

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Калмыцкий государственный университет»

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАФТЕНОВ В НЕФТЯХ

Элиста 2012

УДК 547.21:665.652.7(470.47)(035.3)
ББК Г251.1(2Рос.Калм)+Л615.1(2Рос.Калм)
З 194

З 194 **Закономерности распределения нафтен в нефтях** [Текст] /
О.Г. Эрдниева, Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, Ч.М. Бадмаев. – Элиста:
Изд-во Калм. ун-та, 2012. – 116 с.

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
ФГБОУ ВПО «Калмыцкий государственный университет»*

В монографии рассмотрены закономерности распределения в различных нефтях моноциклических углеводородов ряда циклопентана и циклогексана, бициклических углеводородов ряда бицикло[2,2,1]гептана (норборнана), бицикло[2,2,2]гептана, бицикло[3,3,0]октана, бицикло[4,3,0]нонана, бицикло[4,4,0]декана и трициклических нафтенных углеводородов. Особое внимание уделено углеводородам каркасного строения, рассмотрены закономерности распределения углеводородов каркасного строения в нефтях Калмыкии (22 пробы юрских и меловых месторождений). Работа вносит определенный вклад в химию углеводородов каркасного строения, установления их генезиса, выявления новых показателей в системах «нефть – нефть» и «нефть – рассеянное органическое вещество».

Данная работа будет полезна специалистам-нефтяникам, химикам-органикам и нефтехимикам, а также студентам бакалавриата, специалистам и магистрантам, аспирантам и преподавателям, изучающим и преподающим такие дисциплины, как «Химия нефти» и «Физико-химические исследования углеводородного сырья».

Рецензент:

доктор химических наук, заведующий кафедрой общей, неорганической,
и аналитической химии Астраханского государственного
технического университета Ю.И. Рябухин

© ФГБОУ ВПО «КалмГУ», 2012 г.
© Авторы, 2012 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Вводная часть	6
 Глава 1. Моноциклические нафтенy	17
1.1. Углеводороды ряда циклопентана	17
1.1.1. Строение и номенклатура	17
1.1.2. Изомерия. Типы замещения	18
1.1.3. Циклопентаны нефтей	18
1.2. Углеводороды ряда циклогексана	21
1.2.1. Строения и номенклатура	21
1.2.2. Изомерия. Типы замещения	21
1.2.3. Циклогексаны нефтей	22
1.3. Моноциклические нафтенy $C_{12}-C_{25}$	30
1.3.1. Циклогексаны каротиноидного типа строения	30
 Глава 2. Бициклические нафтенy	32
2.1. Строение и номенклатура	32
2.1.1. Углеводороды с мостиковым типом сочленения колец	32
2.1.1.1. Углеводороды ряда бицикло[2,2,1]гептана (норборнана)	32
2.1.1.2. Углеводороды ряда бицикло[2,2,2]октана	33
2.1.2. Углеводороды с конденсированными циклами	34
2.1.2.1. Углеводороды ряда бицикло[3,3,0]октана	34
2.1.2.2. Углеводороды ряда бицикло[4,3,0]нонана	35
2.1.2.3. Углеводороды ряда бицикло[4,4,0]декана	37
2.1.3. Углеводороды с сочленёнными кольцами	40
2.2. Бициклические нафтенy нефтей	41
 Глава 3. Трициклические нафтенy	45
3.1. Строение и номенклатура	45
3.2. Углеводороды каркасного строения	47
3.2.1. Адамантаны	47
3.2.2. Диамантаны	49
3.2.3. Триамамантаны	50
3.3. Методы получения углеводородов каркасного строения	51
3.3.1. Выделение из природных источников	51
3.3.2. Изомеризация трициклических углеводородов	52
3.3.3. Синтез углеводородов каркасного строения	57
3.4. Применение углеводородов каркасного строения и их производных	58
3.5. Геохимическое значение углеводородов каркасного строения	60

Глава 4. Характеристика объектов и методы исследования	68
4.1. Характеристика объектов исследования	68
4.2. Геохимическая характеристика объектов исследования	70
4.3. Методы исследования	77
4.3.1. Термическая диффузия	77
4.3.2. Газожидкостная хроматография	83
4.3.3. Метиленирование адамантанов	86
4.3.4. Хромато-масс-спектрометрия	87
Глава 5. Закономерности распределения углеводородов каркасного строения в нефтях Калмыкии	95
5.1. Схема исследования нефтей	95
5.2. Относительное распределение углеводородов каркасного строения в нефтях Калмыкии	97
5.3. Идентификация и сравнительная характеристика юрских и меловых нефтей Калмыкии по распределению триамантанов $C_{18}-C_{19}$	108
5.3.1. Выделение и идентификация триамантанов $C_{18}-C_{19}$	108
Список использованной литературы	114

ПРЕДИСЛОВИЕ

В данной работе особое внимание уделено углеводородам каркасного строения, которые принадлежат к числу нафтенев. Термин «нафтенев», введенный в научную практику знаменитым русским химиком В.В. Марковниковым, приобрел в настоящее время, более широкое научное значение. Если раньше под нафтенами подразумевали гомологи циклопентана и циклогексана, то в настоящее время к числу нафтенев можно отнести такие углеводороды, как адамантан, норборнан, пенталан, бицикло[3.3.1]нонан, бицикло[3.2.1]октан и их многочисленные алкильные производные. К числу нафтенев относятся холестеран, фриделан, адиантан и другие полициклические насыщенные углеводороды.

Повышенный интерес к углеводородам каркасного строения, который наблюдается в последнее время, вызван рядом причин. Во-первых, углеводороды каркасного строения могут быть использованы в качестве геохимических показателей для корреляции в системах нефть – нефть и нефть – рассеянное органическое вещество (РОВ). Во-вторых, в настоящее время углеводороды ряда адамантана имеют широкое применение в различных отраслях промышленности, так они являются высокоэффективными компонентами реактивных топлив; могут служить сырьем для получения масел, гидравлических жидкостей, смазочных материалов, сохраняющих свои свойства в широком интервале температур и др. Функциональные производные адамантана широко применяются в фармацевтической промышленности, а также для получения термостойких полимерных материалов, устойчивых к гидролизу, окислению и фотолизу.

В основу настоящей работы положены исследования по химии циклических насыщенных углеводородов, выполненные в Институте геологии и геохимии горючих ископаемых (ИГиРГИ), Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Институте органической химии РАН и Российском государственном университете имени И.М. Губкина на кафедре органической химии и химии нефти.

Авторы считают, что данная работа будет полезна специалистам-нефтяникам, химикам-органикам и нефтехимикам, а также студентам бакалавриата, специалистам и магистрантам, аспирантам и преподавателям, изучающим и преподающим такие дисциплины как «Химия нефти» и «Физико-химические исследования углеводородного сырья».

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений. В ее составе обнаружены сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероорганические соединения.

Главные химические элементы, из которых состоят все компоненты нефти, – углерод и водород. Содержание углерода и водорода в различных нефтях колеблется от 83,5-87% и 11,5-14% соответственно. Наряду с углеродом и водородом во всех нефтях присутствуют сера, кислород, азот. Азота в нефтях мало (0,001-0,3%), содержание кислорода колеблется в пределах (0,1-1,0%), хотя в некоторых высокосмолистых нефтях оно может быть и выше. Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Ее содержание в нефти колеблется от 0,02 до 14%. В очень малых количествах в нефтях присутствуют и другие химические элементы, главным образом металлы: ванадий, никель, железо, магний, хром, титан, кобальт, калий, кальций, натрий и др.

В соответствии с элементарным составом основная масса компонентов нефти – углеводороды. В низкомолекулярной части нефти, к которой относятся вещества с молекулярной массой не более 250-300 а.е.м. и перегоняющиеся до 300-350⁰С, присутствуют углеводороды, содержащие до 20 атомов углерода (таблица 1).

Таблица 1

Температуры кипения нормальных алканов

Угле- водо- род	T _{кип.} ⁰ С	Угле- водо- род	T _{кип.} ⁰ С	Угле- водо- род	T _{кип.} ⁰ С	Угле- водо- род	T _{кип.} ⁰ С	Угле- водо- род	T _{кип.} ⁰ С
C ₅	36	C ₁₂	216	C ₁₉	327	C ₂₆	417	C ₃₃	484
C ₆	69	C ₁₃	235	C ₂₀	345	C ₂₇	427	C ₃₄	493
C ₇	98	C ₁₄	254	C ₂₁	358	C ₂₈	437	C ₃₅	501
C ₈	126	C ₁₅	271	C ₂₂	371	C ₂₉	447	C ₃₆	509
C ₉	151	C ₁₆	287	C ₂₃	383	C ₃₀	457	C ₃₇	517
C ₁₀	174	C ₁₇	303	C ₂₄	395	C ₃₁	466	C ₃₈	525
C ₁₁	196	C ₁₈	317	C ₂₅	406	C ₃₂	475	C ₃₉ C ₄₀	532,539

Эти углеводороды принадлежат к следующим гомологическим рядам:

1. C_nH_{2n+2} – алканы, парафины.
2. C_nH_{2n} – цикланы, циклопарафины, нафтены, (алкилциклопентаны и алкилциклогесаны);
3. C_nH_{2n-2} –дициклопарафины, бициклические углеводороды (пятичленные, шестичленные, смешанные);
4. C_nH_{2n-4} – трициклопарафины, трициклические углеводороды (пятичленные, шестичленные, смешанные);
5. C_nH_{2n-6} – моноциклические ароматические углеводороды, арены.

6. C_nH_{2n-8} – бициклические смешанные нафтено-ароматические углеводороды;
7. C_nH_{2n-12} – бициклические ароматические углеводороды.

Помимо углеводородов в низкомолекулярной части нефти присутствует также: кислородные соединения – нафтеновые кислоты, фенолы и другие; сернистые соединения – меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны и др. Количество всех этих гетероатомных веществ, перегоняющихся в пределах до $300-350^{\circ}C$, небольшое, основная масса кислорода, серы и азота концентрируется в высокомолекулярной части нефти.

Мало изучен химический состав высокомолекулярной части нефти, к которой относятся вещества, перегоняющиеся выше $350^{\circ}C$. Имеются в виду мазут, масляные фракции и гудрон. В среднем молекулярная масса компонентов этой части нефти колеблется от 300 до 1000. В ней содержится смесь веществ разнообразного состава и строения, с числом атомов углерода от 20. Типы соединений, входящие в эту смесь:

1. C_nH_{2n+2} – высокомолекулярные парафиновые углеводороды;
2. Моно- и полициклические циклопарафиновые углеводороды с длинными или короткими боковыми цепями от C_nH_{2n} до C_nH_{2n-10} ;
3. Моно- и полициклические ароматические углеводороды с боковыми парафиновыми цепями от C_nH_{2n-6} до C_nH_{2n-36} ;
4. Смешанные (гибридные) полициклические нафтено-ароматические углеводороды с боковыми цепями от C_nH_{2n-8} до C_nH_{2n-22} ;
5. Разнообразные органические соединения полициклического гибридного характера, молекулы которых состоят из чисто углеродных колец, циклов, содержащих гетероатомы – серу, а иногда кислород и азот, а также длинных и коротких парафиновых цепей.

Нефти различных месторождений сильно различаются по содержанию углеводородов. Известны нефти с повышенным содержанием алканов, циклоалканов (нафтенов), аренов. В зависимости от преобладания в нефти одного из трех представителей углеводородов (более 50%) нефти именуются метановые, нафтеновые или ароматические. В случае, когда к доминирующему присоединяется другой углеводород в количестве не менее 25%, то им дают комбинированное название, например, метанонафтеновые.

Общее содержание алканов в нефтях в основном составляет 25-30% (не считая растворенных газов). С учетом углеводородов, находящихся в растворенном состоянии, содержание алканов повышается до 40-50%, а в некоторых нефтях – до 50-70%. Однако есть нефти, в которых содержание алканов составляет всего 10-15%. Ниже приведено содержание алканов в некоторых нефтях.

Таблица 2

Содержание алканов в нефтях

Район, нефть	Выход фракций, перегоняющихся до 350 ⁰ С, %	Содержание парафины, %	Содержание алканов в расчете на сумму фракций 28- 200 ⁰ С	
			нормальные	разветвленные
Западная Сибирь усть-балыкская, западно-сургутская, само-тлорская	39-68	0,5-0,8	24-42	28-51
Восточная Сибирь	55-92	-	33-35	38-54
Азербайджан сураханская масляная, балаханская и др.	38-59	0,52-0,96	До 27	До 23
Северный и Южный Дагестан	-	Высокопарафинистые	29-31	31-33
Ставропольский край	48,5-58,5	14,3-23,6	51-78	-
Астраханская область	-	11-26	До 83	
Оренбургская область	27-65	-	58-75	39-43
Татарстан	40-47	-	55-69	
Мангышлак	30-50	9-29	20-58	
Сахалин катенглийская	30,9-55,6	Не более 1	Преобладают циклоалканы	
Сахалин паромайская, некрасовская	72,8-82	Не более 1	Преобладают циклоалканы	
Казахстан Анжарские и каратюбинские	8-35,3	0,44-2,74	50- 90 Преобладают разветвленные алканы	
Казахстан кенкиякские	61,5- 62	Парафинистые	28-56 Преобладают разветвленные алканы	
Узбекистан и Кыргызстан	42-55	Высокопарафинистые	50-60	

С повышением средней молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов, как правило, уменьшается. В средних фракциях, перегоняющихся в пределах 200-300⁰С, их содержится обычно уже не более 55-61%, а к 500 ⁰С 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.

Алканы нефти представлены изомерами нормального и разветвленного строения, причем их относительное содержание зависит от типа нефти. Так, в нефтях глубокого превращения нормальные 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.

Перегонка нефти – процесс разделения ее на фракции по температурам кипения («фракционирование») лежит в основе переработки нефти и получения при этом моторного топлива, смазочных масел и других ценных продуктов. Первичная перегонка нефти является первой стадией изучения ее химического состава.

При атмосферной перегонке получают следующие фракции, название которым присвоено в зависимости от направления их дальнейшего использования:

1. Бензиновая фракция – нефтяной погон с температурой от начала кипения ($t_{н.к.}$) до $150-205^{\circ}\text{C}$ (в зависимости от технологической цели получения авто-, авиа-, или другого специального бензина). Эта фракция представляет собой смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов, содержащих от 5 до 10 атомов C.

2. Керосиновая фракция – нефтяной погон с температурой начала кипения от $150-180^{\circ}\text{C}$ до $270-280^{\circ}\text{C}$. Используется в качестве моторного топлива (тракторный керосин, компонент дизельного топлива), для бытовых нужд (осветительный керосин) и др. В этой фракции содержатся углеводороды $\text{C}_{10}-\text{C}_{16}$.

3. Газойлевая фракция – нефтяной погон с температурой кипения от $270-280^{\circ}\text{C}$ до $320-350^{\circ}\text{C}$. Используется в качестве дизельного топлива. В этой фракции содержатся углеводороды $\text{C}_{14}-\text{C}_{20}$.

4. Мазут – остаток после отгона светлых дистиллятов (фракция, выкипающая выше $320-350^{\circ}\text{C}$). Используется как котельное топливо или подвергается дальнейшей переработке: перегонке при пониженном давлении (в вакууме) с отбором масляных фракций или широкой фракции вакуумного газойля (в свою очередь, служащего сырьем для каталитического крекинга с целью получения высокооктанового компонента бензина).

Гудрон – твердый остаток после отгона из мазута масляных фракций. Из него получают остаточные масла и битум, из которого путем окисления получают асфальт, используемый при строительстве дорог и т.д. Из гудрона и других остатков вторичного происхождения может быть получен кокс, применяемый в металлургической промышленности.

Углеводороды ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ присутствуют во всех нефтях и распределяются по фракциям, неравномерно концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях. В масляных дистиллятах их содержание, как правило, падает.

Газообразные углеводороды (метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2-диметилпропан) входят в состав природных и нефтяных попутных газов. Почти 96% всех газовых запасов нашей страны не связаны с нефтью, т. е. месторождения природного газа пространственно отделены от нефтяных залежей.

Углеводороды C_5 – C_{15} – жидкие вещества. По своим температурам кипения углеводороды от пентана до декана и все их многочисленные изомеры должны попасть при разгонке нефти в бензиновый дистиллят.

Углеводороды C_{11} – C_{16} : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан (цетан) при разгонке попадают в керосиновую фракцию.

Алканы C_{16} и выше при нормальных условиях – твёрдые вещества, входящие в состав нефтяных парафинов и церезинов.

Твердые парафины присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах (от десятых долей до 5%). В типично парафинистых нефтях их содержание повышается до 7-12%.

Плотность парафинов в твёрдом состоянии лежит в пределах от 865 до 940, а в расплавленном – от 777 до 790 кг/м³. Температуры плавления индивидуальных компонентов парафина тем, выше, чем больше их молекулярная масса. Самый низкоплавкий углеводород парафина – гексадекан (цетан, $t_{пл.}=18^{\circ}C$) имеет 10359 изомеров, кипящих в пределах 266-288,5⁰C. Природный парафин из нефти представляет собой смесь нескольких углеводородов и поэтому не имеет чёткой температуры плавления.

Если обычный технический парафин, содержащий от 20 до 35 углеродных атомов преимущественно нормального строения, имеет температуру плавления, не превышающую 50-55⁰C, то температуры плавления разветвлённых алканов той же молекулярной массы более низки. Молекулярные массы парафинов лежат в пределах от 300 до 450, а церезинов – от 500 до 750, что соответствует содержанию в цепи примерно от 36 до 55 углеродных атомов. Температура кипения парафинов до 550⁰C, а церезинов – выше 600⁰C.

Деление твёрдых углеводородов на парафины и церезины было сделано на основании различия кристаллической структуры этих углеводородов, их химических и физических свойств. При одинаковой температуре плавления церезины отличаются от парафинов большими молекулярными массами, вязкостью и плотностью. Отличительный признак церезинов – мелкокристаллическая структура. Церезины состоят из более мелких кристаллов, чем парафин. В химическом отношении церезины отличаются меньшей стойкостью, чем парафины.

Около половины всех твердых парафинов нефти имеет нормальное строение, а остальные представлены малоразветвленными структурами с небольшим числом боковых цепей (в основном, метильные и этильные группы). Имеются также твердые парафины, способные к кристаллизации. Эти углеводороды входят в состав не парафинов, а церезинов – смесей более молекулярных и высокоплавких углеводородов. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент, а церезины имеют мелкоигольчатую структуру и кристаллизуются с трудом.

Имеющиеся данные о химическом составе церезина недостаточны. Некоторые авторы считают, что церезины состоят преимущественно из высокомолекулярных *n*-алканов. Однако в ряде работ утверждается, что церези-