

**Состав углеводородов нефти.
Гетероорганические соединения.**

Лекция 2

Химия нефти и газа

Рекомендуемая литература:

Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М., РГУН и Г им. И.М. Губкина. - 2004 – 287 с.

Петров Ал. А. Углеводороды нефти. – М., Наука. – 1984. – 260 с.

Химия нефти и газа: Уч. пособие для вузов / Под. ред. В.А.Проскуракова, А.Е. Дрaбкина. – Л., Химия. – 1989. – 424 с.

Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомирова Г.В. Химический состав нефти и газа в связи с их происхождением. – М: Недра. – 1972. – 320 с.

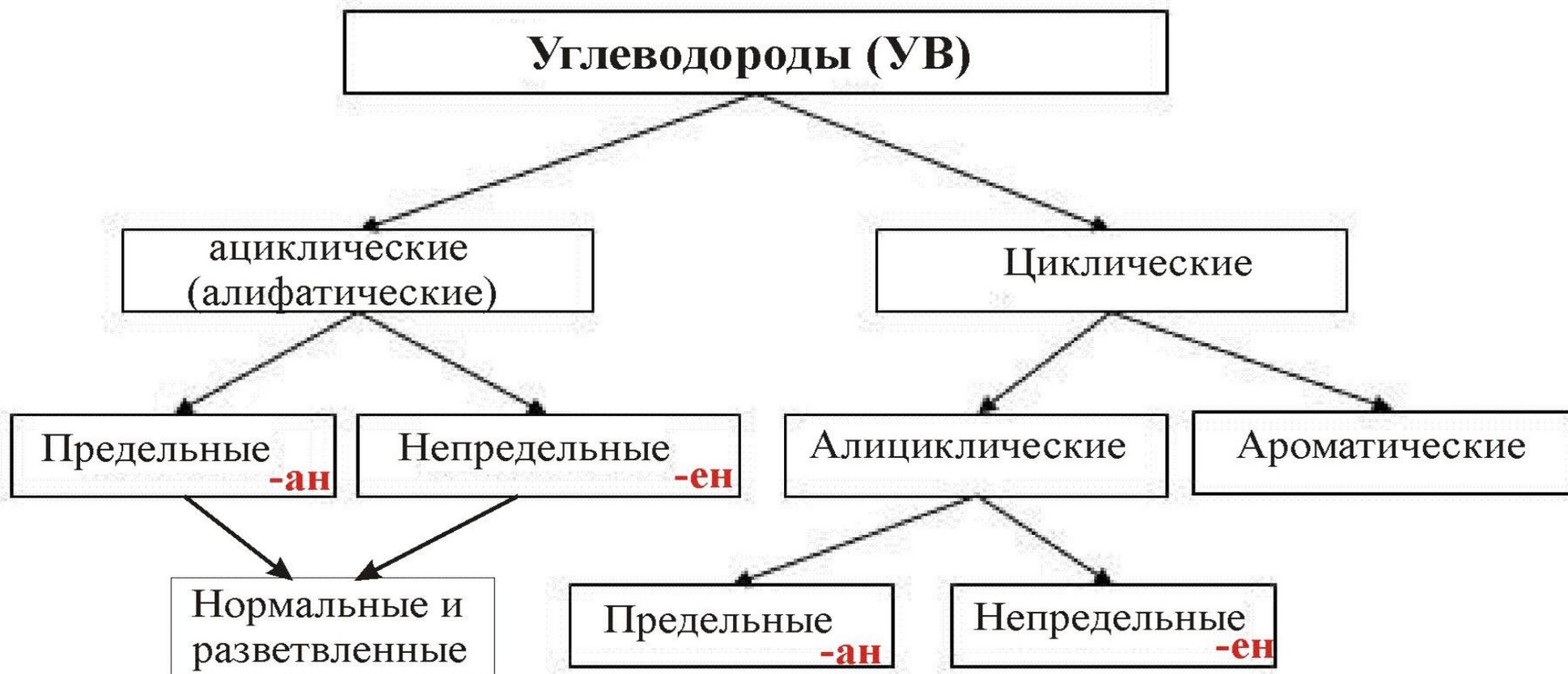
Современные методы исследования нефтей (справочно - методическое пособие) / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. –Л.: Недра, 1984. – 431 с.

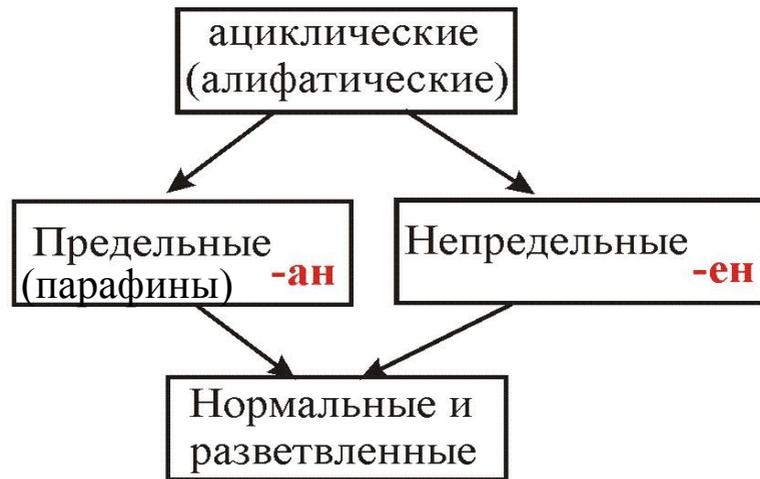
Нефть и газ относятся к категории важнейших полезных ископаемых, определяющих как энергетический, так и в целом экономический потенциал страны. Большая часть добываемой в мире нефти (80-90%) перерабатывается в различные виды топлива (бензины различных марок, топлива для воздушно-реактивных и дизельных двигателей, речных и морских судов), масла и пластичные смазки, парафины, церезины, мазут, битум, кокс. Не менее важно использование нефти как сырья для органического синтеза.

Нефть содержит большое число разных органических веществ и поэтому характеризуется не температурой кипения, а температурой начала кипения жидких углеводородов (обычно $>28\text{ }^{\circ}\text{C}$, реже $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ фтей) и фракционным составом — выходом отдельных фракций, перегоняющихся сначала при атмосферном давлении, а затем под вакуумом в определённых температурных пределах, как правило до $430\text{—}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (выкипает $\sim 80\%$ объёма пробы), реже $560\text{—}580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($90\text{—}95\%$).

Исследование проб нефтей (сырых) и конденсатов, получаемых из скважин в новых районах и площадях, на первом этапе ставит своей целью определение общих свойств нефти или конденсата, требуемых, в частности, для геохимических исследований, паспортизации месторождения и подсчета запасов, а также получение основных сведений об их химическом, групповом составе и индивидуальном составе органических соединений.

Химическое строение и номенклатура органических соединений





CH_4 метан
 CH_3- метил
 $-\text{CH}_2-$ метилен

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ или C_4H_{10} бутан

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ бутил
 CH_3

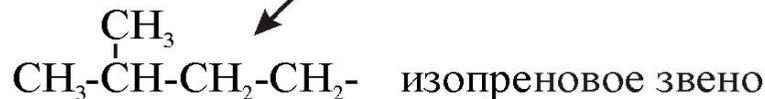
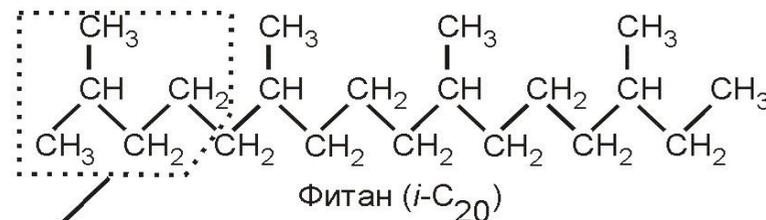
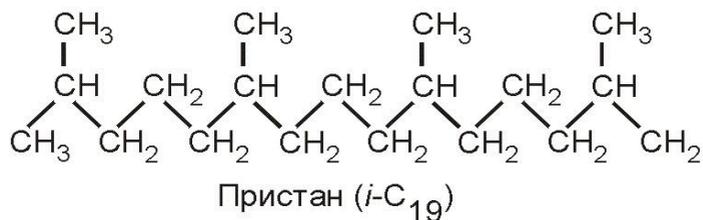
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ изобутан или 2-метилпентан

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ бутен

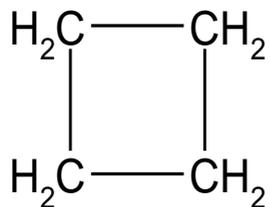
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ бутадиен

Названия первых четырех предельных углеводородов тривиальные (исторические названия): **метан, этан, пропан, бутан**. Начиная с пятого, названия образованы греческими числительными, соответствующими количеству атомов углерода в молекуле, с добавлением суффикса "АН": **пентан, гексан, гептан и т.д.**

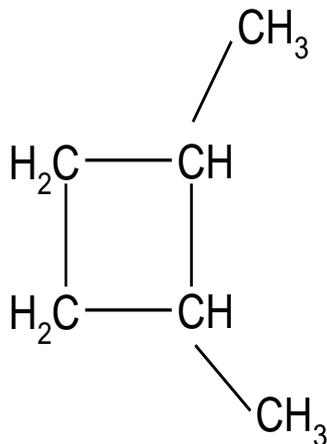
Изопреноиды:



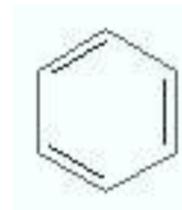
ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ



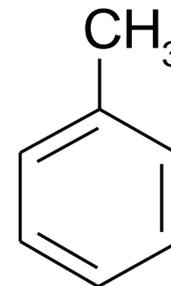
циклобутан



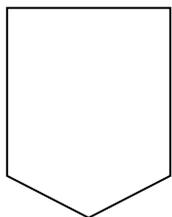
диметилциклобутан



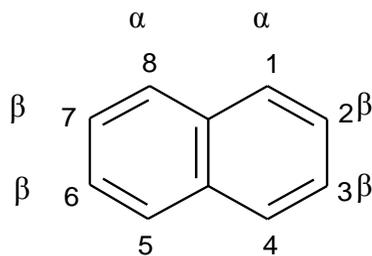
бензол



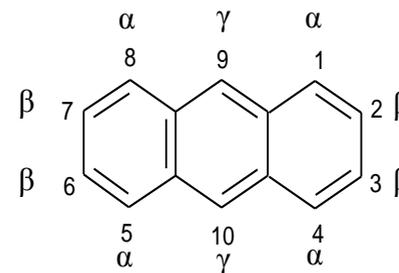
метилбензол
(толуол)



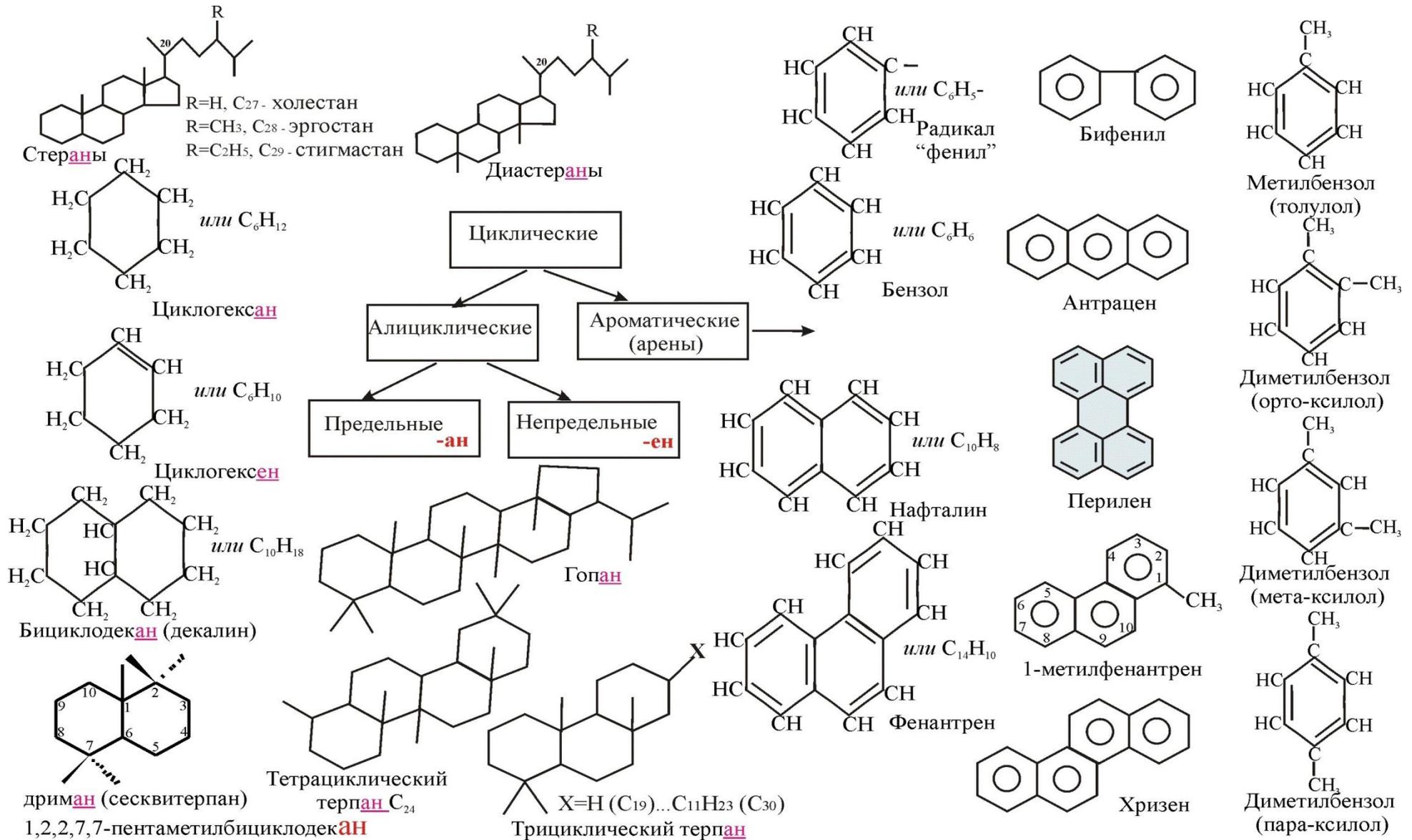
циклопентан



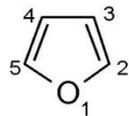
нафталин



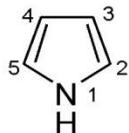
антрацен



Гетероциклические органические соединения



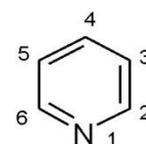
фуран



пиррол



тиофен



пиридин

УГЛЕВОДОРОДЫ СОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

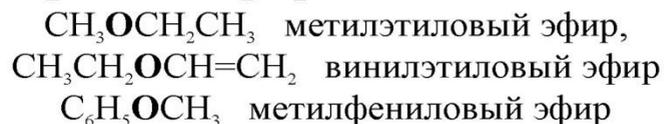
спирты - производные УВ, в которых атом водорода замещен гидроксильной группой (ОН). Для названия предельных спиртов в названии УВ заменяют суффикс "**АН**" на суффикс "**ОЛ**", или приставку "гидроксо":



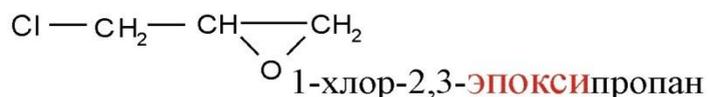
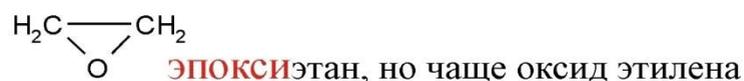
гидроксометан и т.д.

Соединения R^1OR^2 имеют общее название

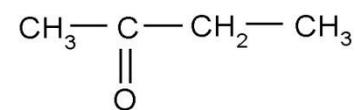
простые эфиры



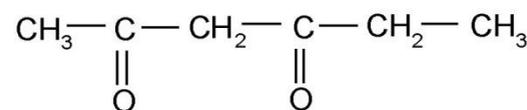
Эфиры с атомом кислорода, присоединенным к двум смежным атомам С, обозначаются приставкой "**ЭПОКСИ**":



Названия **кетонов** (=О) образуются добавлением к названию УВ окончания "**ОН**" или "**ДИОН**"

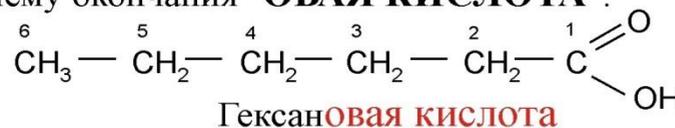


2-бутан**ОН**



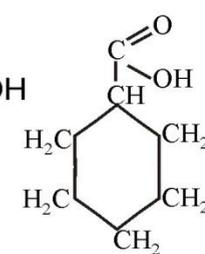
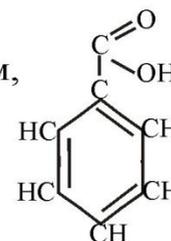
2,4-гександи**ОН**

Карбоновые кислоты - соединения, содержащие карбоксильную группу (COOH). Название образуется из названия УВ с добавлением к нему окончания "**ОВАЯ КИСЛОТА**".



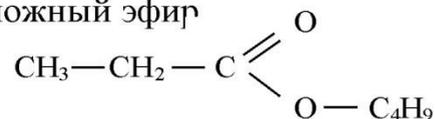
Гексан**ОВАЯ** кислота

Если карбоксильная группа соединена с бензольным кольцом, то это **бензойная кислота**:



Циклогексан**ОВАЯ** кислота

В названии **сложных эфиров** указывается кислота и спирт, из которых получен сложный эфир



бутиловый эфир пропионовой кислоты

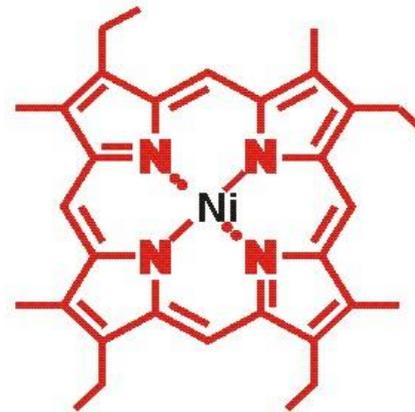
- Среди металлсодержащих соединений в нефтях надежно идентифицированы только ванадиловые и никелевые комплексы тетрапиррольных пигментов – металлопорфирины, которые представлены гомологами преимущественно двух серий: этио- (справа) и дезоксофиллоэритроэтио- (слева) типов. Последние отличаются наличием дополнительного циклопентанового кольца в молекуле. Этими сериями представлены как никелевые, так и ванадиловые порфирины, но среди никелевых комплексов чаще преобладают порфирины серии ЭТИО, а среди ванадиловых – ДФЭП.

Металлопорфирины:



VO-P

Ванадиловый комплекс
дезоксофиллоэритроэтиопорфирина (ДФЭП)



Ni-P

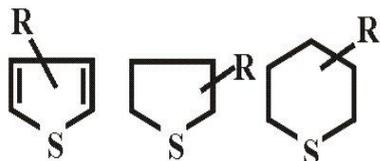
Никелевый комплекс этиопорфирина
(ЭТИО)

Состав нефти

Наряду с нафтеновыми, метановыми, ароматическими УВ в нефти присутствуют

Гетероатомные органические соединения:

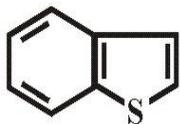
Сернистые соединения



Тиофен

Сульфиды

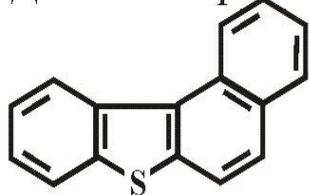
R - S - R



Бензотиофен



Дибензотиофен

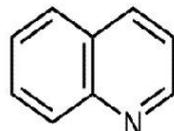


Бензонафтотиофен

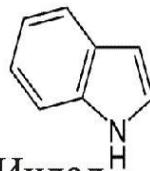
Азотистые соединения



Пиридин



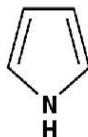
Хинолин



Индол



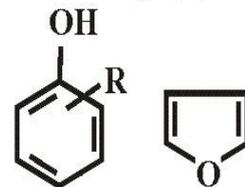
Карбазол



Пиррол

R = H, C_nH_{2n+1}

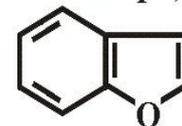
Кислородные соединения



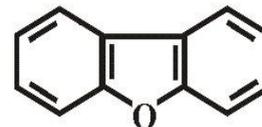
Фенол

Фуран

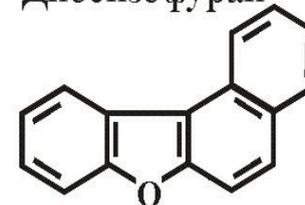
(ароматический спирт)



Бензофуран



Дибензофуран



Бензонафтофуран

R-COOH Кислоты

R-COOR Эфиры

R-CO Кетоны

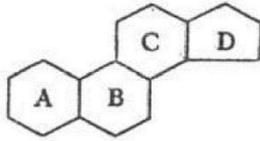
R-COH Сирты

Геохимические условия образования нефтей определяются составом исходного органического вещества, литофациальными условиями его диагенеза, степенью катагенного преобразования органического вещества или керогена, а также постгенетическими изменениями нефтей (биodeградация и миграция). Современная геохимия нефти позволяет определять влияние всех отмеченных факторов путем изучения нефтяных биомаркеров - углеводородов, сохранивших особенности строения исходных биоорганических молекул. В настоящее время в нефтях определено более 600 биомаркеров, широко используемых для решения различных геохимических проблем, в том числе связанных с разведкой нефтяных месторождений.

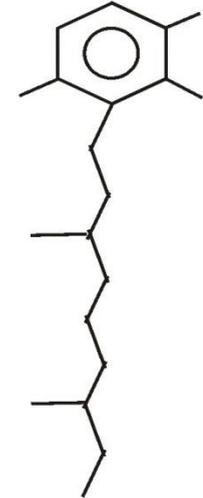
Биомаркеры - это соединения, присутствующие в РОВ, сырой нефти и битумах, и имеющие углеродный скелет биологических молекул – их предшественников. Особое место среди биомаркеров занимают стерановые и терпановые углеводороды состава C₁₉-C₃₅, молекулы, образованные из изопреновых звеньев (C₅). Это ряды сескви-, ди- и тритерпанов (гопанов, олеананов и стеранов), изопреноидных алканов. Так эфирные масла растений в значительной степени состоят из моно-, сескви- и дитерпенов. Присутствующие в осадках металлопорфирины являются производными хлорофилла (Mg) растений и гемоглобина (Fe) живых организмов.

Биомаркеры

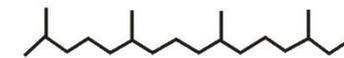
СТЕРАНЫ



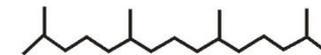
Металлопорфирины:



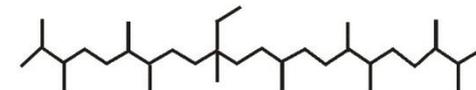
Триметил-арилизопреноид



фитан (C20)

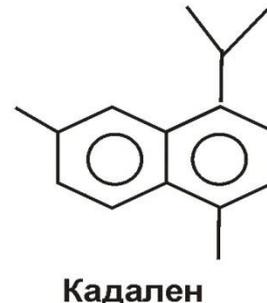
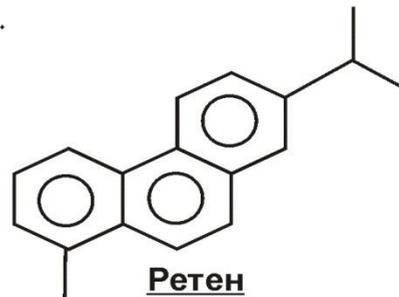
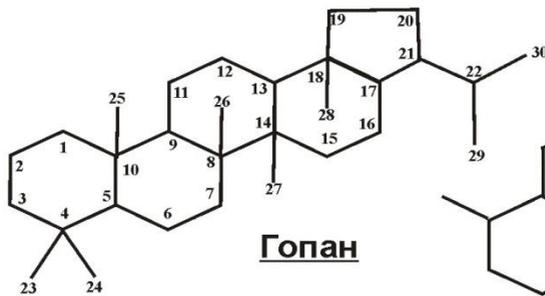
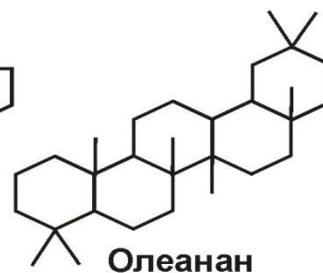
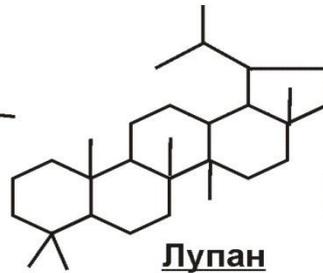
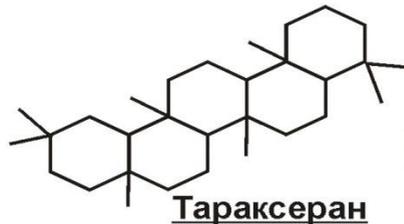


Пристан (C19)



Ботриококкан (C34)

ТЕРПАНЫ



Типы нефтей:

- По классификации Ал.А. Петрова в соответствии с содержанием алканов и нафтенов во фракции 200-430°C :
- Категория **А** - нефть, на хроматограммах ГЖХ которой проявляются в аналитических количествах пики n-алканов.
- Категория **Б** - на хроматограммах отсутствуют пики n-алканов.
- В зависимости от относительного содержания нормальных и изопреноидных углеводородов в нефтях категории **А** и от наличия или отсутствия изопреноидных углеводородов в нефтях категории **Б**, нефти каждой категории разделяют на два подтипа: **А1, А2, Б1, Б2**.

Тип	Алканы			Цикло-алканы	Арены
	Сумма	n-строения	Разветвлённые		
А1	15-60	5-25	0,05-6,0	15-45	10-70
А2	10-30	0,5-5	1,0-6,0	20-60	15-70
Б1	4-10	-	-	20-70	25-80
Б2	5-30	0,5	0,5-6,0	20-70	20-80

ХИМИЧЕСКАЯ классификация по относительному содержанию в нефти всех основных групп УВ.

Нефти:

Парафиновые – преобладание в нефти среди УВ n- и и-алканов

Парафино-нафтеновые – близкое содержание нафтеновых и парафиновых УВ, низкое - аренов.

Нафтеновые - преобладание в нефти группы циклических насыщенных УВ

Парафино-нафтено-ароматические - близкое содержание аренов, нафтеновых и парафиновых УВ

Нафтено-ароматические - близкое содержание нафтеновых УВ и аренов, низкое - алканов

Ароматические - преобладание среди УВ нефти ароматических.

Состав углеводородов газа

Газы нефтяных и газовых месторождений – это горючие газы. Они состоят из углеводородов: метана CH_4 , этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 , бутана C_4H_{10} , пентана C_5H_{12} и гептана C_7H_{16} . Это – ближайшие гомологи метана. Кроме углеводородов встречаются азот N_2 , углекислый газ CO_2 , иногда сероводород H_2S . Довольно часто, но в очень небольших количествах в природном газе имеются сопутствующие инертные газы: гелий He , аргон Ar , ксенон Xe и др.

- Углеводородные газы, состоящие в основном из метана, называются сухими. При незначительном содержании тяжёлых углеводородов (пропан, бутан и т.д.) называются тощими, и газы со значительным содержанием тяжёлых УВ называются жирными.

- Для газов нефтяных месторождений характерно наличие от 0,4 до 40-50% тяжёлых углеводородов. Газы, растворённые в нефти, называются нефтяными. Обычно они содержат от 30 до 80 % УВ газов, а также азот, оксид и диоксид углерода, сероводород, гелий, аргон, водород (N_2 , CO , CO_2 , H_2S , He , Ar , H_2) и другие компоненты. Поэтому содержание метана может составлять в нефтяных газах всего 20-30 % от состава газовой смеси.

- Состав углеводородной части газов тесно связан с составом нефти. Легкие метановые нефти содержат газы, состоящие на 20-30 % из тяжёлых углеводородов. Тяжёлые нефти наоборот, содержат преимущественно метан. Соотношение метана и его гомологов меняется в нефтяных газах и с увеличением возраста пород. Газы древних отложений в среднем более обогащены тяжёлыми УВ и азотом, чем молодые.

Гидратообразование. Наличие в газе воды обуславливает при определенной температуре и давлении образование кристаллогидратов углеводородных газов.

Гидраты газов представляют собой кристаллические соединения. Это твердые растворы, где растворителем является вода. Гидраты имеют эмпирические формулы: для метана – $\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; этана – $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; пропана – $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ и др. Для каждого углеводорода характерна максимальная температура (критическая температура гидратообразования), выше которой нельзя вызвать образование гидратов никаким повышением давления. Для метана она равна $21,5^\circ\text{C}$; этана – $14,5^\circ\text{C}$; пропана – $5,5^\circ\text{C}$; бутана – $1,4^\circ\text{C}$. Чем тяжелее углеводородный газ, тем легче он образует гидраты, но начиная с пентана углеводороды гидратов не образуют.

Гидратообразование происходит в пористой среде осадочного чехла с формированием гидратных залежей, а также в процессе эксплуатации и транспорта газа. Гидратообразование приурочено к районам распространения многолетних мерзлых пород, (п-ов Ямал и др.), где глубина промерзания горных пород достигает 500-700 м и более. Внешне газовые гидраты похожи на лёд или снег.