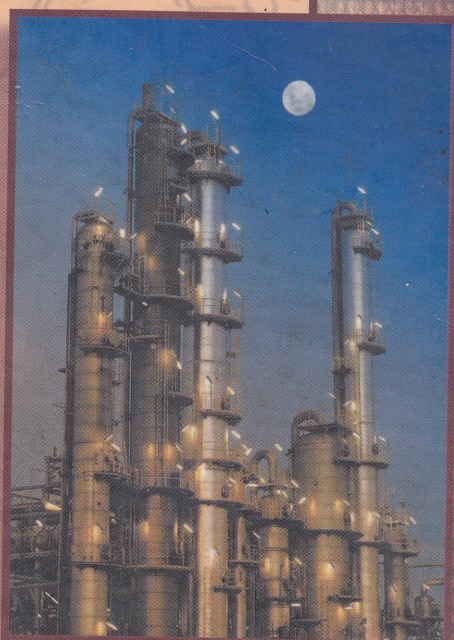


ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ХИМИЯ нефти и газа



В.Д. Рябов



В. Д. Рябов

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением вузов
Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению подготовки дипломированных
специалистов 130500 «Нефтегазовое дело»*

Москва
ИД «ФОРУМ»
2009

УДК 54(075.8)
ББК 24я73
Р98

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
заведующий кафедрой «Химия и технология нефти и газа»
Тюменского государственного нефтегазового
университета *Р. З. Магарил*;
доктор химических наук, профессор института нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева РАН *О. П. Паренаго*

Рябов В. Д.

Р98 Химия нефти и газа: учебное пособие. — М.: ИД «ФОРУМ»,
2009. — 336 с.: ил. — (Высшее образование).

ISBN 978-5-8199-0390-2

Приведены современные данные о составе, свойствах, методах анализа углеводородов и других компонентов нефти и газа.

Рассмотрены химические основы термических и каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефти.

Излагаются основные гипотезы неорганического и органического происхождения нефти.

Книга предназначена в качестве учебного пособия по курсу «Химия нефти и газа» для подготовки бакалавров, магистров и дипломированных специалистов по направлению 130500 «Нефтегазовое дело». Книга может быть использована для подготовки специалистов по другим направлениям в вузах нефтегазового профиля и может представлять интерес для специалистов, работающих в области химии и технологии переработки нефти и в других областях нефтяной и газовой промышленности.

УДК 54(075.8)
ББК 24я73

ISBN 978-5-8199-0390-2

© В. Д. Рябов, 2009
© ИД «ФОРУМ», 2009

Предисловие

Химия нефти как наука получила свое развитие в конце XIX в. и по мере накопления знаний о нефти, ее составе и свойствах окончательно сформировалась в первые десятилетия XX в.

Как учебная дисциплина «Химия нефти» была впервые в мире включена в учебные планы подготовки инженеров-технологов по переработке нефти С. С. Наметкиным в 1927 г. в Московской горной академии, а затем в Московском нефтяном институте им. И. М. Губкина. С 1930 г. преподавание «Химии нефти» было начато также в Ленинградском технологическом институте им. Ленсовета А. Ф. Добрянским. По мере развития и дифференциации химии вообще и химии нефти в частности изменялись ее цели, задачи и содержание. В первой половине XX в. химия нефти занималась не только вопросами изучения химического состава нефтей, свойств углеводородов и других компонентов нефти, но также проблемами переработки нефти — первичной, термокаталитической, химической; вопросами химической очистки нефтепродуктов. В соответствии с этим и составлялись учебные программы и готовились учебные пособия по химии нефти.

После создания учебных курсов «Технология переработки нефти» (с 1933 г.) и «Технология нефтехимического синтеза» (в 60-х гг.) из программы курса «Химия нефти» были исключены вопросы технологии переработки нефти и нефтехимического синтеза. В связи с развитием инструментальных физико-химических методов исследования потеряли значение многие химические методы выделения, количественного определения и идентификации компонентов нефти, которые раньше излагались в курсе «Химия нефти».

В настоящее время «Химия нефти и газа» как наука решает следующие задачи:

1. Исследование химического состава нефтей, нефтепродуктов, газоконденсатов и газов с помощью современных физико-химических методов анализа.

Энергия, поглощенная за счет возбуждения какого-то колебательного движения, равна

$$\Delta E = h(\nu_0 - \nu_1).$$

Разность $\nu_0 - \nu_1$ соответствует частоте какого-либо колебательного движения в молекуле. Таким образом, по спектрам комбинационного рассеяния света можно определить частоты колебания в молекуле вещества без необходимости работать в инфракрасной области. Иногда на спектрах появляются симметрично расположенные линии, смещенные в сторону больших частот относительно частоты возбуждающего света ν_0 (антистоксовы линии), возникающие вследствие того, что в веществе есть возбужденные молекулы, которые, переходя в нормальное состояние, излучают энергию, суммирующуюся с энергией возбуждающего луча.

В настоящее время определены частоты и интенсивности линий в спектрах комбинационного рассеяния света большого числа индивидуальных углеводородов и других органических соединений. Линии с волновыми числами от 0 до 1500 см^{-1} зависят от колебаний средних и тяжелых атомов относительно друг друга (C, O, N, S, галогенов). Линии между 1500 и 1800 см^{-1} объясняются наличием двойной связи в молекуле, волновые числа от 2000 до 2500 см^{-1} — наличием тройной связи. Линии с волновыми числами от 2000 до 3300 см^{-1} вызываются колебаниями водорода по отношению к другим атомам.

2.2.2. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометр — это прибор, который позволяет разделять ионы, полученные бомбардировкой молекул электронами: разделение ионов происходит по их массам. Схема прибора приведена на рис. 24.

Пары образца из баллона поступают через диафрагму в вакуумированную камеру (остаточное давление 10^{-6} мм рт. ст.), где сталкиваются с потоком электронов, движущихся от катода (накаленная нить) к электронной ловушке (земля). Энергия электронов в масс-спектрометрии положительных ионов велика ($\sim 70 \text{ эВ}$). Электроны выбивают из молекул орбитальные электроны и превращают молекулы в ионы.

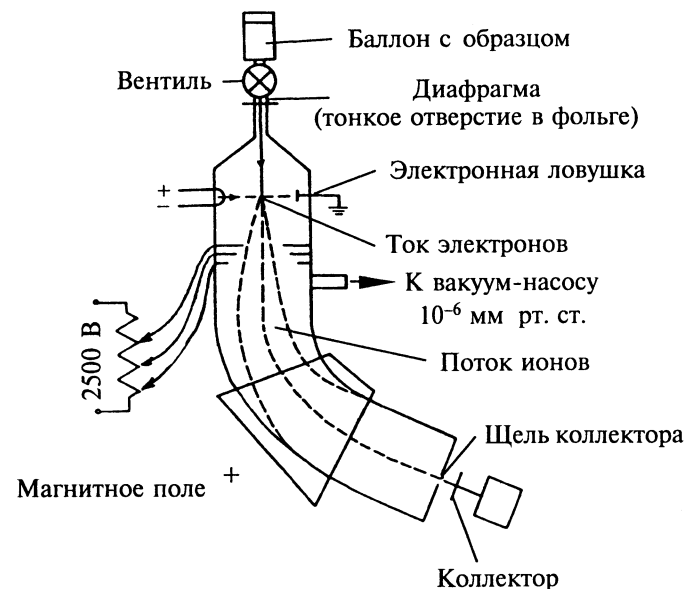


Рис. 24. Схема масс-спектрометра

Кроме электроноударного метода ионизации молекул в химии нефти для анализа высокомолекулярных нефтяных компонентов, обладающих низкой термической стабильностью, применяется метод *полевой ионизации* (ионизация под действием сильного неоднородного электрического поля). Развитием полевой ионизации является метод *полевой десорбции*: образец наносится на острие вольфрамового эмиттера, помещенного в сильное неоднородное электрическое поле. Эмиттер медленно нагревается электрическим током. Ионизация молекул происходит вследствие туннелирования наиболее подвижных электронов в эмиттер, а образующиеся молекулярные ионы десорбируются в газовую фазу. Энергия таких молекулярных ионов мала, поэтому они почти не подвергаются фрагментации.

Ионы под действием возрастающего электрического поля, приложенного к сеткам ионной пушки, втягиваются в нее и ускоряются. Диаметр диафрагм сеток увеличивается по ходу движения ионов; поэтому ионы образуют расходящийся пучок, который попадает в магнитное поле. Нейтральные молекулы выводятся из камеры с помощью вакуумного насоса. Магнитное поле отклоняет ионы от прямолинейного движения, и они начинают

двигаться по круговым орбитам под влиянием центростремительной силы магнитного поля:

$$F = H z v,$$

где H — напряженность магнитного поля;
 z — заряд иона;
 v — скорость иона.

Эта сила уравнивается центробежной силой:

$$F = H z v = \frac{m v^2}{r},$$

где r — радиус кривизны траектории.

Отсюда

$$r = \frac{m v^2}{H z v} = \frac{v}{H} \cdot \frac{m}{z}.$$

Следовательно, радиус кривизны зависит от отношения массы к заряду (при постоянных v и H). Изменяя H или v (v зависит от прикладываемого к сеткам ионной пушки потенциала V), можно поочередно фокусировать ионы различной массы на коллектор (с помощью щели ~0,1 мм). Образующийся при этом ионный ток усиливается и подается на записывающее устройство.

На рис. 25 приведен общий вид масс-спектрограммы. Последний пик соответствует самому тяжелому молекулярно-му иону, который образуется при отщеплении от молекулы одного электрона. Остальные пики соответствуют осколочным ионам, образующимся при распаде молекулярного иона.

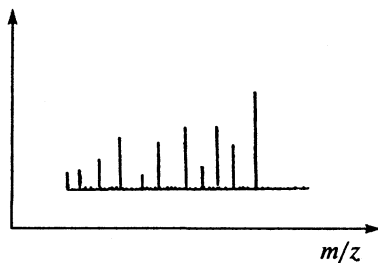
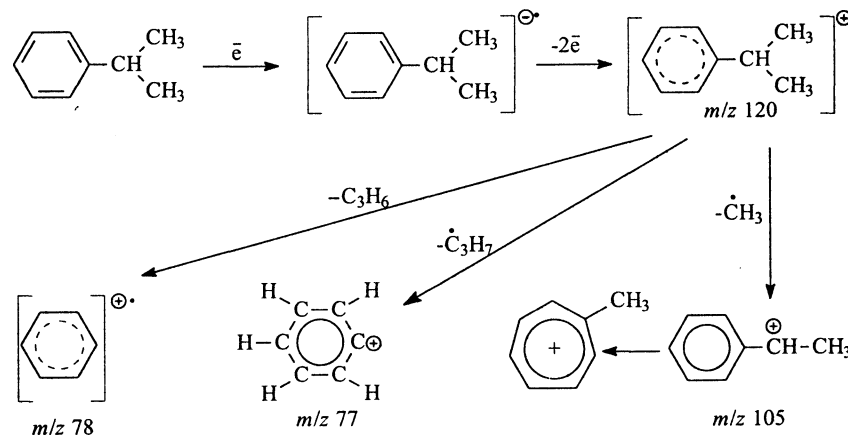


Рис. 25. Общий вид масс-спектрограммы

Ниже приведена упрощенная схема масс-спектрального распада изопропилбензола:



Молекула изопропилбензола под действием электронного удара превращается в анион-радикал, затем — в катион-радикал (молекулярный ион), распад которого приводит к положительным осколочным ионам различной массы.

С помощью масс-спектропии в химии нефти решается ряд задач.

1. По массе молекулярного иона можно с большой точностью определить молекулярную массу углеводорода или гетероатомного соединения, выделенного из нефти. Для этого достаточно иметь очень малые количества вещества, вплоть до 10^{-12} г.

2. По массе молекулярного иона с помощью ЭВМ по специальной программе можно определить элементный состав вещества. Для этого необходимо иметь приборы с высокой разрешающей способностью и определить молекулярную массу вещества с точностью до 10^{-3} — 10^{-4} . Разрешающая способность прибора определяется степенью разделения двух соседних пиков $R = m/\Delta m$. Здесь m — массовое число одного из ионов; Δm — разность масс соседних ионов. У лучших современных приборов эта величина может быть от 10 до 150 тыс. По масс-спектру вещества можно определить его структурную формулу. Для этого необходимо идентифицировать осколочные ионы по их массам, а затем по фрагментам молекулы воссоздать ее структуру.

3. С помощью масс-спектрометрии низкого разрешения можно определить качественный состав углеводородных смесей по массам молекулярных ионов компонентов.

Масс-спектральным анализом можно определить количественный состав углеводородных смесей.

Для простых смесей нескольких веществ это можно сделать на основании интенсивности пиков молекулярных ионов. Пользуясь калибровочными графиками в координатах интенсивность пика—процентное содержание, составленными для каждого компонента на основании масс-спектров искусственных смесей компонентов, можно по масс-спектрограмме смеси неизвестного состава определить процентное содержание каждого компонента.

Для получения данных по количественному составу более сложных смесей масс-спектрограмму смеси необходимо сравнивать с масс-спектрограммами индивидуальных углеводородов. С помощью системы уравнений можно определить количественный состав анализируемой смеси по ее масс-спектру. Предположим, что смесь из n компонентов дает спектрограмму, состоящую из p пиков. Вклады компонентов смеси в образование этих пиков могут быть различными. Каждый пик может соответствовать иону, полученному из одного компонента, либо ионам одинаковой массы, полученным из разных компонентов. Для установления того, какова доля участия каждого компонента в образовании пиков, получают отдельные спектрограммы каждого компонента (если известен качественный состав смеси). Эти спектрограммы сравнивают со спектрограммой смеси и обнаруживают те пики на спектрограмме исследуемой смеси, в образовании которых принимают участие все компоненты. Выбирают несколько таких пиков и составляют для них систему уравнений:

$$H_{m_1} = x_1 h_{1m_1} + x_2 h_{2m_1} + x_3 h_{3m_1} + \dots + x_n h_{nm_1};$$

$$H_{m_2} = x_1 h_{1m_2} + x_2 h_{2m_2} + x_3 h_{3m_2} + \dots + x_n h_{nm_2};$$

$$H_{m_3} = x_1 h_{1m_3} + x_2 h_{2m_3} + x_3 h_{3m_3} + \dots + x_n h_{nm_3};$$

$$\dots\dots\dots$$

$$H_{m_m} = x_1 h_{1m_m} + x_2 h_{2m_m} + x_3 h_{3m_m} + \dots + x_n h_{nm_m},$$

где $H_{m_1}, H_{m_2}, H_{m_3}, \dots, H_{m_m}$ — высоты пиков, соответствующие массовым числам $m_1, m_2, m_3, \dots, m_m$ на спектрограмме смеси;

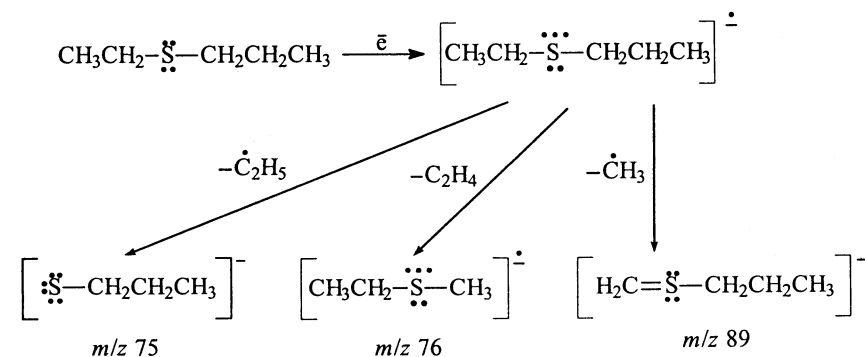
$x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ — парциальные давления компонентов смеси, мм рт. ст.;

$h_{1m_1}, h_{2m_1}, h_{1m_2}, \dots, h_{nm_n}$ — высоты пиков на спектрограммах чистых компонентов, приходящиеся на единицу их давления и соответствующие массовым числам $m_1, m_2, m_3, \dots, m_n$.

Решением системы уравнений с помощью ЭВМ находят $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. В последнее время при исследовании нефтей применяется метод хромато-масс-спектрометрии. В этом методе используется газовый хроматограф в блоке с масс-спектрометром и ЭВМ. В хроматографе происходит разделение углеводородов, затем каждый углеводород поступает в масс-спектрометр; данные его масс-спектра поступают в ЭВМ, которая расшифровывает спектр и идентифицирует углеводород.

Для исследования гетероатомных соединений нефти большое значение имеет масс-спектрометрия отрицательных ионов. В отличие от масс-спектрометрии положительных ионов молекулы анализируемого вещества подвергаются бомбардировке электронами низкой энергии (1–3 эВ), которые захватываются молекулами гетероатомных соединений с образованием анион-радикалов. Отсюда другое название этого вида масс-спектрометрии — масс-спектрометрия электронного захвата. Углеводороды не поглощают электроны низкой энергии.

Анион-радикал, образовавшийся в результате захвата электрона молекулой вещества (молекулярный ион), подвергается распаду с образованием радикалов, анионов и анион-радикалов. В качестве примера рассмотрим схему масс-спектрального распада нефтяного сульфида:



Благодаря тому что углеводороды «прозрачны» для электронов низкой энергии, масс-спектрометрическое исследование гетероатомных соединений можно проводить, не выделяя их из фракции в чистом виде.

2.2.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Ядро атома, кроме массы и заряда, обладает третьей характеристикой — моментом количества движения, который обусловлен его вращением вокруг оси (спином). Поскольку ядро заряжено, его вращение вокруг собственной оси приводит к круговому движению заряда, что формально аналогично круговому электрическому току (рис. 26).

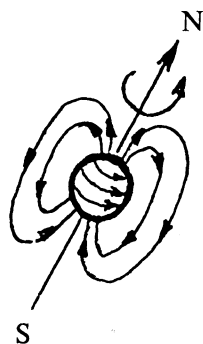


Рис. 26. Ядерный магнитный диполь

Этот круговой ток создает магнитное поле, так что вращающееся ядро подобно крошечному магниту, ось которого совпадает с осью спина, и в результате ядро может характеризоваться магнитным дипольным моментом. Ядра атомов, имеющих четный заряд (порядковый номер) и четное массовое число, не обладают магнитным моментом. Ядра, имеющие нечетный заряд, но четное массовое число, имеют магнитный момент $I = 1$ (азот). Ядра, имеющие нечетный заряд и нечетное массовое число, имеют магнитный момент $I = 1/2$ (водород, фтор, фосфор), так же как ядра нуклида углерода $^{13}\text{C}_6$ и нуклида кремния $^{29}\text{Si}_{14}$, имеющие нечетное массовое число и четный заряд.

Рассмотрим теперь ядро, магнитный диполь которого ориентирован под некоторым углом θ к направлению силовых линий постоянного магнитного поля H_0 (рис. 27). Это поле обуславливает появление силы, стремящейся расположить ядро-магнит вдоль поля, но поскольку ядро вращается и обладает моментом количества движения, оно сопротивляется этому воздействию, в результате чего наблюдается прецессия магнита-ядра: кроме вращения вокруг своей оси, ядро вращается еще вокруг направления постоянного магнитного поля, подобно тому, как прецессирует волчок, если он наклонен по отношению к силовым линиям гравитационного поля Земли. Угловая скорость этой прецессии (рад/с) не зависит от угла θ , но зависит от напряженности постоянного магнитного поля H_0 :

$$\omega = \gamma H_0,$$

где γ — гиромангнитное отношение, куда входит, в частности, ядерный магнитный момент.

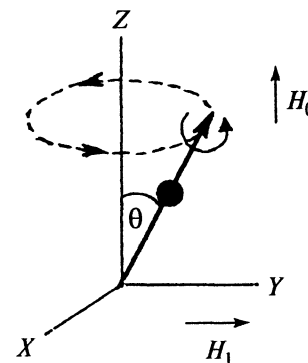


Рис. 27. Прецессия ядра в магнитных полях H_0 и H_1

Рассмотрим теперь влияние небольшого магнитного поля H_1 , перпендикулярного к H_0 . Оно стремится отклонить диполь (ось спина) в плоскость XY , однако действие этого поля незначительно. Если же это поле начнет вращаться вокруг направления линий магнитного поля H_0 (т.е. если оно будет переменным), то, когда частота этого поля достигнет частоты прецессии ядра, произойдет поглощение ядром кванта энергии. Такое поглощение называется резонансным, а это явление и есть ядерный магнитный резонанс (ЯМР).