Волгоградский государственный технический университет

Химия нефти и газа

ОСНОВЫ ХИМИИ НЕФТИ

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом.

С позиций химии ***нефть*** – сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов.

Химический состав нефти может быть определен по :

- **элементному составу;**
- ***фракционному составу;***
- ***групповому составу.***

Элементный состав некоторых нефтей

Нефть	Плотность, кг/м^3	Содержание, % (масс.)					Содержание металлов, мг/м^3	
		C	H	S	N	O	V	Ni
Туймазинская	856	85,55	12,70	1,44	0,14	0,15	18	7
Арланская	892	84,42	12,15	3,04	0,33	0,06	150	49
Ромашкинская	891	84,33	11,93	3,50	0,20	0,04	—	—
Мухановская	840	85,08	13,31	1,30	0,09	0,21	—	—
Жирновская	888	86,10	13,44	0,23	0,06	0,17	—	—
Сураханская	896	86,70	12,50	0,20	0,14	0,26	—	—
Долинская	848	84,40	14,50	0,20	0,18	0,72	4	—
Усть-Балыкская	870	85,37	12,69	1,53	0,19	0,22	120	—
Самотлорская	843	86,23	12,70	0,63	0,10	0,25	18	—
Марковская	780	83,60	16,12	0,04	0,01	0,23	—	—

В нефтяной золе найдено около 30 металлов, из которых наиболее распространенными являются ***V, Ni, Fe, Zn, Cu, Mg, Al.***

Фракционный состав нефти

Нефть и нефтепродукты представляют собой такую сложную смесь углеводородов и неуглеводородных соединений, что обычными методами перегонки их невозможно разделить на индивидуальные соединения.

Нефти и нефтепродукты разделяют путем перегонки на отдельные части, каждая из которых является менее сложной смесью. Такие части принято называть ***фракциями*** или ***дистиллятами***.

Нефтяные фракции в отличие от индивидуальных соединений не имеют постоянной температуры кипения. Они выкипают в определенных интервалах температур, т. е. имеют температуру начала кипения (***н.к.***) и конца кипения (***к.к.***).

Фракционный состав нефти и нефтепродуктов показывает содержание в них (в объемных или массовых процентах) различных фракций, выкипающих в определенных температурных пределах. Этот показатель имеет большое практическое значение. По фракционному составу нефти судят о том, какие нефтепродукты и в каких количествах можно из нее выделить, а фракционный состав бензинов и других моторных топлив характеризует их испаряемость, полноту испарения и др.

В обозначение нефтяных фракций обычно входят температуры их выкипания: например, выражение «фракция 200—350 °С» означает фракция, выкипающая в интервале температур от 200 до 350 °С.

В основе всех методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов лежит процесс перегонки (дистилляции).

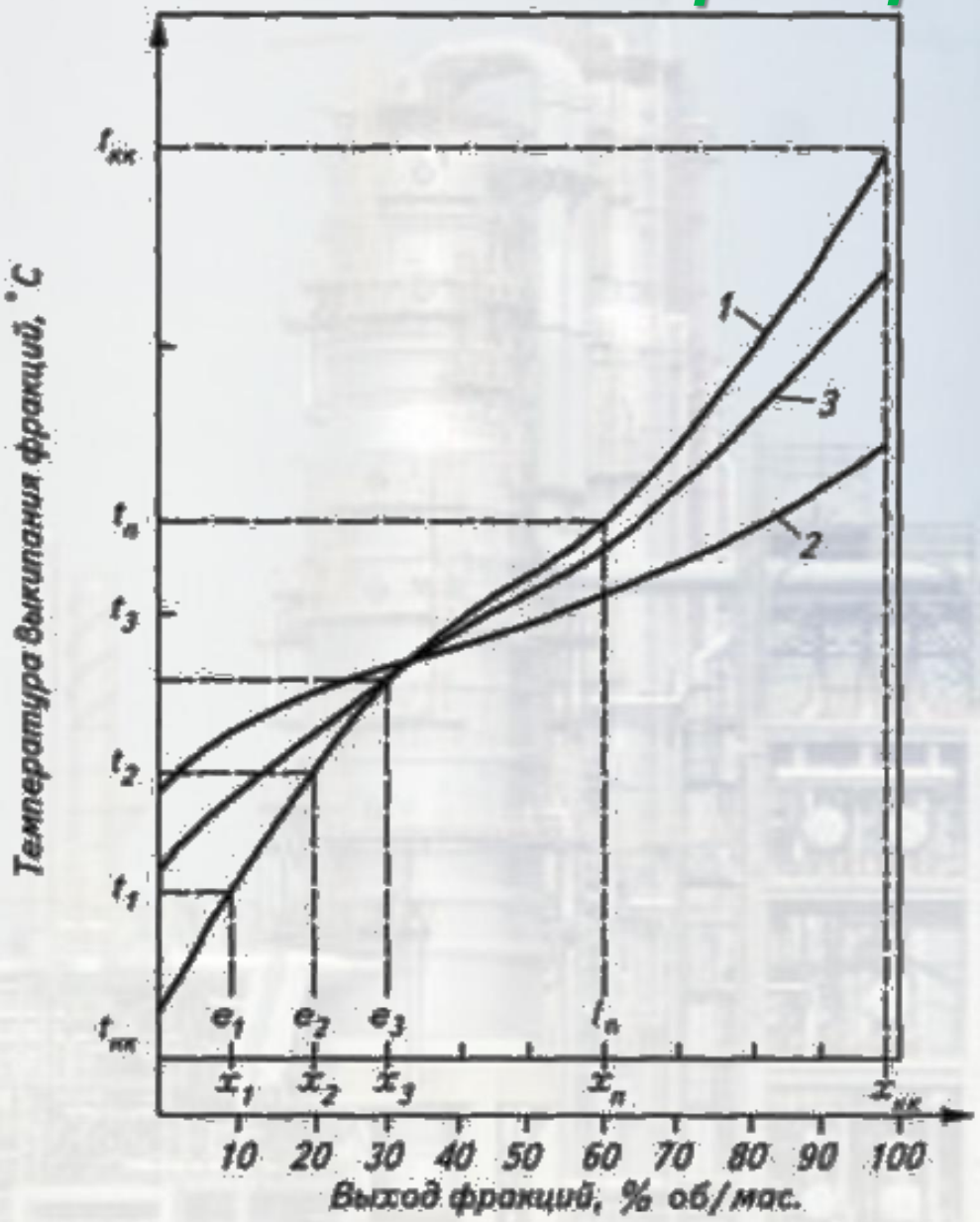
Дистилляция — процесс разделения сложных смесей углеводородов путем частичного испарения жидкости или частичной конденсацией паровой смеси с образованием двух фаз (перегонка), из которых паровая обогащается низкокипящим компонентом (**нкк**), а жидкая — высококипящим (**вкк**) по сравнению с исходной смесью.

При нагреве нефти, в паровую фазу прежде всего переходят низкокипящие компоненты, обладающие высокой летучестью. Частично с ними уходят высококипящие компоненты, однако концентрация низкокипящих компонентов в парах всегда больше, чем в кипящей жидкости. По мере отгона низкокипящих компонентов остаток обогащается высококипящими. Поскольку давление насыщенных паров высококипящих компонентов при данной температуре ниже внешнего давления, кипение в конечном счете может прекратиться. Для того чтобы сделать кипение безостановочным, жидкий остаток непрерывно подогревают. При этом в пары переходят все новые компоненты со всевозрастающими температурами кипения. Отходящие пары конденсируются, образовавшийся конденсат отбирают по интервалам температур кипения компонентов в виде отдельных нефтяных фракций.

Виды перегонки нефти и нефтепродуктов в лабораторной практике

1. Перегонка, основанная на принципе постепенного испарения:
   - простая перегонка нефти и нефтепродуктов, выкипающих до 350 °С при атмосферном давлении (разгонка по Энглеру);
   - простая перегонка нефтепродуктов, выкипающих выше 350 °С при пониженном давлении (под вакуумом);
   - перегонка с дефлегмацией;
   - перегонка с четкой ректификацией (ИТК).
2. Перегонка, основанная на принципе однократного испарения: перегонка с однократным испарением (ОИ).
3. Молекулярная дистилляция для высокомолекулярных соединений и смол.
4. Имитированная перегонка.

Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов



1 — кривая, полученная перегонкой с четкой ректификацией (***кривая ИТК***);

2 — кривая однократного испарения (***кривая ОИ***);

3 — кривая, полученная простой перегонкой (***разгонка по Энглеру***);

t_1 t_2, t_3,…t_n — температуры кипения при отборе дистиллята в точках x_1, x_2, x_3,…x_n;

Фракция t_1 — t_2 выкипает в количестве x_2 — x_1 — массовая доля отгона

Основные фракции, выделяемые из нефти на промышленной установках

Групповой химический состав нефтей

1. Углеводороды

(все классы кроме алкенов);

2. Гетероатомные соединения

(серо-, азот-, кислород-содержащиесоединения);

3.Смолисто-асфальтеновые вещества

(концентрат высокомолекулярных
(M выше 1500 — 2000) соединений).

4. Минеральные компоненты

(соли и комплексные органические соединения металлов)

Парафиновые углеводороды (алканы)

C_nH_{2n+2} - составляют значительную часть групповых компонентов нефтей и природных газов всех месторождений. Общее содержание их в нефтях составляет ***25 - 35% масс***., (не считая растворенных газов), иногда до 50% масс.

Газообразные алканы. Алканы C_1 - C_4: метан, этан, пропан, бутан и изобутан и 2,2-диметилпропан.

Жидкие алканы. Алканы от пентана C_5H_{12} до гептадекана $C_{17}H_{36}$ в обычных условиях представляют собой жидкости, входящие в состав бензиновых (C_5 - C_{10}) и керосиновых (C_{11} - C_{17}) фракций нефтей.

Твердые алканы. Алканы C_{18} и выше при нормальных условиях - твердые вещества, входящие в состав *нефтяных парафинов* и *церезинов*.

ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ

НЕФТЯНЫЕ ПАРАФИНЫ

Преимущественно предельные углеводороды (алканы) нормального строения от октадекана $C_{18}H_{38}$ до пентатриоконтана $C_{35}H_{72}$.

ЦЕРЕЗИНЫ

В основном слаборазветвленные и нормального строения нафтены и арены с длинной боковой цепью с числом атомов углерода в молекуле от 36 до 55

Нефтяные парафины характеризуются пластинчатой или ленточной структурой кристаллов. При перегонке мазута в масляные фракции попадают твердые алканы C_{18} - C_{35} с молекулярной массой ***250 – 500*** температурой плавления ***45-54°С***.

В гудронах концентрируются более высокоплавкие алканы C_{36} - C_{55} - ***церезины***, отличающиеся от парафинов мелкокристаллической структурой, более высокой молекулярной массой (***500 — 700***) и температурой плавления ***65- 88°С***.

Парафины и церезины являются нежелательными компонентами в составе масляных фракций нефти, поскольку повышают температуры их застывания.

Они находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности. Особо важная современная область применения - как нефтехимическое сырье для производства пластичных смазок СЖК, СЖС, ПАВ, деэмульгаторов, стиральных порошков, в изготовлении свечей и т.д.

- Алканы практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в ароматических углеводородах.
- Алканы химически наиболее инертная группа углеводородов, но для них свойственны реакции замещения, дегидрирования, изомеризации и окисления.
- Н-алканы могут легко окисляться микроорганизмами.
- Изо-алканы труднее н-алканов подвергаются воздействию микроорганизмов.

Нафтеновые углеводороды - циклоалканы (цикланы)

Нафтеновые углеводороды входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов.

В среднем в нефтях различных типов они содержатся ***от 25 до 80% масс***.

Цикланы C_3 – C_4 – газы,

C_5 – C_7 – жидкости,

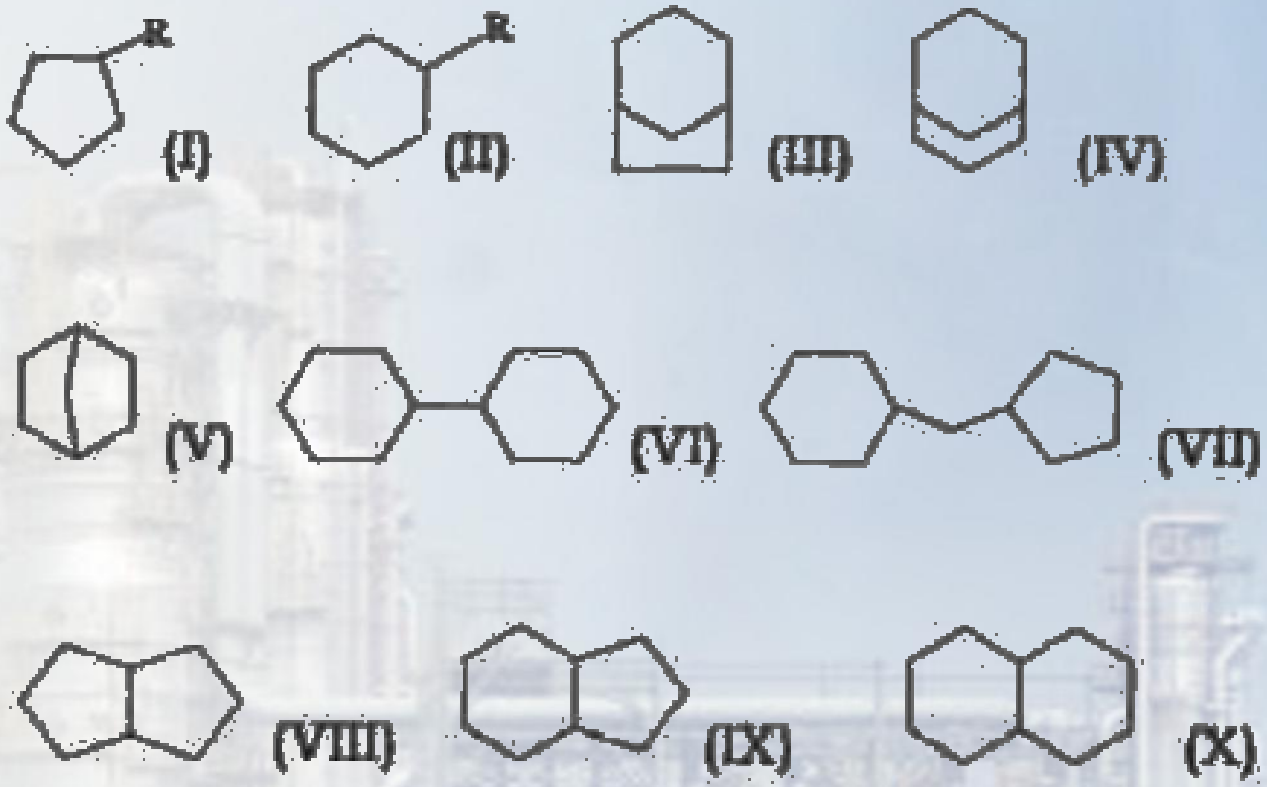
C_8 и выше – твердые вещества.

В нефтях структуры C_3 – C_4 не обнаружены, а доминируют пяти- и шестичленные циклы.

Бензиновые и керосиновые фракции нефтей представлены в основном гомологами циклопентана (I) и циклогексана (II), преимущественно с короткими (C_1 - C_3) алкилзамещенными цикланами.

Высококипящие фракции содержат преимущественно полициклические конденсированные (VIII, IX, X) и реже неконденсированные (III, IV, V, VI, VII) нафтены с 2 - 4 циклами с общей эмпирической формулой $C_nH_{2n + 2-2Кц}$, где n - число атомов углерода, Кц - число циклановых колец.

Полициклические нафтены могут быть представлены гомологами цикланов с одинаковыми или разными циклами мостикового, (III, IV, V), сочлененного (VI), изолированного (VII) и конденсированного (VIII, IX, X) типов строения



I - циклопентан; **II** - циклогексан; **III** - бицикло(3,2,1)октан*;
IV -бицикло(3,3,1)нонан;**V** - бицикло(2,2,1)гептан;
VI - бицикло(5,5,0)додекан; **VII**-метилбицикло(5,4,0)-ундекан;
VIII - бицикло(3,3,0)октан; **IX** - бицикло(4,3,0)нонан;
X - бицикло(4,4,0)декан – декалин

* **Цифры** в скобках указывают: первая - число атомов углерода во внешней структуре большого цикла, вторая - меньшего цикла, третья - число внутренних мостиковых атомов углерода, не принадлежащих к атомам углерода, образующим внешние циклы.

Нафтеновые углеводороды являются наиболее высококачественной составной частью моторных топлив и смазочных масел.

Моноциклические нафтеновые углеводороды придают моторным топливам высокие эксплуатационные свойства.

В составе смазочных масел нафтены обеспечивают малое изменение вязкости от температуры (т.е. высокий индексвязкости масел).

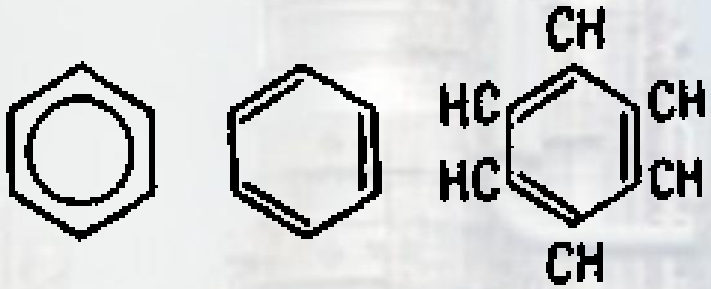
Ароматические углеводороды (арены)

Ароматические углеводороды - арены с эмпирической формулой $C_nH_{n+2-2Ка}$ (где Ка - число ареновых колец) - содержатся в нефтях, как правило, в меньшем количестве (***15 - 50%*** масс.), чем алканы и циклоалканы, и представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях и производными полициклических аренов с числом Ка до 4 и более в средних топливных и масляных фракциях.

Распределение их по фракциям нефти различно. В легких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракций, как правило, снижается. Нефти средней плотности нафтенового типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

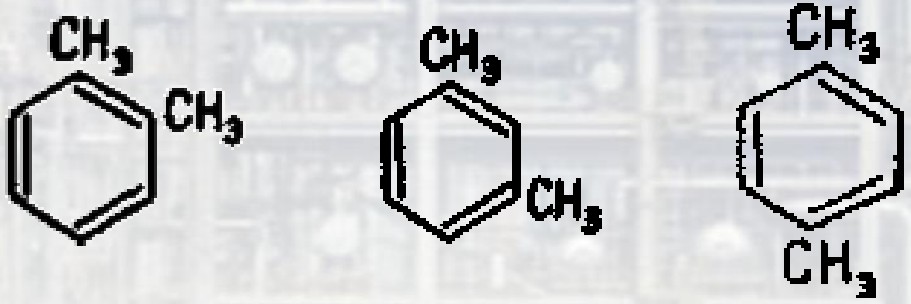
АРЕНЫ:

- **моноциклические: бензол и его производные;**
- **бициклические: бифенил и нафталин и их производные;**
- **три- и полициклические: фенантрен, антрацен, хризен, пирен и их гомологи.**



Бензол

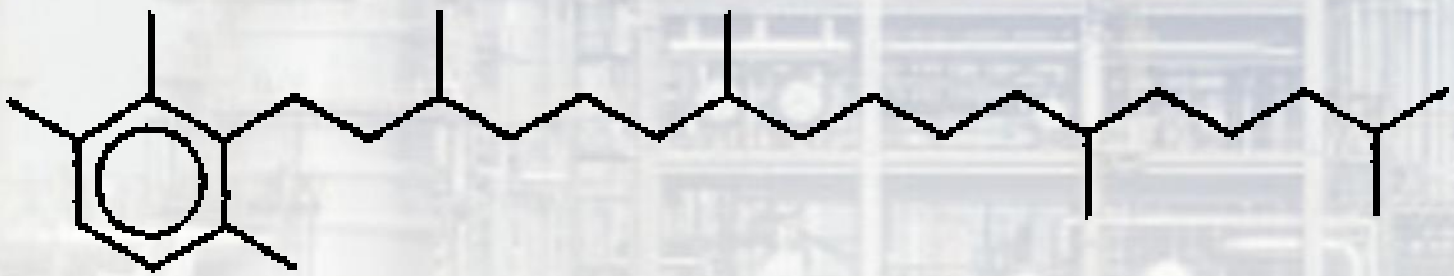
Метилбензол (толуол)



Ксилолы: орто-, мета-, пара-.

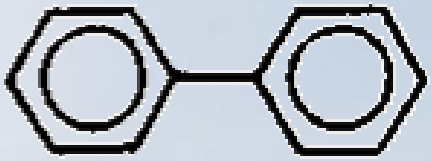
Моноциклические арены нефтей представлены алкилбензолами.

Алкилбензолы, содержащие в бензольном ядре до 3-х метильных и один длинный заместитель линейного или изопреноидного строения, являются высококипящими углеводородами.



Среди ***бициклических*** аренов преобладают производные **нафталина**, которые могут содержать до ***8*** насыщенных колец в молекуле.

Нафталин

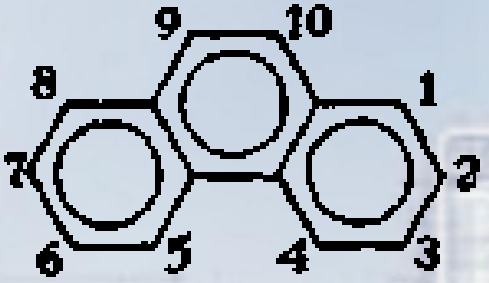


Бифенил

Второстепенное значение имеют производные **дифенила** и дифенилалканов.

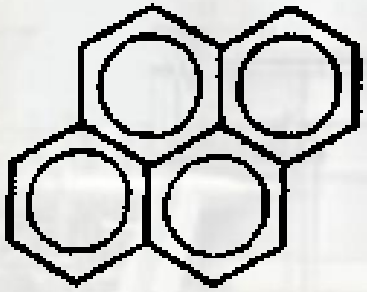
Трициклические арены представлены в нефтях производными **фенантрена** и **антрацена,** которые могут содержать в молекулах до ***4 – 5*** насыщенных циклов.

Антрацен

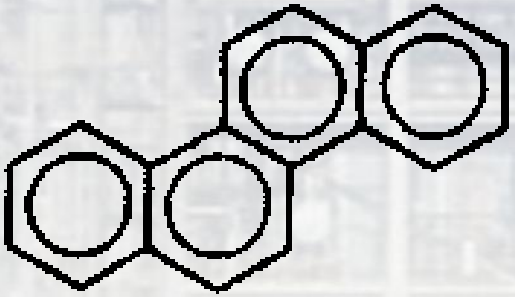


Фенантрен

Полициклические:



Пирен



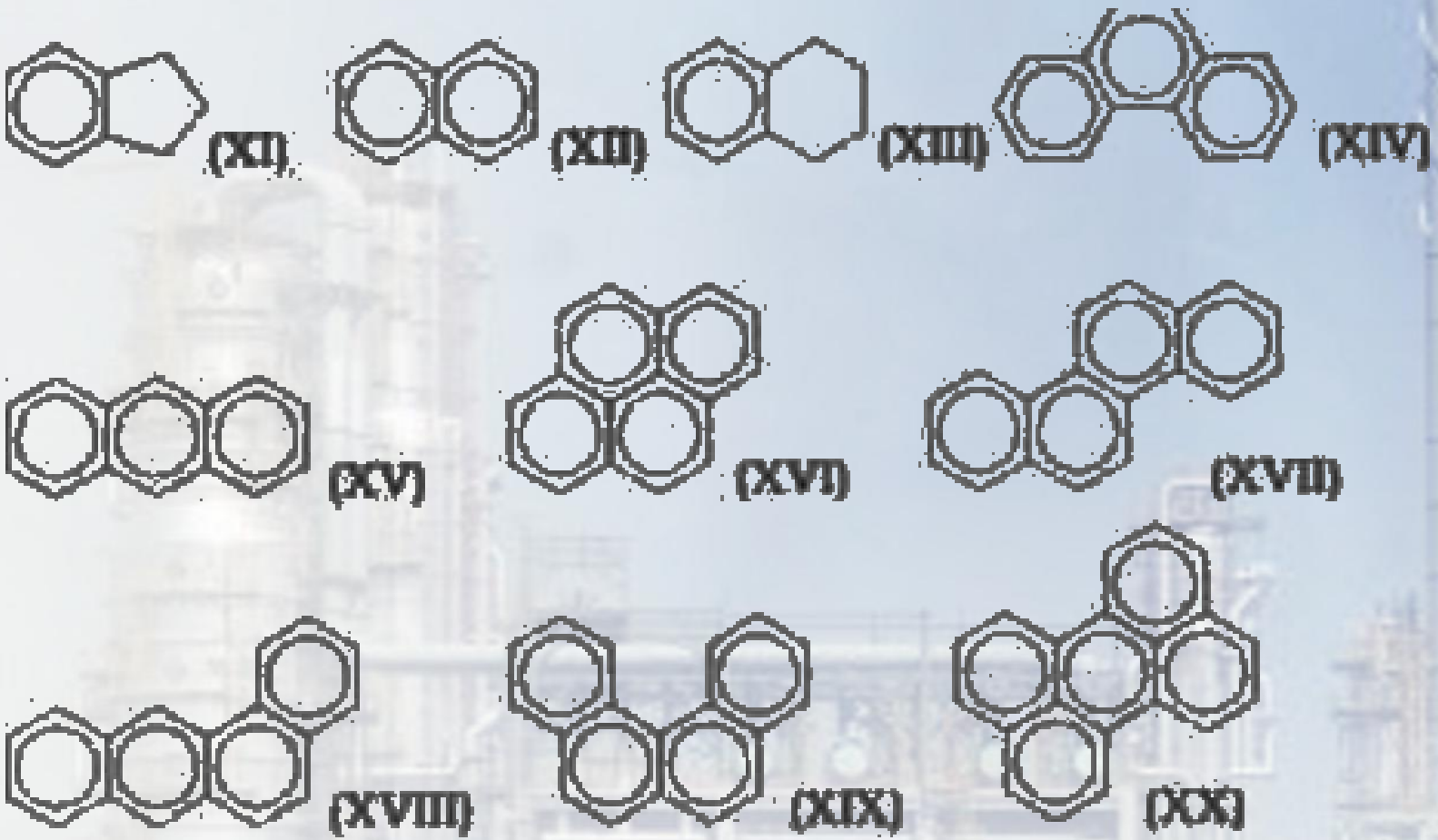
Хризен

Перилен

Среднее содержание аренов разных типов,

% от общего содержания аренов

Тип аренов	Число колец	Содержание
Бензольные	1	67
Нафталиновые	2	18
Фенантреновые	3	8
Хризеновые	4	3
Пирен	4	2
Антраценовые	3	1
Прочие	-	1



Бензиновые фракции - индан (XI);

Керосино-газойлевые фракции - нафталин (XII), тетралин (XIII);

Масляные фракции - фенантрен (XIV), антрацен (XV), пирен (XVI), хризен (XVII), бензантрацен (XVIII), бензфенантрен (XIX), перилен (XX)

Физические свойства аренов

По физическим свойствам арены отличаются от алканов и нафтенов с тем же числом углеродных атомов в молекуле:

- более высокой плотностью, показателем преломления, температурой кипения;
- более высокой растворимостью в полярных растворителях, воде;
- повышенной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям.

Гибридные углеводороды

В молекулах гибридных углеводородов имеются в различных сочетаниях структурные элементы всех типов: моно- и полициклических аренов, моно- и полициклических пяти или шестикольчатых цикланов и алканов нормального и разветвленного строения.

Их условно можно подразделить на следующие 3 типа:

1) ***алкано-циклановые;***

2) ***алкано-ареновые;***

3) ***алкано-циклано-ареновые.***

По существу, рассмотренные выше алкилпроизводные циклоалканов и аренов можно отнести к первым двум типам гибридных углеводородов.

В бензиновых и керосиновых фракциях идентифицированы простейшие циклано-ареновые углеводороды: индан, тетралин и их алкильные производные.

Масляные фракции практически полностью состоят из высокомолекулярных гибридных углеводородов.

В очищенных товарных маслах гибридные углеводороды первого типа представлены преимущественно моно- и бициклическими цикланами с длинными алкильными цепями (до 50 - 70% масс).

Гибридные углеводороды с моно- или бициклическими аренами с длинными алкильными цепями могут входить в состав парафинов и церезинов.

Третий тип гибридных углеводородов наиболее распространен среди углеводородов высокомолекулярной части нефти.

Гетероатомные соединения нефти

- Серосодержащие соединения;
- Азотсодержащие соединения;
- Кислородсодержащие соединения.

Во всех нефтях наряду с углеводородами имеется значительное количество соединений, включающих такие гетероатомы, как сера, кислород и азот. Содержание этих элементов зависит от возраста и происхождения нефти.

Распределение гетероатомов по фракциям нефти неравномерно. Обычно большая их часть сосредоточена в тяжелых фракциях и особенно в смолах и асфальтенах.

Содержание смолисто-асфальтеновых соединений выше в молодых нефтях, и поэтому они обычно содержат больше гетероатомных соединений.

Гетероатомные и минеральные соединения являются нежелательными компонентами, поскольку ***резко ухудшают качество получаемых нефтепродуктов***, осложняют переработку (отравляют катализаторы, усиливают коррозию аппаратуры и т.д.) и обусловливают необходимость применения гидрогенизационных процессов (процессов гидроочистки).

Серосодержащие соединения

В нефтях идентифицированы следующие типы серосодержащих соединений (до 5-6 % масс. Иногда до 14 % масс.):

- ***элементная сера и сероводород*** - не являются непосредственно сероорганическими соединениями, но появляются в результате деструкции последних;
- ***меркаптаны*** - тиолы, обладающие, как и сероводород, кислотными свойствами и наиболее сильной коррозионной активностью;
- ***алифатические сульфиды (тиоэфиры)*** - нейтральны при низких температурах, но термически мало устойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130-160°С с образованием сероводорода и меркаптанов;
- ***моно- и полициклические сульфиды*** - термически наиболее устойчивые.

Распределение серы по фракциям зависит от природы нефти и типа сернистых соединений. Как правило, их содержание увеличивается от низкокипящих к высококипящим и достигает максимума в гудроне.

Элементная сера содержится в растворенном состоянии (до 0,1 % масс.) в нефтях, связанных с известняковыми отложениями.

Сероводород обнаруживается в сырых нефтях не так часто и значительно в меньших количествах, чем в природных газах, газоконденсатах.

Меркаптаны содержатся в нефтях всех типов (алканов, цикланов, аренов, гибридных) разной молекулярной массы. По содержанию тиолов нефти подразделяют на меркаптановые и безмеркаптановые. Меркаптановая сера в нефтях и газоконденсатах сосредоточена главным образом в головных фракциях.

Элементная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные сернистые соединения являются наиболее нежелательной составной частью нефтей. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки всех товарных нефтепродуктов.

Сульфиды (тиоэфиры) составляют основную часть сернистых соединений в топливных фракциях нефти (от 50 до 80% от общей серы в этих фракциях). Нефтяные сульфиды подразделяют на 2 группы: диалкилсульфиды (тиоалканы) и циклические диалкилсульфиды RSR' (где R и R' - алкильные заместители).

ТИОЭФИРЫ

ДИАЛКИЛСУЛЬФИДЫ

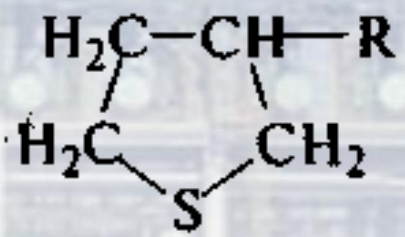
$R_1 - S - R_2$

(тиаалканы)

Пример: $H_3C - S - C_3H_7$,
метилпропилсульфид.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ

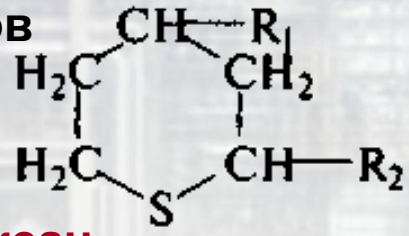
(тиациклоны)



60—70 %
тиациклопентанов

алкилтиофан

30—40 %
тиациклогексанов



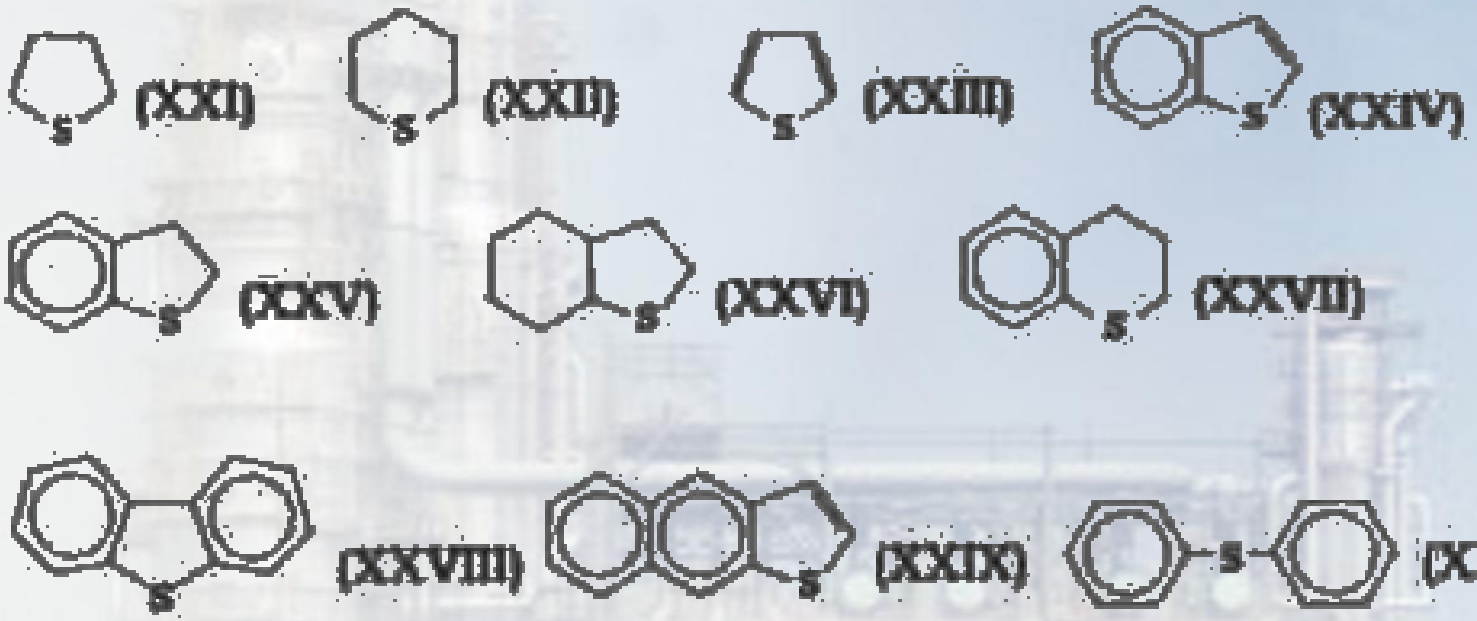
диалкилтиациклогексан

Тиоалканы содержатся преимущественно в парафинистых нефтях, а циклические - в нафтеновых и нафтено-ароматических. Тиоалканы C_2 -C_7 имеют низкие температуры кипения (37 – 150 °С) и при перегонке нефти попадают в бензиновые фракции. С повышением температуры кипения нефтяных фракций количество тиоалканов уменьшается, и во фракциях выше 300°С они практически отсутствуют.

В некоторых легких и средних фракциях нефтей в небольших количествах (менее 15% от суммарной серы в этих фракциях) найдены дисульфиды RSSR'.

При нагревании дисульфиды разлагаются на серу, сероводород и меркаптаны.

Моно- и полициклические сульфиды нефти



XXI - тиофан (тетраметиленсульфид, t_K= 121,2 °С);
XXII - циклогексиленсульфид (пентаметиленсульфид, t_K = 141,8°С);
XXIII - тиофен (t_K =84,1 °С); **XXIV**-бензотифен; **XXV** - бензотифан;
XXVI - тионафтен; **XXVII** - тиотетралин; **XXVIII** -дибензотифен;
XXIX - нафтотифен; **XXX** - дифенилсульфид.

Среди серосодержащих соединений наибольшее промышленное значение имеют меркаптаны. Метилмеркаптан применяют в производстве метионина - белковой добавки в корм скоту и птице. Этилмеркаптан - одорант топливных газов. Тиолы C_1 - C_4 - сырье для синтеза агрохимических веществ, применяются для активации (осернения) некоторых катализаторов в нефтепереработке.

Сульфиды и полисульфиды нефтей промышленного применения пока не нашли из-за низкой эффективности методов их выделения из нефтей. В ограниченных количествах выделяют из средних (керосиновых) фракций некоторых нефтей сульфиды для последующего окисления в сульфоны и сульфокислоты.

Сернистые соединения нефтей в настоящее время не извлекают, а удаляют гидрогенизационными процессами. Образующийся при этом сероводород перерабатывают в элементную серу и серную кислоту.

Во всех нефтях в небольших количествах (***менее 1 %***) содержится азот в виде соединений, обладающих основными или нейтральными свойствами.

Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти.

Азотистые основания могут быть выделены из нефти обработкой слабой серной кислотой.

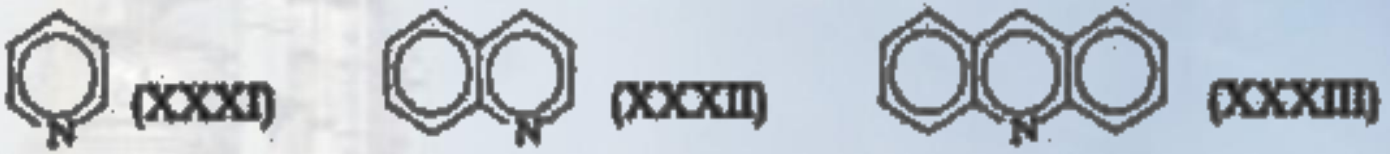
Азотистые соединения как основные, так и нейтральные - достаточно термически стабильны и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако в процессах переработки нефтяного сырья азотистые основания проявляют отрицательные свойства - снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

При этом азотсодержащие соединения являются природными ***ПАВ*** и определяют:

- **поверхностную активность** на границах раздела жидких фаз;
- **смачивающую способность** нефти на границах раздела порода – нефть, металл – нефть;
- обладают свойствами **ингибиторов коррозии** металлов.

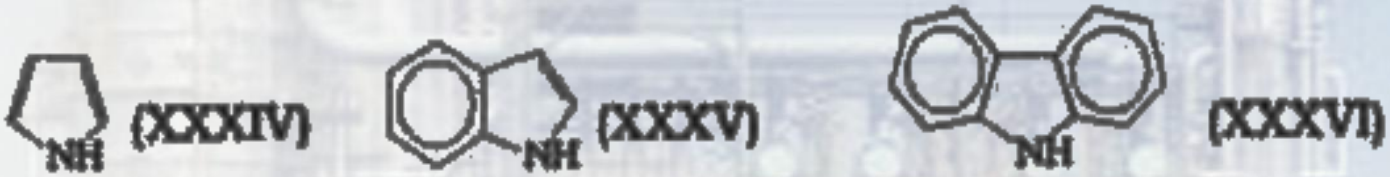
Азотистые основания нефти:

пиридин (**XXXI**), хинолин (**XXXII**), акридин (**XXXIII**)



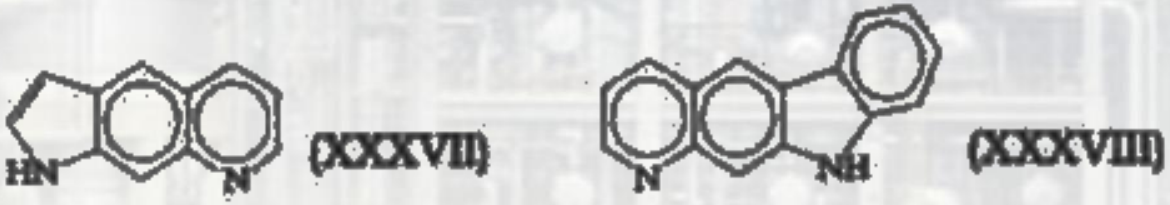
Нейтральные азотистые соединения нефти :

пиррол (**XXXIV**), бензпирролиндол (**XXXV**), карбазол (**XXXVI**);



Гибридные азотистые соединения нефти:

пирролхинолин (**XXXVII**) и карбазолхинолин (**XXXVIII**)



Кислородсодержащие соединения

Основная часть кислорода нефтей входит в состав асфальто - смолистых веществ и только около 10% его приходится на долю кислых (нефтяные кислоты и фенолы) и нейтральных (кетоны, сложные эфиры) кислородсодержащих соединений. Они сосредоточены преимущественно в высококипящих фракциях.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

обладающие кислыми свойствами

- кислоты
- фенолы

нейтральные

- кетоны
- эфиры

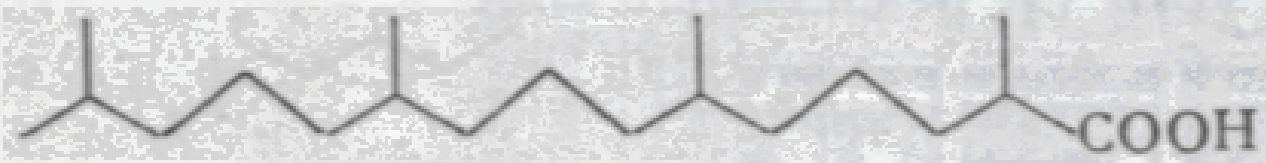
НАФТЕНОВЫЕ кислоты особенно характерны для нефтей нафтенового основания.

Нефтяные кислоты (C_nH_mCOOH) представлены в основном циклопентан- и циклогексанкарбоновыми (нафтеновыми) кислотами и кислотами смешанной нафтеноароматической структуры.

Из нефтяных фенолов идентифицированы фенол (C_6H_5OH), крезол ($CH_3C_6H_4OH$), ксиленолы ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) и их производные.

НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

- АЛИФАТИЧЕСКИЕ, в т.ч. изопреноидные;
- НАФТЕНОВЫЕ;
- АРОМАТИЧЕСКИЕ;
- ГИБРИДНОГО СТРОЕНИЯ.



ПРИСТАНОВАЯ

ФИТАНОВАЯ

В бензиновых фракциях нефтей встречаются в малых количествах только ***алифатические кислоты*** нормального и слаборазветвленного строения.По мере повышения температуры кипения их фракций в них появляются алифатические кислоты сильноразветвленной структуры, например, изопреноидного типа, а также ***нафтеновые кислоты*** (содержание их в нефтях достигает ***до 1,7% масс***).

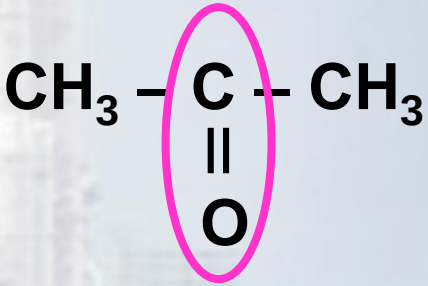
Нафтеновые кислоты составляют основную долю (до 90%) от всех кислородсодержащих соединений в средних и масляных фракциях.

Содержание ***фенолов*** в нефтях незначительно (***до 0,1% масс***).

Из бензиновой фракции некоторых нефтей выделены ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны и некоторые другие кетоны ***RCOR'***.

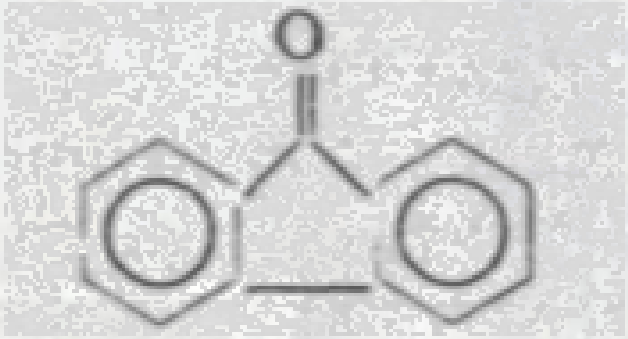
КЕТОНЫ

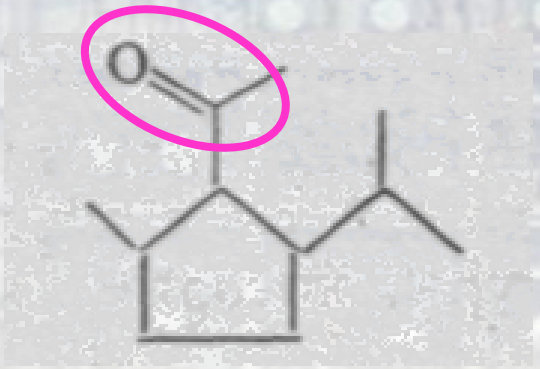
Ацетон



Бензиновая фракция

Циклические кетоны





Средние и высококипящие фракции

Флуоренон

Ацетилизопропил-метилциклопентан

ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

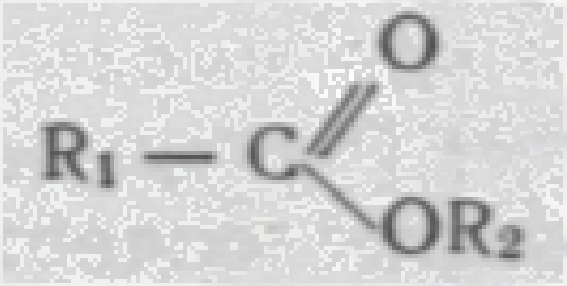
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

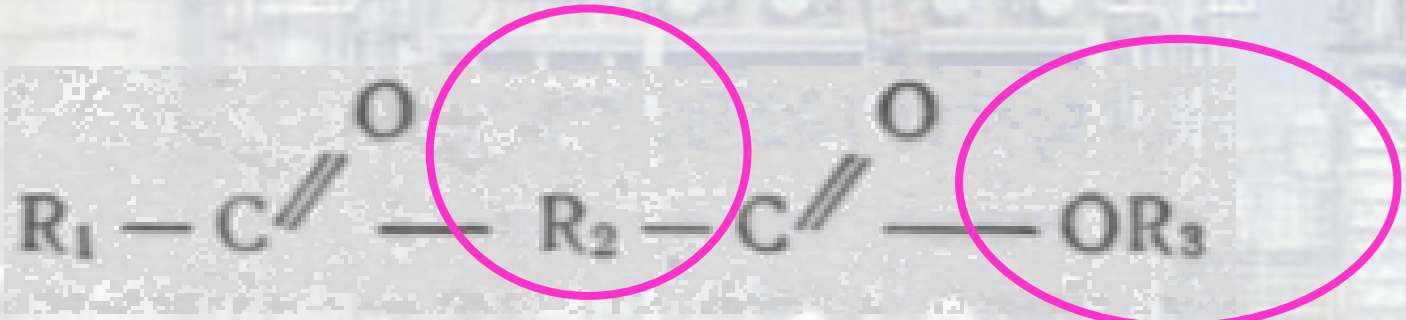
Имеют циклическую структуру типа фурановой:

алкилдигидробензофураны (кумароны)

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Многие из них являются ароматическими соединениями. Сложные эфиры могут иметь и насыщенную структуру типа:





Промышленное значение кислородных соединений нефти

из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты (***«асидол»*** - в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал и др.) и их соли – нафтенаты (***«мылонафт»*** **)**, обладающие хорошими моющими свойствами.

СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Смолисто-асфальтеновые вещества ***(САВ)*** концентрируются в тяжелых нефтяных остатках (***ТНО***) - мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, крекинг-остатках и др. Суммарное содержание САВ в нефтях в зависимости от их типа и плотности колеблется от долей процентов ***до 45%***, а в ТНО - достигает ***до 70%*** масс.

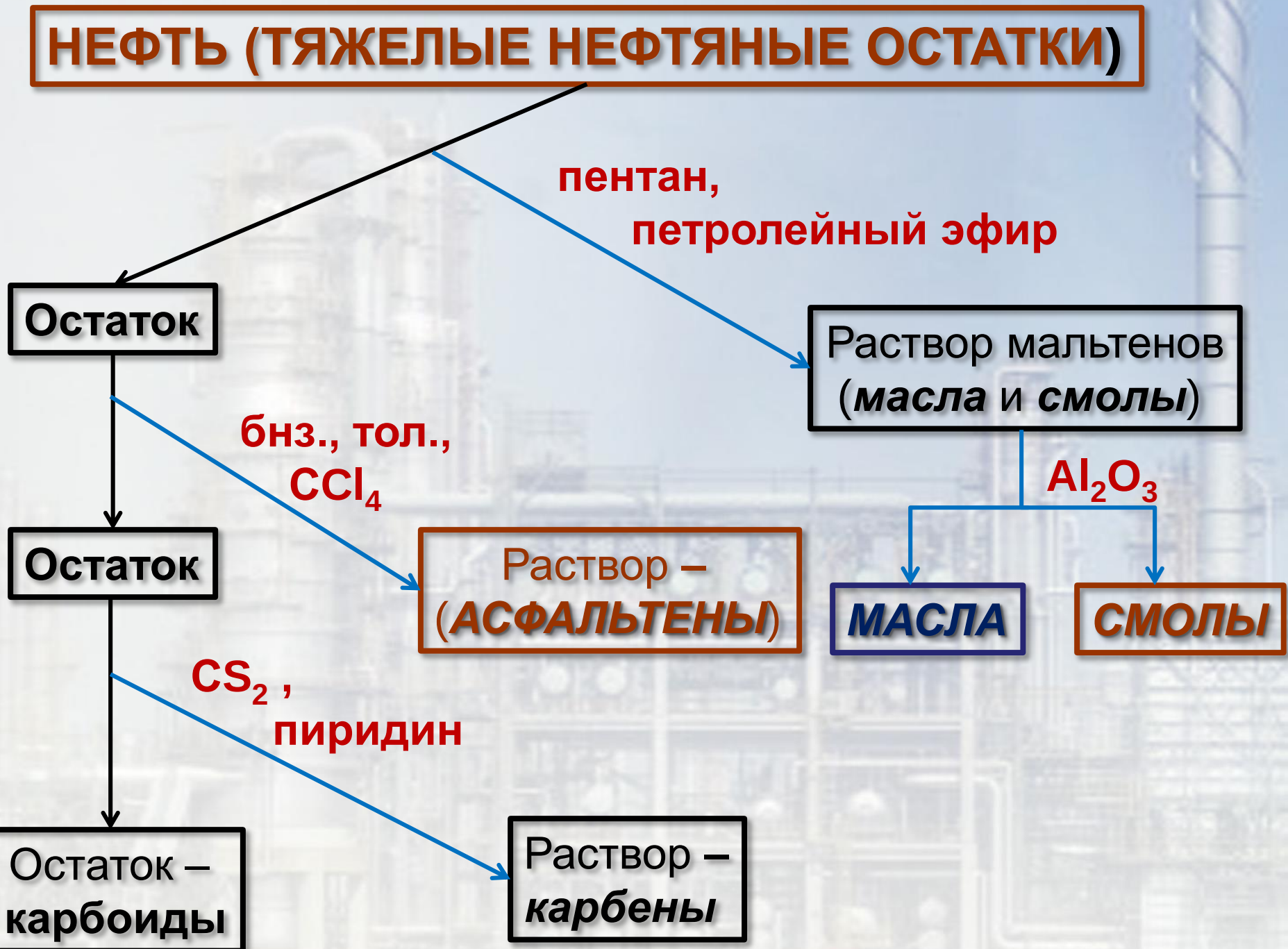
САВ представляют собой сложную многокомпонентную исключительно полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы, такие, как ванадий, никель, железо, молибден и т.д.

Выделение индивидуальных САВ из нефтей и ТНО исключительно сложно. Молекулярная структура их до сих пор точно не установлена.

Условные групповые компоненты САВ

(по сольвентному способу Ридчардсона)

- растворимые в низкомолекулярных (слабых) растворителях (изооктане, петролейном эфире) - ***масла*** и ***смолы*** (мальтены или ***γ***-фракция в коксохимии). Смолы извлекают из мальтенов адсорбционной хроматографией (на силикагеле или оксиде алюминия);
- не растворимые в низкомолекулярных алканах C_5 - C_8, но растворимые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде - ***асфальтены*** (или (***β***-фракция);
- не растворимые в бензоле, толуоле и четыреххлористом углероде, но растворимые в сероуглероде и хинолине - ***карбены*** (или α_2-фракция);
- не растворимые ни в каких растворителях - ***карбоиды*** (или α_1-фракция).


НЕФТЬ (ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТЯНЫЕ ОСТАТКИ)
пентан,
петролейный эфир
Остаток
Раствор мальтенов
(масла и смолы)
бнз., тол.,
CCl4
Al2O3
Остаток
Раствор –
(АСФАЛЬТЕНЫ)
МАСЛА
СМОЛЫ
CS2 ,
пиридин
Остаток –
карбоиды
Раствор –
карбены

В нефтях и наитивных ТНО (т.е. не подвергнутых термодеструктивному воздействию) ***карбены*** и ***карбоиды*** отсутствуют.

МАСЛА

Под термином ***«масла»*** принято подразумевать высокомолекулярные углеводороды с молекулярной массой ***300 - 600 а.е.м.*** смешанного (гибридного) строения.

Из масляных фракций выделяют парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды, в т.ч. легкие (моноциклические), средние (бициклические) и полициклические (три и более циклические).

Наиболее важное значение представляют смолы и асфальтены, которые часто называют коксообразующими компонентами и создают сложные технологические проблемы при переработке ТНО.

СМОЛЫ

Очень вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью несколько больше единицы .

Смолы представляют собой плоскоконденсированные системы, содержащие 5-6 колец ароматического, нафтенового и гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур.

Молекулярная масса смол в среднем ***от 600 до 1000 а. е. м.*** Смолы нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь в асфальтены, легко сульфируются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой .

Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Смолы составляют от 70 до 90 % всехгетероорганических соединений нефти.

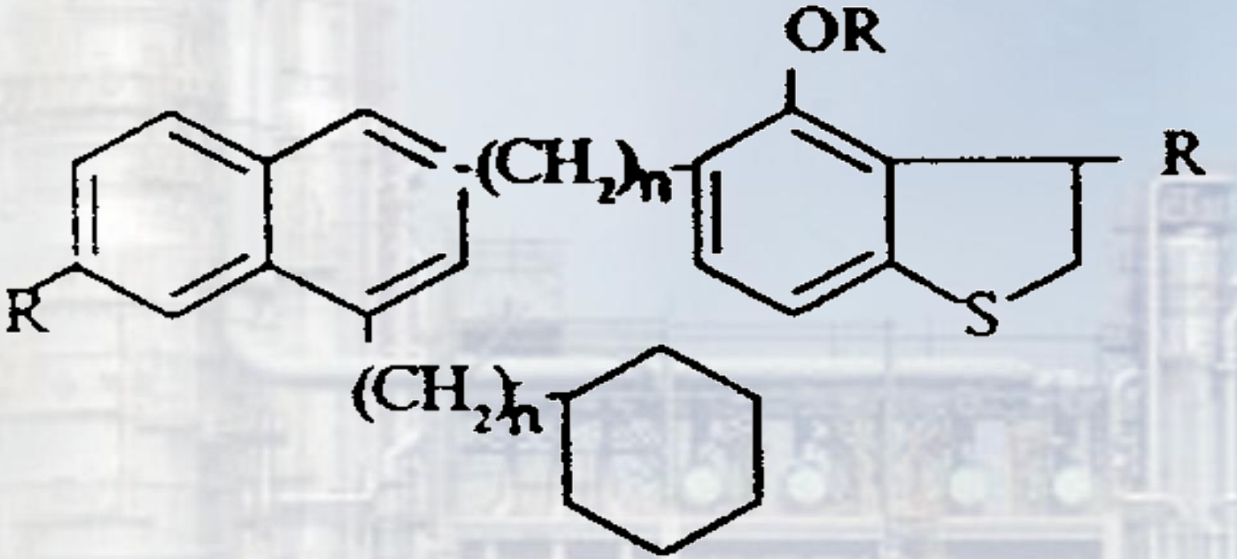
Большую часть смол составляют нейтральные вещества.

Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует ***асфальтогеновые кислоты*** . Они представляют собой вязкие, темные смолы, растворимые в спирте, бензоле, хлороформе.

Физико-химическая характеристика смол

Нефть	M	ρ_4^{20}	Элементный состав, %					H : C
			C	H	S	N	O	
Бавлинская	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	1,3
Ромашкинская	816	1,055	81,91	9,38	8,7			1,4
Туймазинская	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1		1,4
Битковская	501	1,021	84,30	10,36	2,79	2,55		|1,4
Сагайдакская	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31		1,4
Радченковская	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	1,5

«СРЕДНЯЯ» МОЛЕКУЛА НЕФТЯНЫХ СМОЛ



n=4 ÷5

АСФАЛЬТЕНЫ

аморфные, но кристаллоподобной структуры твердые тела темно-бурого или черного цвета с плотностью несколько больше единицы.

При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300 °С, а при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ и твердого остатка - кокса. Они в отличие от смол образуют пространственные в большей степени конденсированные кристаллоподобные структуры.

Асфальтены очень склонны к ассоциации, поэтому молекулярная масса в зависимости от метода определения может различаться на несколько порядков (от 1000 до 2500 а. е. м.).

Асфальтены химически активны. Они окисляются, сульфируются, галогенируются, нитруются, вступают в конденсацию с формальдегидом. При хранении на свету и при доступе воздуха они переходят в ***карбены***, теряя растворимость.

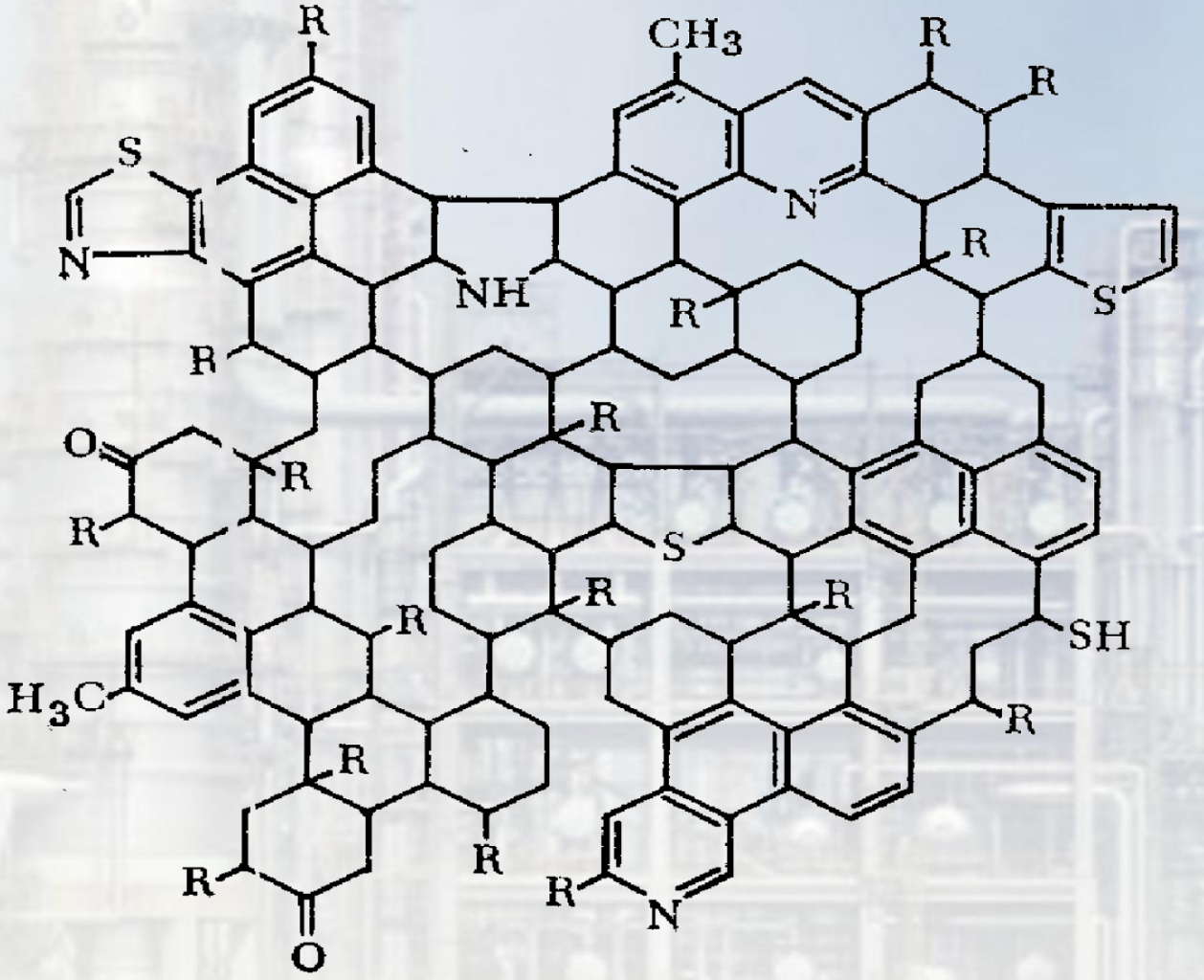
Асфальтены подвергают окислению до кислот, превращают в кокс и гудрон. Используют для гидрофобизации различных поверхностей.

Смолы и асфальтены находят применение в качестве антисептиков, ингибиторов биоразрушения (пропитка шпал и др.), однако они в основном идут на переработку в более легкие традиционные нефтепродуктов путем крегинга.

Элементный состав асфальтенов

Нефть	Содержание в нефти, %	Элементный состав, %					H : C
		C	H	S	N	O	
Бавлинская	2,0	83,50	7,76	3,78	1,15	3,81	1,19
Ромашкинская	3,8	83,66	7,87	4,52	1,19	2,76	1,13
Туймазинская	3,9	84,40	7,87	4,45	1,24	2,04	1,13
Битковская	2,2	85,97	8,49	1,65	0	3,99	1,18
Советская	1,4	83,87	8,67	1,64	1,56	4 62	1,22
Самотлорская	1,4	85,93	9,19	1,76	1,69	2,43	1,16

«СРЕДНЯЯ» МОЛЕКУЛА АСФАЛЬТЕНОВ



Основные свойства смол и асфальтенов

Показатели	Смолы	Асфальтены
Растворимость в алканах C_5-C_6	раство-ряются	не растворяются
Массовое отношение C:H	7-9	9-11
Мольное отношение H:C	1,3-1,5	1,0-1,3
Молекулярная масса	600-1000	1000-2500
Число конденсированных колец	1-4	7-12

Смолы образуют истинные растворы в маслах и топливных дистиллятах, а асфальтены в ТНО находятся в коллоидном состоянии. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены могут образовывать ассоциаты - надмолекулярные структуры.

В нефтях и наитивных ТНО (т.е. не подвергнутых термодеструктивному воздействию) ***карбены*** и ***карбоиды*** отсутствуют.

В ТНО термодеструктивных процессов появляются карбены и карбоиды.

Считается, что ***карбены*** - линейные полимеры асфальтеновых молекул с молекулярной массой ***100 - 185 тыс.***

Карбоиды являются сшитым трехмерным полимером (кристаллитом), вследствие чего они не растворимы ни в одном из известных органических растворителей.

Все ***САВ отрицательно*** влияют на качество смазочных масел (ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т.д.) и подлежат удалению.

В составе нефтяных битумов они обладают рядом ценных технических свойств и придают им качества, позволяющие широко использовать их.

Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы, в строительстве, производство кровельных изделий, битумно-асфальтеновых лаков, пластиков, пеков, коксов, связующих для брикетирования углей, порошковых ионатов и др.

Минеральные компоненты

В "сырых" нефтях содержатся в малых количествах вода, механические примеси и минеральные вещества,.

К минеральным компонентам нефти относят содержащиеся в нефти соли и комплексные органические соединения металлов.

В настоящее время установлено, что в нефтях разного происхождения присутствует ***более 60 элементов***, из которых ***около 30 относятся к металлам***. Суммарное содержание в нефтях металлов в среднем колеблется ***от 0,01 до 0,04 % (масс.)***.Среди отдельных металлов, содержание которых в нефтях превышает 10^{-5} %, доминируют: ***V*** – 10^{-5}-10^{-2} %; ***Ni*** – 10^{-4}-10^{-3} %; ***Fe*** – 10^{-4}-10^{-3} %; ***Zn*** – 10^{-5} – 10^{-3} %; ***Hg*** - около 10^{-5} %; ***Na, K, Ca, Mg*** – 10^{-3}-10^{-4} %.

МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

- соли,
- комплексы металлов,
- коллоидно-диспергированные минеральные вещества.

Элементы, входящие в состав этих веществ, называют ***микроэлементами***, т.к. их содержание колеблется от 10^{-8} до 10^{-2} %.

МЕТАЛЛЫ НЕФТИ

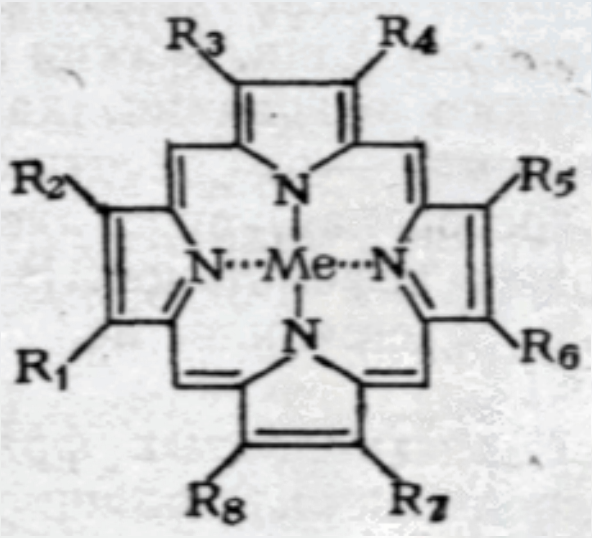
- щелочные и щелочноземельные (**Li**, **Na**, **K**, **Ba**, **Ca**, **Sr**, **Mg**),
- металлы подгруппы меди (**Cu**, **Ag**, **Au**),
- подгруппы цинка (**Zn**, **Cd**, **Hg**),
- подгруппы бора (**B**, **Al**, **Ga**, **In**, **Ti**),
- подгруппы ванадия (**V**, **Nb**, **Ta**),
- металлы переменной валентности (**Ni**, **Fe**, **Mo**, **Co**, **W**, **Cr**, **Mn**, **Sn** и др.)

НЕМЕТАЛЛЫ НЕФТИ

Si, **P**, **As**, **Cl**, **Br**, **I** и др.

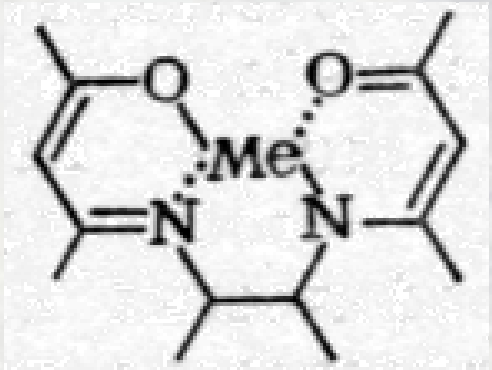
Принято считать, что **микроэлементы** могут находиться **в нефти в виде:**

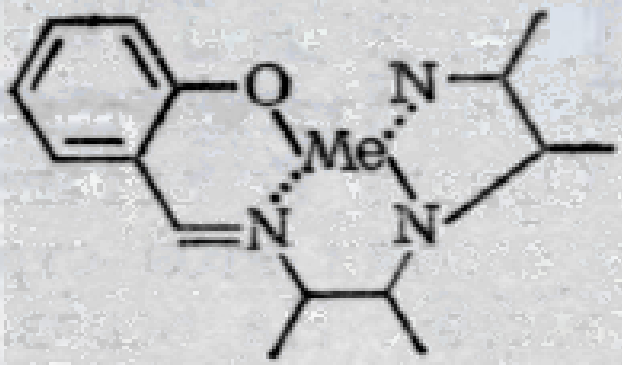
- мелкодисперсных водных растворов солей,
- тонкодисперсных взвесей минеральных пород,
- химически связанных с органическими веществами комплексных или молекулярных соединений, которые подразделяют на:
  - элементорганические соединения, (хлор – углерод);
  - соли металлов (-COO-Na);
  - хелаты, т. е. внутримолекулярные комплексы металлов (порфирины);
  - комплексы с гетероатомами или π-системой полиароматических асфальтеновых структур и др.



Внутримолекулярные комплексы относительно хорошо изучены на примере порфириновых комплексов **ванадия** (VO^{2+}) и **никеля**. Остается невыясненным, почему в нефти встречаются только ванадил- и никельпорфирины.

Более сложные **внутримолекулярные комплексы** встречаются в **смолах** и **асфальтенах**:





Здесь помимо **азота** в комплексообразовании принимают участие атомы **кислорода** и **серы**. Такие комплексы могут образовывать **медь, свинец, молибден** и другие металлы.

Характерной особенностью нефти является то, что в ней ***ванадий*** и ***никель*** встречаются в значительно больших концентрациях, чем другие элементы. Обычно в ***сернистых*** нефтях превалирует ***ванадий***, а в ***малосернистых*** нефтях (с большим содержанием азота) — ***никель***.

Следует отметить, что в порфириновых комплексах связано от **4** до **20** % ванадия и никеля, находящихся в нефти, остальное количество обнаружено в других, более сложных соединениях, которые пока не идентифицированы.

РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Ванадилпорфирины в составе **асфальтенов** вносят вклад в поверхностную активность нефтей.

Большинство **микроэлементов** являются ядами катализаторов нефтепереработки. Поэтому для выбора **типа катализатора** необходимо знать состав и количество **микроэлементов**.

Поскольку большая часть микроэлементов концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти, при сжигании мазутов образующийся оксид ванадия корродирует топливную аппаратуру и отравляет окружающую среду. Современные электростанции, работающие на **сернистом** мазуте, могут выбрасывать **в атмосферу** вместе с дымом до тысячи килограммов V_2O_5 в сутки.

С другой стороны, **золы** ТЭЦ значительно богаче по содержанию ***ванадия***, чем многие промышленные руды. В настоящее время уже работают установки по извлечению V_2O_5 из золы ТЭЦ.

Металлоорганические комплексы зачастую обладают поверхностно-активными свойствами и адсорбируются на границе раздела нефти и воды, способствуя образованию эмульсий.

В настоящее время извлечение некоторых элементов, в частности ванадия, из нефти стало промышленно важным.