

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГАОУ ВО «МГТУ»)

Кафедра химии
название кафедры

**Методические указания
к выполнению контрольных работ студентов**

по дисциплине: **Б1.О.18 Химия нефти и газа**
название дисциплины

для направления подготовки (специальности)
код направления подготовки

21.05.05
наименование направления подготовки

Физические процессы горного или нефтегазового производства

(очная форма обучения)
форма обучения

Мурманск
2021

Составитель: Берестова Галина Ивановна, должность – доцент

Методические указания к выполнению контрольных работ рассмотрены и одобрены на заседании кафедры-разработчика

ХИМИИ

название кафедры

Г. протокол №

дата

Рецензент – Петрова Л.А., ученая степень - к.т.н., звание - доцент, должность - профессор

1. Методические указания к выполнению контрольных работ составлены в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего образования по направлению подготовки (специальности) 21.05.05 Физические процессы горного или нефтегазового производства (квалификация горный инженер (специалист)), утвержденным приказом Министерства образования и науки РФ № 981 от 12.08.2020 г., учебным планом, одобренным Ученым советом ФГБОУ ВО «МГТУ» (протокол № 12 от 26.03.2021 г.) и утвержденным ректором.

В соответствии с учебным планом подготовки специалиста 21.05.05 Физические процессы горного или нефтегазового производства, утвержденным Ученым советом ФГБОУ ВО «МГТУ», при изучении дисциплины «Химия нефти и газа» студенты должны выполнить 1 контрольную работу.

Целью дисциплины «Химия нефти и газа» является подготовка специалиста в соответствии с квалификационной характеристикой специалиста и рабочим учебным планом дисциплины для специальности 21.05.05 Физические процессы горного или нефтегазового производства.

Задачи изложения и изучения дисциплины «Химия нефти и газа» – дать необходимые теоретические знания, практические умения и навыки по основам химии нефти и газа, позволяющие успешно использовать их в профессиональной деятельности.

Процесс изучения дисциплины «Химия нефти и газа» направлен на формирование элементов следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО специальности 21.05.05 Физические процессы горного или нефтегазового производства:

ОПК-2 - Способен с естественнонаучных позиций оценивать строение, химический и минеральный состав земной коры, морфологические особенности и генетические типы месторождений полезных ископаемых при решении задач по рациональному и комплексному освоению георесурсного потенциала недр на суше, на шельфе морей и на акваториях мирового океана

В результате изучения дисциплины специалист 21.05.05 Физические процессы горного или нефтегазового производства дело должен:

Знать:

- химический состав нефти и газа;
- основные физико-химические методы исследования химического состава нефти и газа;
- углеводороды нефти: алканы, нафтены, арены, гетероатомные соединения;
- нефть как дисперсные системы;
- гипотезы происхождения нефти.

Уметь:

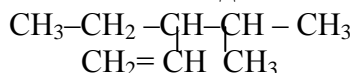
- использовать физические, химические и эксплуатационные свойства нефти;
- применять полученные знания для экспертизы проектов, технологий и производств, сертификации продукции с целью достижения максимальной экологической безопасности хозяйственной деятельности человека;

Владеть: навыками основных методов разделения, очистки и идентификации компонентов нефти.

Контрольная работа Углеводороды нефти и газа

Вариант 1

1. Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам:



2. Перечислите классы углеводородов, входящие в состав нефти.

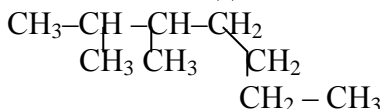
3. Назовите основной продукт хлорирования при освещении 2-метилбутана:

4. Назовите продукты крекинга бензиновой фракции.

- Перечислите легкие фракции нефти.
- Назовите продукт исчерпывающего окисления пропилбензола.
- Какой тип реакций наиболее характерен для аренов? Приведите пример.
- Какие кислородсодержащие вещества содержатся в нефти?

Вариант 2

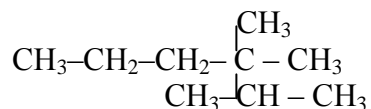
- Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам:



- Какие насыщенные углеводороды содержатся в нефти?
- Какой тип реакций характерен для алканов? Приведите пример.
- Какие циклоалканы содержатся в нефти?
- Какие фракции нефти называются тяжелыми?
- Напишите реакцию бромирования толуола в присутствии катализатора, назовите продукты.
- Каким методом определяется фракционный состав нефти?
- Какие гетероциклические соединения содержатся в нефти?

Вариант 3

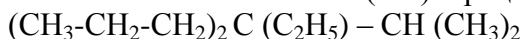
- Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам:



- Какие классы органических соединений входят в состав нефти?
- На какие фракции разгоняют мазут для получения топлив?
- Какой тип реакций наиболее характерен для циклогексана? Приведите пример.
- Напишите реакцию бромирования изопропилбензола (кумола) в присутствии катализатора. Назовите продукты.
- Назовите основной продукт хлорирования при освещении 3-метилпентана.
- По какому признаку по технологической классификации подразделяют нефти на классы?
- Какие газы содержат до 98 % метана?

Вариант 4

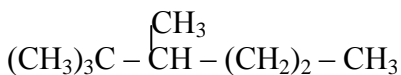
- Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам.



- К какому классу относятся углеводороды, имеющие незамкнутый углеродный скелет и образованные простыми σ -связями?
- На какие фракции разгоняют мазут для получения масел?
- По какому признаку по технологической классификации подразделяют нефти на типы?
- Какие газы называются попутными?
- Какие вещества называются изомерами? Приведите примеры.
- Напишите реакцию исчерпывающего окисления бутилбензола. Назовите продукт.
- Какой тип реакций наиболее характерен для циклоалканов, содержащих в цикле больше 5 атомов углерода? Приведите пример.

Вариант 5

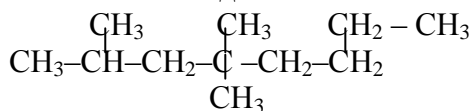
- Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам.



- Какие серосодержащие вещества содержатся в нефти?
- По какому признаку по технологической классификации подразделяют нефти на группы?
- Что называется групповым составом нефти?
- Назовите основной продукт бромирования при освещении 2-метилгексана. Напишите эту реакцию.
- Напишите реакцию бромирования изопропилбензола при нагревании без катализатора. Назовите продукт.
- Какова общая формула циклоалканов с одним циклом?
- Что называется нафтовым паспортом?

Вариант 6

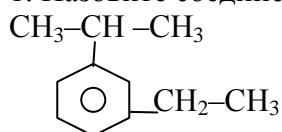
1. Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам.



- По какому признаку по технологической классификации подразделяют нефти на виды?
- Какие соединения нефти относятся к серосодержащим?
- Какие алкильные радикалы наиболее устойчивы?
- Какие углеводороды называются изопреноидными?
- Какой тип реакций наиболее характерен для алкенов? Приведите примеры.
- Напишите реакцию бромирования этилбензола в присутствии катализатора. Назовите продукт.
- Какие ароматические углеводороды содержатся в нефти?

Вариант 7

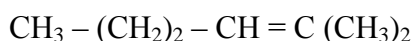
1. Назовите соединение:



- Какие вещества называются гомологами? Приведите примеры.
- По какому признаку по технологической классификации подразделяют нефти на виды?
- Назовите продукт взаимодействия 2-метилпентена-2 и хлороводорода. Напишите реакцию.
- Какие вещества входят в состав природных газов?
- Какова общая формула парафинов?
- Какие нафтены входят в состав нефти?
- Назовите продукт взаимодействия бромэтана и натрия при нагревании. Напишите реакцию.

Вариант 8

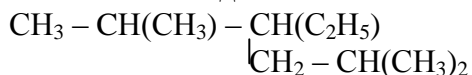
1. Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам.



- Назовите продукт бромирования этилбензола при нагревании без катализатора. Напишите реакцию.
- Какова общая формула алкенов?
- Какие методы используются для переработки нефти?
- Назовите основной продукт нитрования 2-метилпентана. Напишите реакцию.
- Какие соединения нефти относятся к кислородсодержащим?
- Какие непредельные углеводороды образуются при переработке нефти?
- Какие арены содержатся в нефти?

Вариант 9

1. Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам:



- Какой тип реакций наиболее характерен для алканов? Приведите примеры.
- Назовите продукт нитрования пропилбензола в присутствии концентрированной серной кислоты. Напишите реакцию.
- Какие методы используются для разделения компонентов нефти и газа?
- Какие серосодержащие соединения содержатся в нефти?
- Назовите продукт взаимодействия бутена-1 и HBr. Напишите реакцию.
- Какие фракции нефти называются светлыми (легкими)?
- Какие методы разделения компонентов нефти и газа являются простыми?

Вариант 10

1. Назовите соединение по систематической (СН) и рациональной (РН) номенклатурам.



2. Какие процессы являются термическими превращениями углеводородов нефти?
3. Какие алканы содержатся в нефти?
4. Какие смолисто-асфальтеновые вещества содержатся в нефти?
5. Назовите основной продукт хлорирования 2-метилгептана. Напишите реакцию.
6. Назовите продукт исчерпывающего окисления *пара*-диэтилбензола. Напишите реакцию.
7. Какие соединения относятся к азоторганическим соединениям нефти?
8. На чем основан хроматографический метод разделения и анализа?

Критерии и шкала оценивания

<i>Оценка</i>	<i>Критерии оценки</i>
Отлично	Контрольная работа выполнена полностью, в решении нет ошибок (возможна одна неточность, описка, не являющаяся следствием непонимания материала).
Хорошо	Контрольная работа выполнена полностью, но обоснования шагов решения недостаточны, допущена одна негрубая ошибка или два-три недочета в выкладках или графиках, если эти виды работы не являлись специальным объектом проверки.
Удовлетворительно	В контрольной работе допущено более одной грубой ошибки или более двух-трех недочета в выкладках или графиках, но обучающийся владеет обязательными умениями по проверяемой теме.
Неудовлетворительно	В контрольной работе показано полное отсутствие обязательных знаний и умений по проверяемой теме.

Зависимость баллов в БРС университета за контрольную работу от оценки в традиционной шкале «отлично-хорошо-удовлетворительно-неудовлетворительно»

<i>Оценка</i>	<i>отлично</i>	<i>хорошо</i>	<i>удовлетворительно</i>	<i>неудовлетворительно</i>
Баллы в БРС	20	18	15	0

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Берестова Г.И., Коновалова И.Н. Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов. Ч.1. Свойства, состав и классификация нефтей и газов: Мурманск: Изд-во МГТУ, – 2013. - 120 с. (100 экз.)
2. Берестова Г.И., Коновалова И.Н. Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов. Ч.2. Методы переработки и исследования нефти и газа: Мурманск: Изд-во МГТУ, – 2014. – 144 с. (100 экз.)

Дополнительная литература

1. Лутошкин, Г. С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды : учебник для вузов / Г. С. Лутошкин. - Изд. 3-е, стер. - Перепечатка со 2-го изд. 1979 г. - Москва : Альянс, 2005. - 318, [1] с. (39 экз.)
2. Владимиров, А. И. Основные процессы и аппараты нефтегазопереработки : учеб. пособие для вузов / А. И. Владимиров, В. А. Щелкунов, С. А. Круглов. - Москва : Недра, 2002. - 227 с. (3 экз.)
3. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа : учеб. пособие / С. А. Ахметов [и др.] ; под ред. С. А. Ахметова. - Москва : Химия, 2005. - 735 с. (2 экз.)
4. Патин, С. А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы / С. А. Патин; Федер. агентство по рыболовству, ФГУП "Всерос. науч.-исслед. ин-т рыб. хоз-ва и океанографии" (ВНИРО). - Москва : Изд-во ВНИРО, 2008. - 507 с. (2 экз.)

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Роль нефти и газа в современном мире

Нефть и продукты ее выхода на земную поверхность - асфальты и битумы - давно известны человечеству. Их использовали в Вавилоне и Византии как зажигательную смесь. В древнем Египте и Риме их применяли в качестве строительных материалов. С конца 18 века продукт переработки нефти керосин стал использоваться для освещения, а с 19 века, с изобретением двигателей внутреннего сгорания нефтепродукты стали основным видом топлива для различных транспортных средств. Преимущества нефти и газа перед другими источниками энергии заключаются в высокой теплоте сгорания и в простоте использования с технологической точки зрения.

В отличие от других видов горючих ископаемых, нефть относительно легко добывается, транспортируется (по трубопроводам) и довольно просто перерабатывается в широкую гамму продуктов различного назначения. Поэтому в большинстве стран мира на нефть приходится более половины топливно-энергетического комплекса. Экономика государств зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта.

Большая часть добываемой в мире нефти (80—90%) перерабатывается в различные виды топлива и смазочных материалов; не менее важно использование нефти как сырья для органического синтеза. Основную массу полимерных материалов, каучука, синтетических волокон, поверхностно-активных и моющих средств, удобрений, лекарственных препаратов и ядохимикатов производят на основе нефтяного сырья.

Промышленная добыча и переработка природных и попутных газов моложе добычи и переработки нефти, но развивается более быстрыми темпами. Это позволило заменить мазут и уголь на многих энергетических установках более калорийным и экологически чистым топливом. Природный газ, как и нефть, в первую очередь является энергетическим топливом, и лишь около 10 % его идет на нужды химической промышленности. Между тем это наиболее однородное и чистое природное органическое сырье, которое должно найти в будущем широкое использование в химической технологии.

Повышенный интерес к нефти как сырью органического синтеза повлек за собой более глубокое изучение ее состава и свойств, а также совершенствование существующих и создание новых приемов переработки нефти. Этими проблемами занимались такие видные русские и советские ученые, как Д. И. Менделеев, В. В. Марковников, М. И. Коновалов, И. М. Губкин, Н. Д. Зелинский и др.

Современный период исследований состава нефти характеризуется широким использованием в этих целях инструментальных методов физико-химического анализа. За последние 20—25 лет стали известны все индивидуальные углеводороды, входящие в состав бензиновых фракций нефти. Значительно расширены сведения о химическом строении углеводородов и гетероорганических соединений в средних и тяжелых дистиллятных фракциях.

Наиболее актуальной проблемой в области химии нефти остается дальнейшее изучение ее химического состава, особенно тяжелой части, так как без этого невозможно дальнейшее углубление процессов переработки нефти и повышение их эффективности.

2. Общие свойства и классификация нефтей

Фракционный и химический состав нефти.

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений. В ее составе обнаружены сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероорганические соединения. Полностью разделить такую смесь на индивидуальные соединения невозможно, но и не требуется ни для технической характеристики нефтяного сырья, ни для его промышленного использования.

Важным показателем качества нефти является *фракционный состав*. Фракционный состав определяется при лабораторной перегонке, в процессе которой при постепенно повышающейся температуре из нефти отгоняют части - фракции. *Фракцией* называется

доля нефти, выкипающая в определенном интервале температур. Каждая из фракций характеризуется температурами начала и конца кипения. *Началом кипения фракции* считают температуру падения первой капли сконденсировавшихся паров. *Концом кипения фракции* считают температуру, при которой испарение фракции прекращается. При промышленной перегонке нефти используют схемы с однократным испарением и дальнейшей ректификацией. Фракции, выкипающие до 350 °С, отбирают при давлении, несколько превышающем атмосферное; они носят название *светлых (легких)* дистиллятов (фракций).

Обычно при атмосферной перегонке получают следующие фракции:

- н.к. (начало кипения) - 140 °С – бензиновая фракция
- 140 – 180 °С – лигроиновая фракция (тяжелая нефтя)
- 180 – 240 °С – керосиновая фракция
- 240 – 350 °С – дизельная фракция

Остаток после отбора светлых дистиллятов (фракция, выкипающая выше 350 °С) называется *мазутом*. Мазут разгоняют под вакуумом, при этом в зависимости от направления переработки нефти получают следующие фракции:

Для получения топлив: 350—500 °С — вакуумный газойль (вакуумный дистиллят)
> 500 °С — вакуумный остаток (гудрон)

Для получения масел:

300 – 400 °С (350—420 °С) - легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят) 400 –
450 °С (420—490 °С) - средняя масляная фракция (машинный дистиллят)

450 – 490 °С - тяжелая масляная фракция (цилиндровый дистиллят); > 490 °С - гудрон

Мазут и полученные из него фракции называют *темными (тяжелыми)*. Продукты, получаемые при вторичных процессах переработки нефти, так же, как и при первичной перегонке, относят к светлым, если они выкипают до 350 °С, и к темным, если пределы выкипания 350 °С и выше.

Нефти различных месторождений заметно различаются по фракционному составу, содержанию светлых и темных фракций.

Основные химические элементы, из которых состоит нефть, - углерод и водород. Содержание углерода в нефти 83-87%, водорода 11,5—14%. В нефти содержатся также азот (до 1,7%), кислород (до 3,6%), сера (до 7%).

Групповым составом нефти называется количественное соотношение в нефти отдельных групп углеводородов и соединений. *Углеводороды* представляют собой химические соединения углерода и водорода.

Углеводородный состав нефти многообразен. В нефтях обнаружены углеводороды почти всех гомологических рядов, за исключением алкенов, которые, как правило, в нефтях не содержатся. Нефти различных месторождений сильно различаются по содержанию углеводородов. Известны нефти с повышенным содержанием алканов, циклоалканов (нафтен) и аренов.

Газы представляют собой смеси парафиновых углеводородов с азотом, сероводородом, углекислым газом и др. компонентами.

Природные газы делятся на три группы:

- газы, добываемые из чисто газовых месторождений – наиболее легкие, на 90 % состоят из метана
- газы, добываемые из газоконденсатных месторождений – содержат метана от 80 до 90 %
- газы, добываемые вместе с нефтью из нефтяных месторождений (попутный нефтяной газ) – содержат метана от 30 до 70 %.

Свойства нефти определяют направление ее переработки и влияют на качество получаемых нефтепродуктов, поэтому разработана классификация нефтей, которая отражает их химическую природу и определяет возможные направления переработки. Существуют различные классификации нефтей по фракционному и химическому составу и физико-химическим свойствам.

Химические классификации нефти.

Ранее определяющим показателем качества продуктов была плотность. В зависимости от плотности нефти подразделяли на:

легкие ($\rho^{15} < 0,828 \text{ г/см}^3$), утяжеленные ($\rho^{15} = 0,828—0,884 \text{ г/см}^3$) и тяжелые ($\rho^{15} > 0,884 \text{ г/см}^3$).

В легких нефтях содержится больше бензиновых фракций, относительно мало смол и серы. Тяжелые нефти характеризуются высоким содержанием смол; чтобы получить из них масла, необходимо применять специальные методы очистки. Однако тяжелые нефти - наилучшее сырье для производства битумов. Классификация нефтей по плотности приближительна, а на практике известны случаи, когда описанные выше закономерности не подтверждались.

В США была предложена *химическая классификация нефтей*, в основу которой положена связь между плотностью и углеводородным составом нефтей. Исследованию подвергают фракцию, перегоняющуюся при атмосферном давлении в интервале 250—275°C (характерная фракция легкой части нефти), и фракцию, перегоняющуюся при остаточном давлении 5,3 кПа в пределах 275—300 °C (характерная фракция тяжелой части нефти). Определив плотность обеих характерных фракций, легкую и тяжелую части нефти относят к одному из трех классов соответственно границам, установленным для нефтей различных типов (табл.1). Затем на основе данных о характерных фракциях определяют, к какому из семи классов должна быть отнесена нефть. Недостатки этой классификации - в известной условности границ плотностей характерных фракций и в том, что обозначения отдельных классов не отражают действительного состава нефти.

Названия классов нефтей, предложенных Горным бюро США: парафиновый, парафино-промежуточный, промежуточно-парафиновый, промежуточный, промежуточно-нафтенный, нафтенно-промежуточный, нафтенный.

Таблица 1. Нормы для классификации нефтей, предложенной Горным бюро США

Фракция	Плотность, г/см ³		
	парафинового основания	промежуточного основания	нафтенного основания
250—275 °C (при атмосферном давлении)	< 0,8251	0,8251—0,8597	>0,8597
275—300°C (при 5,3 кПа)	< 0,8762	0,8762—0,9334	> 0,9334

Классификация, отражающая химический состав нефти, предложена Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ). В основу этой классификации положено преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов углеводородов. Различают нефти: парафиновые, парафино-нафтенные, нафтенные, парафино-нафтенно-ароматические, нафтенно-ароматические, ароматические.

В *парафиновых* нефтях все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые—не менее 50%, масляные—20% и более. Наиболее типичными парафиновыми нефтями являются нефти полуострова Мангышлак.

В *парафино-нафтеновых* нефтях содержатся наряду с алканами в заметных количествах циклоалканы, содержание аренов невелико. Как и в чисто парафиновых, в нефтях этой группы мало смол и асфальтенов. К группе парафино-нафтеновых относятся нефти наиболее крупных месторождений Волго.-Уральского бассейна и Западной Сибири.

Для *нафтеновых* нефтей характерно высокое (до 60% и более) содержание циклоалканов во всех фракциях; алканов в этих нефтях мало, смолы и асфальтены имеются также в ограниченном количестве. К нафтеновым относятся нефти, добываемые в Баку и Майкопе.

В *парафино-нафтенно-ароматических* нефтях углеводороды всех трех классов содержатся примерно в равных количествах, твердых парафинов мало (не более 1,5 %), а количество смол и асфальтенов достигает 10%.

Нафтенно-ароматические нефти характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, в особенности в тяжелых фракциях. Алканы имеются только в легких фракциях, причем в небольшом количестве. Содержание твердого парафина в нефти не превышает 0,3 %, а смол и асфальтенов— 15—20 %.

Ароматические нефти характеризуются высокой плотностью; во всех фракциях этих нефтей содержится много аренов. К ароматическим нефтям относятся прорвинская в Казахстане, бугурусланская в Поволжье.

В начале 60-х годов разработаны новые аналитические методы, изменившие представление о составе и строении нефтяных углеводородов, и позволившие уточнить принципы и методы классификации нефтей. В нефтях было обнаружено большое число (свыше 500) реликтовых углеводородов (хемофоссилий).

Было предложено все углеводороды нефти условно разделить на две основные группы: преобразованные углеводороды; реликтовые углеводороды.

К *реликтовым углеводородам* относятся нормальные и изопреноидные алканы, циклические изопреноиды - стераны, тритерпаны и пр.

Реликтовые углеводороды нефтей можно разбить на углеводороды изопреноидного и неизопреноидного типа.

Группа изопреноидных реликтовых углеводородов в нефтях состоит из значительно большего числа различных соединений, чем группа неизопреноидных углеводородов. Реликтовые углеводороды неизопреноидного типа представлены в основном алифатическими соединениями, а изопреноидного типа—алифатическими и алициклическим углеводородами с числом циклов в молекуле от одного до пяти. Важнейшим свойством реликтовых углеводородов нефти является их гомологичность.

Гомологами называются соединения, близкие по химическим свойствам, принадлежащие к одному классу, но различающиеся на одну или несколько групп $-CH_2-$ (гомологическая разность).

Технологическая классификация нефтей действует в нашей стране с 1967 г. (ГОСТ 912-66), она позволяет определить товарные свойства нефти и технологию ее переработки. Постановлением Госстандарта России от 08.01.2002 г. принят и введен в действие ГОСТ Р 51858-2002, в котором представлены классификация и условное обозначение нефтей. По физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на классы, типы, группы, виды.

В зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на классы 1-4 (таблица 2).

Таблица 2. Классы нефти

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы, %	Метод испытания
1	Малосернистая	До 0,60 включ.	По ГОСТ 1437

2	Сернистая	От 0,61 >> 1,80
3	Высокосернистая	>> 1,81 >> 3,50
4	Особо высокосернистая	Св. 3,50

По плотности, а при поставке на экспорт - дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина нефть подразделяют на пять типов (таблица 3):

0 - особо легкая; 1 - легкая; 2 - средняя; 3 - тяжелая; 4 - битуминозная.

Таблица 3. Типы нефти

Наименование параметра	Норма для нефти типа									
	0		1		2		3		4	
	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта	для экономики страны	для экспорта
Плотность, кг/м ³ , при температуре:										
20 °С	Не более 830,0		830,1-850,0		850,1-870,0		870,1-895,0		Более 895,0	
15 °С	Не более 834,5		834,6-854,4		854,5-874,4		874,5-899,3		Более 899,3	
Выход фракций, %, не менее, до температуры:										
200 °С	-	30	-	27	-	21	-	-	-	-
300 °С	-	52	-	47	-	42	-	-	-	-
350 °С	-	62	-	57	-	53	-	-	-	-
3 Массовая доля парафина, %, не более	-	6,0	-	6,0	-	6,0	-	-	-	-

По степени подготовки нефть подразделяют на группы 1-3 (таблица 4).

Таблица 4. Группы нефти

Наименование показателя	Норма для нефти группы			Метод испытания
	1	2	3	
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0	По ГОСТ 2477
Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900	По ГОСТ 21534
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05			По ГОСТ 6370
Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)	По ГОСТ 1756

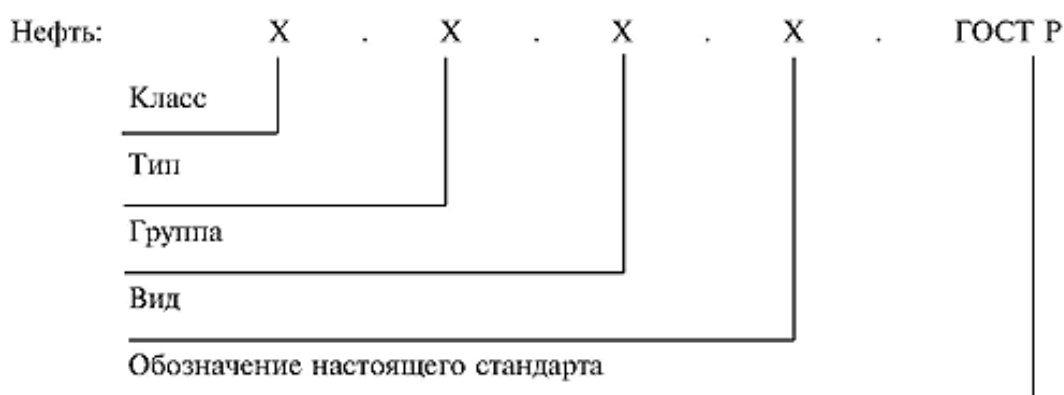
Если по одному из показателей нефть относится к группе (типу) с меньшим номером, а по другому - к группе (типу) с большим номером, то нефть признают соответствующей группе (типу) с большим номером.

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на виды 1-3 (таблица 5).

Таблица 5. Виды нефти

Наименование показателя	Норма для нефти группы			Метод испытания
	1	2	3	
Массовая доля сероводорода, млн. ⁻¹ (<i>ppm</i>), не более	20	50	100	По ГОСТ Р 50802
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн. ⁻¹ (<i>ppm</i>), не более	40	60	100	

Условное обозначение нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти. При поставке нефти на экспорт к обозначению типа добавляется индекс "э". Структура условного обозначения нефти:



Примеры обозначения нефти:

1) Нефть (при поставке потребителю в России) массовой доли серы 1,15 % (класс 2), плотностью при 20 °С 860,0 (тип 2), концентрации хлористых солей 120 мг/дм³, массовой доли воды 0,40 % (группа 2), при отсутствии сероводорода (вид 1) обозначают "2.2.2.1 ГОСТ Р 51858-2002".

2) Нефть (при поставке на экспорт) массовой доли серы 1,15 % (класс 2), плотностью при 20 °С 860,0 кг/м³, объемной доли фракций до 200 °С - 26 %, до 300 °С - 46 %, до 350 °С - 55 %, массовой доли парафина 4,1 % (тип 2э), концентрации хлористых солей 90 мг/дм³, массовой доли воды 0,40 % (группа 1), при отсутствии сероводорода (вид 1) - «2.2э.1.1 ГОСТ Р 51858-2002».

Алканы нефти

Алканами (парафинам, насыщенными углеводородами) называются углеводороды с открытой цепью, содержащие только простые ковалентные связи. C_nH_{2n+2}

CH_4 – метан C_3H_8 – пропан C_5H_{12} – пентан C_7H_{16} – гептан C_9H_{20} – нонан
 C_2H_6 – этан C_4H_{10} – бутан C_6H_{14} – гексан C_8H_{18} – октан $C_{10}H_{22}$ – декан

Атомы углерода находятся в состоянии SP^3 -гибридизации, имеет место простая σ -связь: S-электронное облако атома водорода перекрывается с SP^3 -гибридной орбиталью атома углерода.

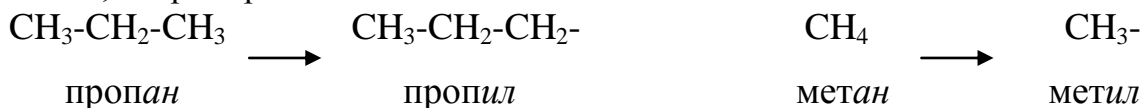
Изомерами называются соединения с одинаковым качественным и количественным составом, но с различным строением молекул.

Для алканов характерна изомерия углеродного скелета, начиная с бутана.

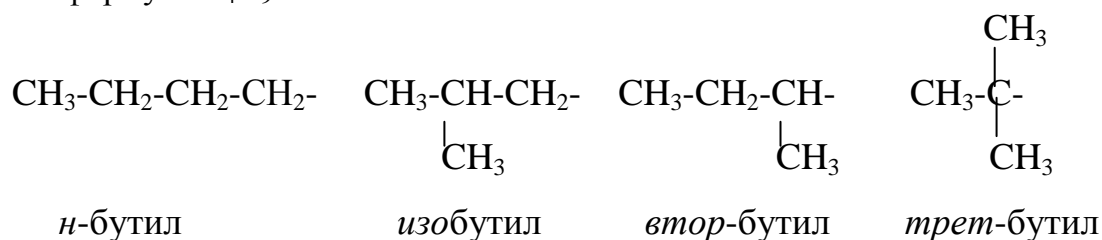


Углеводороды, не имеющие ответвлений углеродного скелета, называются нормальными (нормального строения). В соответствии с числом углерод-углеродных связей в молекулах алканов различают первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

При отнятии от молекулы алкана атома водорода образуется алкильный углеводородный радикал (R, Alk), называя который, суффикс *-ан* (для алканов) следует заменить на *-ил*, например:



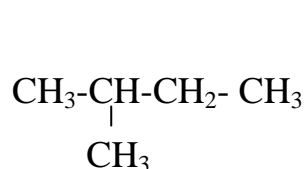
Пример строения и название углеводородных радикалов, соответствующих молекулярной формуле C_4H_9 :



Наименование *втор-бутил* связано с тем, что этот радикал имеет свободную валентность у вторичного углеродного атома, т. е. связанного с двумя соседними атомами углерода. Название *трет-бутил* происходит от того, что свободная валентность этого радикала находится у третичного углеродного атома, т. е. связанного с тремя соседними атомами углерода. В радикалах *бутил* и *изобутил* свободная валентность в обоих случаях находится у первичного углеродного атома (т.е. связанного с одним соседним атомом углерода). Тогда радикал, имеющий неразветвленную цепь, называется нормальный бутил, а обладающий разветвленной цепью - изобутил. Условно принято приставку «*изо-*» присоединять к названию радикалов, в которых две метильные группы находятся на конце неразветвленной цепи.

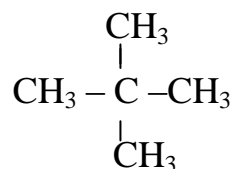
Для наименований углеводородов с разветвленной цепью пользуются двумя номенклатурами. Одна называется рациональной (РН), за основу принимается простейший углеводород — метан: называют в порядке усложнения радикалы, расположенные около атома углерода, принятого за остаток метана, затем добавляют слово метан (см. ниже примеры).

Более новой и совершенной является другая номенклатура, разработанная международной организацией химиков (International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC). Она называется международной (МН) или номенклатурой ИЮПАК. По этой номенклатуре за основу принимают название алкана, соответствующего самой длинной присутствующей в молекуле цепи углеродных атомов. Цепь нумеруется с того конца, к которому ближе расположено разветвление: указывают числами положение радикалов, затем их название и заканчивают названием углеводорода, взятого за основу. Заместители перечисляют в алфавитном порядке:



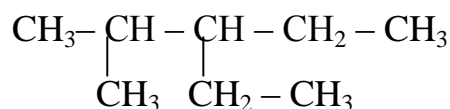
диметилэтилметан (РН);

2-метилбутан (МН)

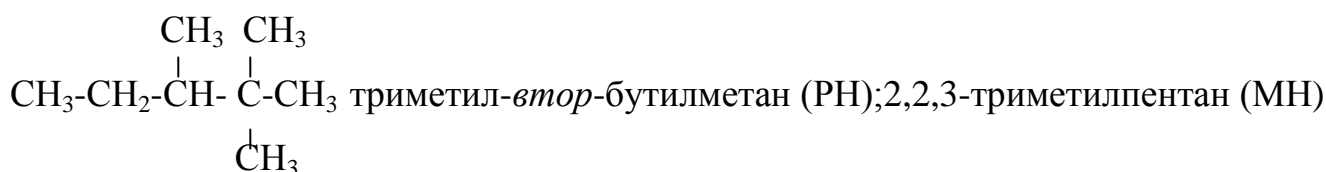


тетраметилметан (РН);

2,2-диметилпропан (МН)



диэтилизопропилметан (РН); 2-метил-3-этилпентан (МН)



Способы получения алканов

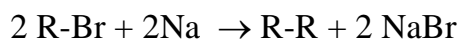
Промышленные: 1) гидрирование угля (кат. – Fe, P, $t^0=450 - 500^\circ\text{C}$), в результате получают смесь алканов и циклоалканов, которая используется в качестве моторных топлив.

2) метод Фишера-Тропша (оксосинтез) $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{H}_2\text{O}$

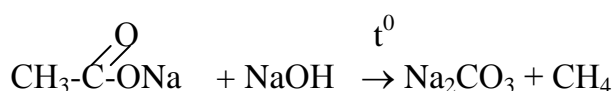
3) крекинг нефти (термический и каталитический) ($t^0=450 - 500^\circ\text{C}$, без доступа воздуха)

4) разгонка нефти

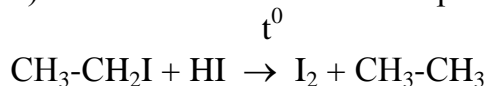
Лабораторные: 1) р. Вюрца (взаимодействие натрия с галогеналканами) (при t^0)



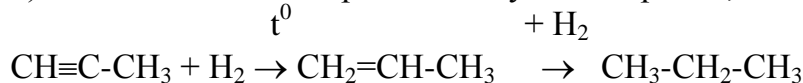
2) щелочное плавление солей карбоновых кислот (р. декарбоксилирования)



3) восстановление галогенопроизводных действием HI



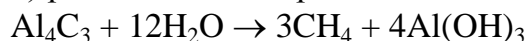
4) восстановление непредельных углеводородов, кат – платина, палладий, никель



5) электролиз солей карбоновых кислот (на аноде выделяется CO_2 и образуются алканы)



6) реакции металлоорганических соединений с водой



Физические свойства алканов.

Алканы – бесцветные вещества, насыщены водородом, по сравнению с углеводородами других классов имеют минимальные значения плотности и показателя преломления. Температура плавления зависит не только от молекулярной массы, но и от строения

алканов. Наибольшее понижение температур плавления наблюдается с приближением заместителя к середине цепи.

Физические свойства зависят от состава и строения: C_1 - C_4 – газы, входят в состав попутных газов, C_5 - C_{15} – жидкости. C_{16} – твердые.

Общее содержание алканов в нефтях в основном составляет 25 – 30% (не считая растворенных газов).

С повышением средней молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. В средних фракциях, перегоняющихся в пределах 200—300 °С, их содержится обычно уже не более 55—61 %, а к 500 °С, как правило, количество этих углеводородов снижается до 19—5 % и менее. Исключение составляют высокопарафинистые нефти полуострова Мангышлак. Так, в узенской нефти с увеличением температуры отбора фракций четко проявляется тенденция к увеличению содержания алканов, хотя в более тяжелых фракциях оно постепенно снижается.

Содержание алканов в нефтях зависит от месторождения. Например, в широкой фракции н. к.—300 °С их содержание в мангышлакской нефти достигает 88%, нефтях Сибири 52—71 %, татарских—55 % и бакинских 30—40 %. В высших фракциях нефти алканы представляют собой твердые вещества— парафин и частично церезин.

Алканы нефти представлены изомерами нормального и разветвленного строения, причем их относительное содержание зависит от типа нефти. Так, в нефтях глубокого превращения алканы часто составляют 50 % и более от содержания всех изомеров, затем следуют изомеры с метильной группой в положении 2. Несколько ниже содержание изомеров с заместителем в положении 3.

При переработке газов на газофракционирующих установках получают следующие углеводородные фракции:

Этановая – сырье для пиролиза, хладагента, выделения ксилола;

Пропановая - сырье для пиролиза, получения сжиженного газа, хладагента;

Изобутановая - сырье для алкилирования и производства синтетического каучука;

Н-бутановая – сырье для пиролиза, производства синтетического каучука, компонента бытового сжиженного газа;

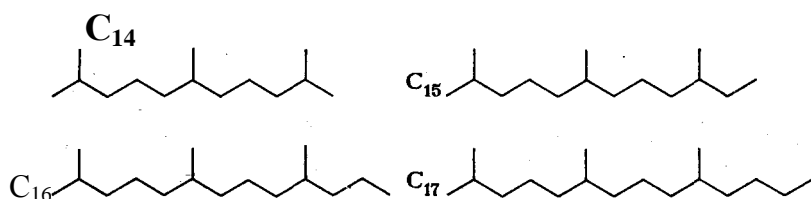
Изопентановая - сырье для производства изопренового каучука и компонента высокооктановых бензинов;

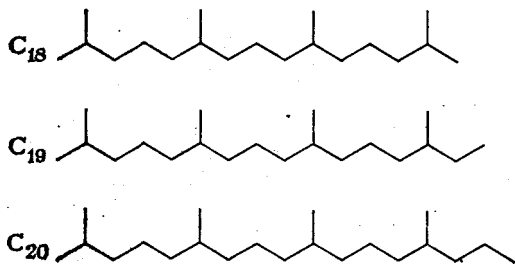
Пентановая - сырье для процессов изомеризации и пиролиза, получения амиловых спиртов.

В состав бензиновых фракций входят жидкие алканы от C_5 до C_9 .

К алифатическим изопреноидам относятся алифатические политерпены, обладающие полиизопреновым скелетом, с характерным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы, которые можно рассматривать как продукты полимеризации изопрена. Принятое название «изопреноидные углеводороды нефти» весьма условно отнесено к алканам разветвленного строения, являющимся гидрированными аналогами изопреноидов.

Строение изопреноидных углеводородов нефти состава C_{14} – C_{20} может быть представлено в следующем виде:

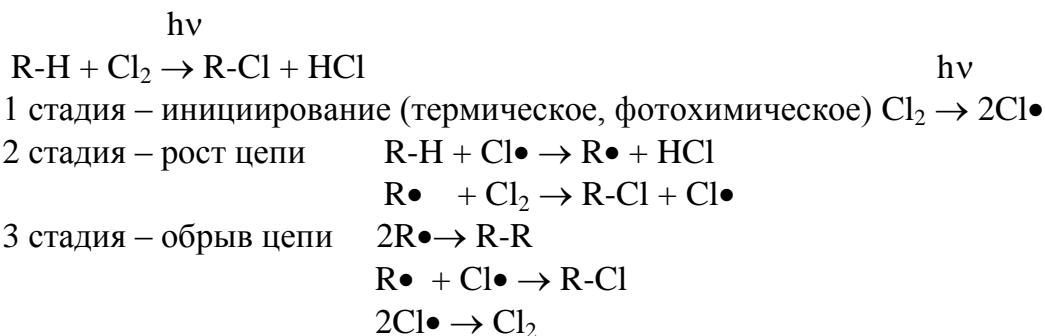




Химические свойства алканов

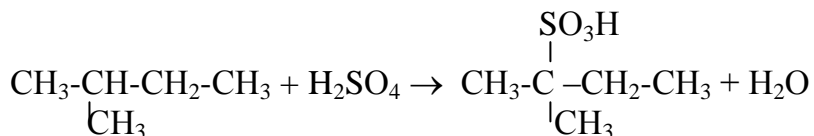
Алканы инертны, т.к. атомы соединены прочными σ -связями.

1) Реакции замещения – протекают по цепному свободно-радикальному механизму S_R

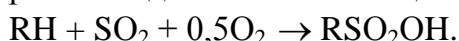


Легче замещается атом водорода, связанный с третичным углеродом, затем – вторичным, первичным.

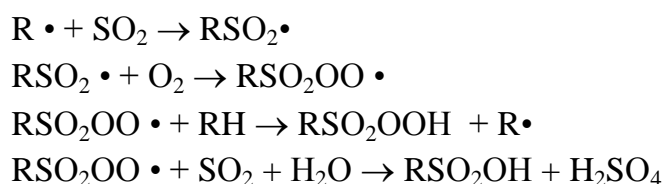
Сульфирование. Олеум при нагревании медленно сульфирует изоалканы:



Сульфоокисление. Реакция сульфоокисления необратима, сильно экзотермична и ускоряется под влиянием освещения или инициаторов:



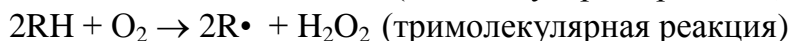
Механизм сульфоокисления алканов состоит из следующих стадий:



Реакционная способность различных атомов водорода при сульфоокислении изменяется так же, как при сульфохлорировании: *втор-* > *перв-* > *трет-*, а окисление, наоборот, быстрее всего происходит при третичном атоме углерода.

2) Реакции окисления

зарождение цепи - в отсутствие катализатора происходит при атаке кислородом молекулы углеводорода по реакциям: $RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HO_2\bullet$ (бимолекулярная реакция)



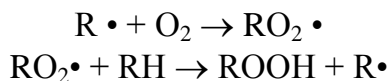
Энергия разрыва связи $C-H$ в зависимости от природы соединения изменяется от 290 до 420 кДж/моль. Зарождение цепи по тримолекулярному механизму энергетически более выгодно, чем по бимолекулярному, если энергия разрываемой связи $C-H$ меньше, чем 380 кДж/моль.

Свободные радикалы (иницирование) могут образоваться за счет воздействий на систему энергии извне (фотохимическое инициирование, действие ионизирующих излучений, применение фотосенсибилизаторов).

В качестве инициаторов в реакциях окисления углеводородов могут быть использованы соединения металлов переменной валентности, например ионы Mn^{3+} :



Продолжение цепи. Образовавшийся в системе за счет процессов зарождения или вырожденного разветвления цепи свободный радикал $R \cdot$ начинает цепь окислительных превращений:



Присоединение радикала $R \cdot$ к кислороду происходит очень быстро и практически без энергии активации. Затем при взаимодействии радикала $RO_2 \cdot$ с углеводородом образуется гидропероксид.

Свободная валентность пероксидного радикала может насыщаться за счет отрыва атома водорода от молекулы или от самого радикала. При этом происходит внутримолекулярная изомеризация с образованием радикала, содержащего гидропероксидную группу и свободную валентность у другого атома углерода.

Радикалы $RO_2 \cdot$ по мере накопления продуктов реакции реагируют не только с исходным веществом, но и с более реакционноспособными продуктами его превращения— гидропероксидами, спиртами, кетонами, сложными эфирами.

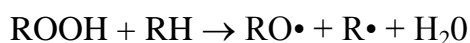
Наряду с основной реакцией продолжения цепи в некоторых случаях при жидкофазном окислении протекает также изомеризация пероксидных радикалов с разрывом связи C—C и образованием карбонильных соединений и алкоксильных радикалов:



вырожденное разветвление цепей - в развившемся процессе окисления образование радикалов осуществляется по реакции вырожденного разветвления цепей с участием гидропероксида. Гидропероксид распадается не только по мономолекулярной реакции



но и при бимолекулярном взаимодействии гидропероксида с исходным углеводородом:

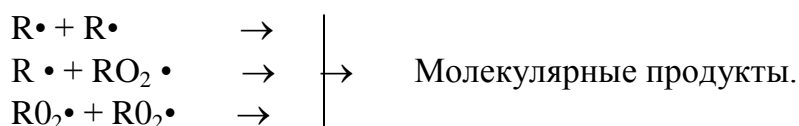


Механизм разветвления цепей на глубоких стадиях реакции сложнее, так как продукты окисления (спирты, кетоны, кислоты) принимают участие в образовании радикалов через стадию промежуточных комплексов:



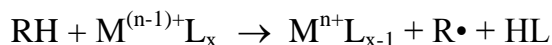
Наряду с радикальным распадом гидропероксидов может протекать и молекулярный распад ($ROOH$, молекулярные продукты окисления), приводя к торможению процесса.

Обрыв цепей в жидкофазном окислении. Гибель свободных радикалов может происходить при взаимодействии свободного радикала со стенкой реактора и при квадратичном обрыве. Вследствие высокой вязкости среды в жидкой фазе диффузия радикалов к стенке затруднена. В жидкофазных процессах происходит в основном квадратичный обрыв цепей:



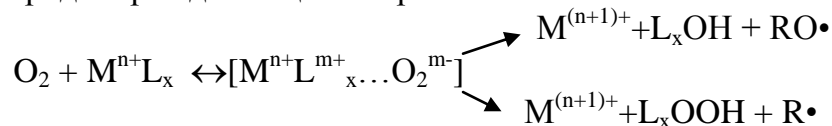
Окисление в присутствии катализаторов значительно отличается от схем некаталитического окисления.

Инициирование цепей на начальной стадии окисления в присутствии соединений металлов переменной валентности (ML) может протекать при взаимодействии катализатора с углеводородом:



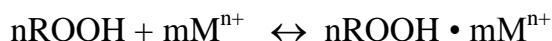
Лимитирующей стадией процесса является перенос электрона, а не разрыв связи С-Н.

В присутствии кислорода зарождение цепей протекает по схеме:

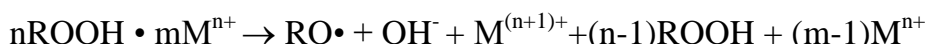


Важную роль в реакции каталитического окисления играют гидропероксиды. Взаимодействие гидропероксида с металлом постоянной или переменной валентности может приводить или к ускорению (чаще всего), или к торможению окисления.

В большинстве случаев с ростом концентрации гидропероксида порядок реакции стремится к нулю, что объясняется промежуточным комплексобразованием:



Образующийся комплекс неустойчив и распадается на конечные продукты реакции:



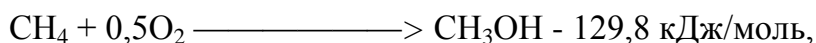
На глубоких стадиях окисления накапливаются спирты R-OH, кетоны R-CO-R, кислоты R-COOH. Они взаимодействуют с катализатором и являются дополнительным источником свободных радикалов

Окисление легких алканов. В промышленности окисляют главным образом метан, пропан и бутан. Скорость окисления возрастает от метана к бутану. Трудность регулирования процесса связана с тем, что продукты окисления (спирты, альдегиды и кетоны) окисляются легче, чем исходное сырье.

Процессы окисления газообразных углеводородов можно разделить на сравнительно низкотемпературные (150—250 °С) и высокотемпературные (400—600 °С). В этих условиях с применением избытка углеводорода и малого времени пребывания продуктов в реакционной зоне удается направить процесс в нужную сторону.

Для преимущественного получения формальдегида в качестве катализаторов применяют соединения марганца или меди:

катализатор



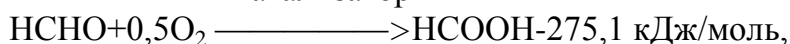
катализатор



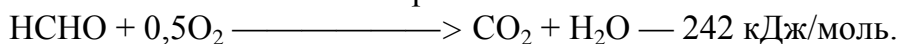
При окислении метана в присутствии платины или палладия получается преимущественно

муравьиная кислота:

катализатор



катализатор

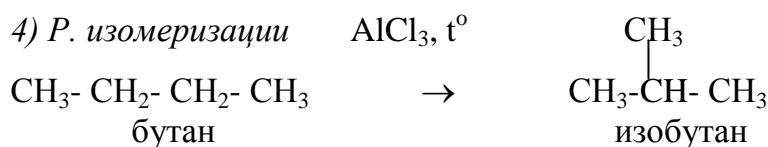
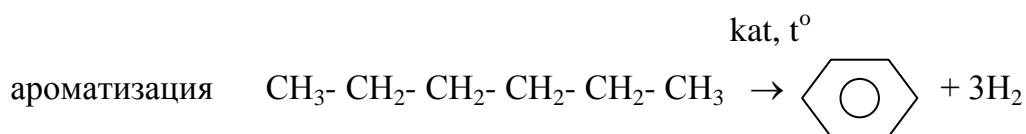
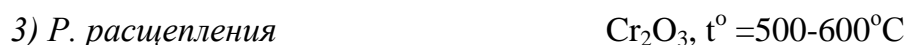


Окисление бутана и бензинов.

Ацетальдегид получают окислением пропана и бутана.

Окисление бутана в нашей стране в промышленных условиях осуществляют в растворе уксусной кислоты в присутствии кобальтовых или марганцевых солей (0,3 % катализатора) при 5—200 °С и 6—8 МПа при непрерывной подаче реагентов. Из 100 ч. (по массе) бутана получается около 80—100 ч. уксусной кислоты, 12,6 ч. метилацетата, 7,6 ч. этилацетата и 6,6 ч. метилэтилкетона. В меньших количествах образуются ацетон, ацетальдегид, диацетил, бутилацетат, муравьиная кислота, метиловый, этиловый, бутиловый спирты.

При окислении высших алканов, выделенных из фракции дизельного топлива, получают спирты. При окислении твердых алканов кислородом воздуха в присутствии катализаторов при 100 – 130 °С получают карбоновые кислоты.



Методы переработки нефти

Основными методами переработки нефти являются:

- крекинг (термический, каталитический, гидрокрекинг);
- пиролиз;
- коксование;
- гидроочистка – для удаления из нефти гетероатомов (кислорода, серы, азота);
- ректификация – для разделения нефти на фракции.

Вопросы для защиты контрольных работ

1. Фракционный, химический, элементный состав нефти. Классификации нефти: химические, технологическая. Классификации газов.
2. Физико-химические свойства нефти.
3. Алканы нефти. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Содержание алканов в нефтях и попутных газах. Изопреноидные углеводороды. Получение алканов из нефти и природного газа. Синтетические способы получения алканов: восстановлением СО и СО₂, гидрированием непредельных углеводородов, из солей карбоновых кислот, из галогенопроизводных по реакции Вюрца. Химические свойства алканов: реакции галогенирования, нитрования, сульфохлорирования, окисления и дегидрирования.
4. Циклоалканы нефти. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Содержание циклоалканов в нефтях. Моноциклические и полициклические циклоалканы. Методы получения (синтез из дигалогенопроизводных и гидрированием ароматических углеводородов). Химические свойства

- циклоалканов (реакции окисления, замещения, превращение в ароматические). Теория напряжения Байера об относительной прочности циклов. Нафтенный паспорт.
5. Арены нефти. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Содержание в нефтях и нефтяных фракциях. Получение гомологов бензола реакцией алкилирования Фриделя-Крафтса. Химические свойства: реакции электрофильного замещения и их механизм, правила замещения в бензольном ядре. Понятие об индуктивном и мезомерном эффектах. Реакции присоединения и окисления. Многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами.
6. Гетероатомные соединения и минеральные компоненты нефти. Кислородсодержащие соединения нефти: нефтяные кислоты, нефтяные фенолы, нейтральные соединения. Кислотное число нефти и нефтепродукта. Серосодержащие соединения: распределение по фракциям нефти, меркаптаны, сульфиды, тиофен и его производные. Использование их в промышленности. Методы удаления серы из нефти. Гидроочистка. Азотсодержащие соединения нефти: азотистые основания, гомологи анилина, производные пиридина, производные пиррола и амиды кислот. Нефтяные порфирины. Смолисто-асфальтеновые вещества: строение, свойства. Использование битумов в промышленности. Минеральные компоненты нефти.
7. Алкены. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Промышленные способы получения: дегидрирование, крекинг алканов. Получение из галогенопроизводных, спиртов. Правило Зайцева. Химические свойства алкенов: каталитическое гидрирование, реакции электрофильного присоединения и их механизм. Правило Марковникова. Реакции окисления алкенов.
8. Алкины. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Промышленные способы получения. Синтез алкинов из галогенопроизводных, алкилированием ацетилена. Химические свойства алкинов: присоединение водорода, галогенов, галогеноводородов, спиртов. Образование ацетиленидов.
9. Алкадиены. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Способы получения и химические свойства. Получение из нефтяных газов по методу Лебедева. Реакции присоединения, полимеризации.
10. Термические процессы превращения углеводородов нефти. Термические превращения углеводородов в газовой и жидкой фазах. Пиролиз. Образование нефтяного кокса. Виды крекинга. Каталитический крекинг и риформинг. Гидрокрекинг.
11. Классификация методов разделения компонентов нефти и нефтепродуктов: химические, физические, простые и сложные методы.
12. Перегонка, ректификация (азеотропная, экстрактивная), абсорбция, экстракция. Кристаллизация. Экстрактивная кристаллизация. (Применение этих методов в нефтепереработке)
13. Определение элементного состава нефти. Ламповый метод, метод сжигания в трубке, метод смыва бомбы, определение содержания азота по методу Дюма и Кьельдаля. Определение группового состава: групповой состав бензина, структурно-групповой состав керосиновых и масляных фракций.
14. Хроматографические методы анализа нефти и газа. Виды хроматографии. Анализ прямогонных бензиновых фракций методом газожидкостной хроматографии.
15. Происхождение нефти. Гипотезы минерального происхождения нефти. Гипотезы, предложенные Д.И. Менделеевым, Н.А. Соколовым. Геологические доказательства минеральной гипотезы происхождения нефти.
16. Представления об органическом происхождении нефти. Работы Н.Д. Зелинского, И.М. Губкина. Изучение состава и распределения «биомаркеров» в органическом веществе осадочных пород.
17. Современные представления об образовании нефти и газа. Образование основных классов углеводородов нефти. Факторы, влияющие на состав углеводородов нефти.
18. Нефтепродукты: методы получения, классификация.
19. Бензины: состав, свойства, октановое число, антидетонаторы, фракционный состав бензинов, индукционный период, требования к качеству. Экологические требования к бензинам.
20. Дизельные топлива: классификация, состав, получение, показатели качества, свойства, цетановое число. Экологические требования к ДТ

21. Нефтяные масла. Классификация, состав. Физико-химические свойства моторных масел. Методы анализа моторных масел. Браковочные показатели.
22. Газообразные углеводородные топлива. Сжатые и сжиженные газы.
23. Мазуты: состав, классификации, показатели качества.
24. Нефтяные битумы.
25. Основные методы переработки нефти.
26. Реологические свойства нефтей.