следующие фракции, или дистилляты: бензиновый, перегоняющийся в пределах от начала кипения до 180 °С, керосиновый (120-315 °С), дизельный или керосино-газойлевый (180-350 °С) и различные промежуточные погоны. Из этих дистиллятов вырабатывают так называемые светлые нефтепродукты: авиационные и автомобильные бензины; бензины-растворители; авиационные и осветительные керосины; различные сорта дизельного топлива. Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный фракционный состав.

Остаток после отбора светлых дистиллятов называется мазутом. Мазут разгоняют под вакуумом на различные масляные фракции, из которых получают смазочные и специальные масла. Остаток после разгонки мазута (выше 500 °С) называется, в зависимости от вязкости, гудроном или полугудроном. Гудрон является сырьем для получения высоковязких смазочных масел и различных битумов.

Нефть различных месторождений сильно отличается друг от друга по фракционному составу, а, следовательно, по потенциальному содержанию бензиновых, керосиновых, дизельных и масляных дистиллятов. Очевидно, что фракционный состав той или иной нефти предо-

пределяет пути ее промышленной переработки. Легкие сорта нефти, содержащие небольшое количество масляных фракций, встречаются очень редко.

2.2.2. Химический состав нефти

Основными элементами, входящими в состав нефти, являются углерод и водород. Содержание углерода в нефти колеблется в пределах 82-87%, водорода 11-14%, серы 0,1-5%. Содержание азота и кислорода у большинства сортов нефти, как правило, не превышает десятых долей процента.

Нефть состоит из смеси алкановых (парафиновых), циклоалкановых (нафтеновых) и ароматических углеводородов, а также кислородных, сернистых и азотистых соединений. Последние, часто называемые гетероорганическими соединениями нефти, сосредоточены в основном в тяжелых фракциях и особенно в смолисто-асфальтеновой части.

Алканы

Алканы нефти представляют собой газообразные, жидкие или твердые вещества. Газообразные алканы (C_1 - C_4 алканы) входят в состав попутных и природных газов. Соединения, содержащие от 5 до 15 атомов углерода (C_5 - C_{15} алканы)

представляют собой жидкие вещества. Начиная с гексадекана ($C_{16}H_{34}$), нормальные алканы являются твердыми веществами, которые при обычной температуре могут находиться в растворенном или кристаллическом состоянии в нефти и в высококипящих фракциях. Алканы нефти представлены изомерами нормального и разветвленного строения, причем относительное содержание этих изомеров зависит от типа нефти.

Общее содержание алканов в различных сортах нефти колеблется от 10 до 70%.

К настоящему времени число выделенных или с несомненностью определенных алканов составляет свыше 600. Наиболее изучены нормальные алканы. В нефти установлено присутствие всех нормальных алканов от бутана ($t_{кип}$ 0,5 °C) до тритриаконтана $C_{33}H_{68}$ ($t_{кип}$ 475 °C).

К твердым алканам относятся парафины и церезины. Парафины – смесь твердых алканов преимущественно нормального строения с примесью разветвленных алканов. Церезины – смесь твердых алканов преимущественно разветвленного строения. Твердые парафины присутствуют во всех сортах нефти, но чаще в небольших количествах, от десятой доли до 5%. В типично парафинистой нефти их содержание повышается до 7-12%. Исключительно высокое содержание твердых парафи-

нов (15-20%) имеют сорта нефти Мангышлакского полуострова (Жетибай, Узень).

Твердые парафины в нефти находятся в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав C_{18} - C_{35} . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды C_{36} - C_{53} . Количество возможных изомеров для этих углеводородов огромно. Так, уже гексадекан имеет 10359 изомеров, кипящих в пределах 266-288,5 °С. Но, как показали многочисленные исследования, около половины всех твердых парафинов нефти имеет нормальное строение, а остальные представлены малоразветвленными структурами с небольшим числом боковых цепей (в основном, метильные и этильные группы). В ряде сортов нефти обнаружено наличие непрерывного ряда углеводородов, начиная от C_{17} .

Вместе с тем сейчас уже не подлежит сомнению, что наряду с углеводородами C_nH_{2n-2} в нефти имеются твердые, способные к кристаллизации, органические вещества с циклической структурой. Однако эти углеводороды главным образом входят в состав не парафинов, а церезинов – смесей более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяют-

ся либо из остаточных нефтепродуктов, либо из горючего минерала озокерита.

При получении высоковязких масел из остаточных нефтепродуктов последние подвергаются депарафинизации. Отходы от этого процесса – *гачи, петролатумы* – и являются основным сырьем для получения нефтяных церезинов. Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Температура плавления товарных парафинов 45-54 °С, а церезинов 65-88 °С. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент; церезины имеют мелкоигольчатую структуру и кристаллизуются с трудом. Температура кипения парафинов – до 550 °С, а церезинов – выше 600 °С. Молекулярные массы парафинов ниже 500, а церезинов 500-700.

По химическим свойствам церезины менее инертны, чем парафины. Химический состав церезинов сложен, изучен недостаточно и зависит от исходного сырья.

Установлено, что алканы, входящие в состав церезина, имеют, в основном, разветвленное строение.

В настоящее время считается, что эти изопарафины в главной углеродной цепи могут иметь и циклопарафиновые, и ароматические радикалы. Вполне вероятно наличие в церезине чисто циклических углеводородов с длинными парафино-

выми цепями нормального и разветвленного строения.

Парафины и церезины находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, химической, кожевенной, парфюмерной и др. Парафин как загуститель применяется также в производстве пластичных смазок. Особенное значение жидкие и твердые парафины имеют сейчас как сырье для получения белково-витаминных концентратов (БВК) на заводах микробиологического синтеза, а также синтетических жирных кислот, спиртов и поверхностно-активных веществ на заводах нефтехимического синтеза.

Таким образом, парафины, выделенные из нефти, имеют большое практическое значение, и их потребление сильно возросло. С другой стороны, присутствие твердых углеводородов в смазочных и специальных маслах недопустимо, так как они повышают температуру застывания и уменьшают подвижность масел при низких температурах. Поэтому масла, как уже указывалось, подвергаются специальной очистке от парафина – *депарафинизации*.

Циклоалканы

По общему содержанию циклоалканы (нафтены) во многих сортах неф-

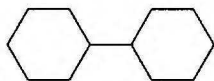
ти преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных сортах нефти от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтены входят в состав всех сортов нефти и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Только в наиболее высококипящих масляных фракциях их количество уменьшается за счет увеличения ароматических структур. Особенно богаты нафтенами бакинские и эмбинские сорта нефти (40-60%, считая на нефть, а в отдельных фракциях до 60-80%).

Простейшие циклоалканы – циклопропан, циклобутан и их гомологи – в нефти не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми структурами. В бензиновых и керосиновых фракциях различных сортов нефти обнаружено более 80 индивидуальных представителей этого класса углеводородов состава C_5-C_{12} . В относительно больших количествах в нефти присутствуют: метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан, некоторые диметильные гомологи циклопентана. В незначительных количествах обнаружены также циклогептан и метилциклогептан. Во фракциях выше 200 °C наряду с гомологами циклогексана присутствуют бициклические ($C_n-C_{2n,2}$) и полициклические нафтены с чис-

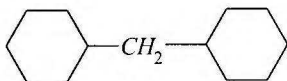
лом циклов не более шести (C_nH_{2n-4} – C_nH_{2n-10}). Выделение из нефти или хотя бы идентификация их представляет очень большие трудности. Из большой массы этих углеводородов доказано пока строение только 25 индивидуальных бициклических (C_8 – C_{12}), пяти трициклических (C_{10} – C_{13}) и четырех тетра- и пентациклических нафтенов.

Открытые в нефти бициклические нафтены по способу сочетания циклов относятся к следующим трем типам.

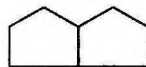
I. Неконденсированные с одинарной связью C-C между циклами, например дициклогексил (т.кип. 238,5 °C):



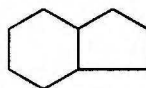
Неконденсированные углеводороды могут быть представлены также гомологами дициклопентила и циклопентилциклогексила, а также системами с углеродным мостиком между циклами, как в дициклогексилметане:



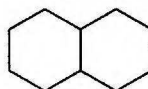
II. Конденсированные, имеющие два общих углеродных атома, с одинаковыми и разными циклами:



пенталан, или бицикло [3.3.0] октан¹



или гидриндан, или бицикло [4.3.0] нонан

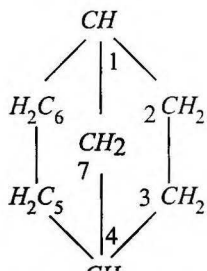


декалин, или бицикло [4.4.0] декан

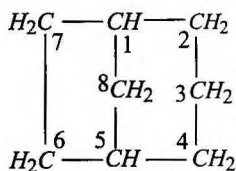
Гидриндан, декалин и его гомологи от моно- до тетраметил-производных найдены во многих сортах нефти. Пенталан выделен из калифорнийской нефти.

III. Конденсированные с внутренними углеродными мостиками. В различных сортах нефти найдены бициклогептаны, бициклооктаны и бициклононаны и некоторые их гомологи, как, например:

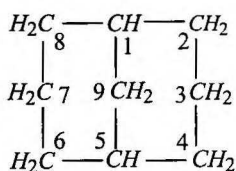
¹ Цифры в скобках указывают: первая – число атомов C во внешней структуре большего кольца; вторая – меньшего кольца (в данном примере они одинаковы); третья – число внутренних мостиковых атомов C, не принадлежащих к атомам углерода, образующим внешние циклы (в данном примере их нет).



бицикло [2.2.1] гептан²
(нонборнан)



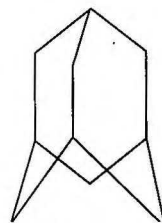
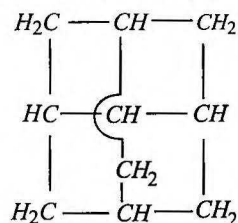
бицикло [3.2.1] октан



бицикло [3.3.1] нонан

Трициклические нафтены также присутствуют в нефти в значительных количествах, но идентифицированы из них только трицикло [3.3.1.1] декан ($C_{10}H_{16}$), названный адамантаном, и его гомологи 1- и 2-метил, 1,3-диметил- и 1,3,5-триметиладамантаны. Адамантан – кристаллическое вещество с т.пл. 269 °С

(самая высокая температура плавления среди всех известных углеводородов). Адамантан имеет систему атомов углерода, подобную алмазу. Соединений, содержащих адамантановое ядро, среди веществ растительного и животного происхождения не обнаружено. В настоящее время довольно интенсивно развивается химия адамантана. Известен синтетический метод его получения. Производные адамантана находят широкое применение в различных областях (лекарственные вещества, полимеры и др.):



адамантан

Арены

Арены (ароматические углеводороды) содержатся в нефти, как правило,

² Цифры у атомов углерода показывают принятую нумерацию для обозначения места заместителей.