ВВЕДЕНИЕ

Бурный научно-технический прогресс и высокие темпы развития различных отраслей науки и мирового хозяйства в XIX – XX вв. привели к резкому увеличению потребления различных полезных ископаемых, особое место среди которых заняла нефть.

Нефть начали добывать на берегу Евфрата за 6 – 4 тыс. лет до нашей эры. Использовалась она и в качестве лекарства. Древние египтяне использовали асфальт (окисленную нефть) для бальзамирования. Нефтяные битумы использовались для приготовления строительных растворов. Нефть входила в состав «греческого огня». В средние века нефть использовалась для освещения в ряде городов на Ближнем Востоке, Южной Италии и др. В начале XIX в. в России, а в середине XIX в. в Америке из нефти путем возгонки был получен керосин. Он использовался в лампах. До середины XIX в. нефть добывалась в небольших количествах из глубоких колодцев вблизи естественных выходов ее на поверхность. Изобретение парового, а затем дизельного и бензинового двигателя привело к бурному развитию нефтедобывающей промышленности.

Нефть – это маслянистая горючая жидкость, обладающая специфическим запахом, обычно коричневого цвета с зеленоватым или другим оттенком, иногда почти черная, очень редко бесцветная.

# ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И СОЕДИНЕНИЯ В НЕФТЯХ

Нефти состоят главным образом из углерода – 79,5 – 87,5 % и водорода – 11,0 – 14,5 % от массы нефти. Кроме них в нефтях присутствуют еще три элемента – сера, кислород и азот. Их общее количество обычно составляет 0,5 – 8 %. В незначительных концентрациях в нефтях встречаются элементы: ванадий, никель, железо, алюминий, медь, магний, барий, стронций, марганец, хром, кобальт, молибден, бор, мышьяк, калий и др. Их общее содержание не превышает 0,02 – 0,03 % от массы нефти. Указанные элементы образуют органические и неорганические соединения, из которых состоят нефти. Кислород и азот находятся в нефтях только в связанном состоянии. Сера может встречаться в свободном состоянии или входить в состав сероводорода.

## Углеводородные соединения

В состав нефти входит около 425 углеводородных соединений.

Нефть в природных условиях состоит из смеси метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов. По углеводородному составу все нефти подразделяются на: 1) метаново-нафтеновые, 2) нафтеново-метановые, 3) ароматическо-нафтеновые, 4) нафтеново-ароматические, 5) ароматическо-метановые, 6) метаново-ароматические и 7) метаново-ароматическо-нафтеновые. Первым в этой классификации ставится название углеводорода, содержание которого в составе нефти меньше.

В нефти также содержится некоторое количество твердых и газообразных растворенных углеводородов. Количество природного газа в кубометрах, растворенного в 1 т нефти в пластовых условиях, называется газовым фактором.

В нефтяных (попутных) газах кроме метана и его газообразных гомологов содержатся пары пентана, гексана и гептана.

## Гетеросоединения

Наряду с углеводородами в нефтях присутствуют химические соединения других классов. Обычно все эти классы объединяют в одну группу гетеросоединений (греч. «гетерос» – другой).

В нефтях также обнаружено более 380 сложных гетеросоединений, в которых

к углеводородным ядрам присоединены такие элементы, как сера, азот и

кислород. Большинство из указанных соединений относится к классу сернистых

соединений – меркаптанов. Это очень слабые кислоты с неприятным запахом. С металлами они образуют солеобразные соединения – меркаптиды. В нефтях

меркаптаны представляют собой соединения, в которых к углеводородным

радикалам присоединена группа SH.



Рис. 1. Метилмеркаптан.

Меркаптаны разъедают трубы и другое металлическое оборудование буровых установок.

Главную массу неуглеводородных соединений в нефтях составляют асфальтово-смолистые компоненты. Это темно-окрашенные вещества, содержащие помимо углерода и водорода кислород, азот и серу. Они представлены смолами и асфальтенами. Смолистые вещества заключают около 93% кислорода в нефтях. Кислород в нефтях встречается в связанном состоянии также в составе нафтеновых кислот (около 6%) – , фенолов (не более 1%) – , а также жирных кислот и их производных – (Р). Содержание азота в нефтях не превышает 1%. Основная его масса содержится в смолах. Содержание смол в нефтях может достигать 60% от массы нефти, асфальтенов – 16%.



Асфальтены представляют собой черное твердое вещество. По составу они сходны со смолами, но характеризуются иными соотношениями элементов. Они отличаются большим содержанием железа, ванадия, никеля и др. Если смолы растворяются в жидких углеводородах всех групп, то асфальтены нерастворимы в метановых углеводородах, частично растворимы в нафтеновых и лучше растворяются в ароматических. В “белых” нефтях смолы содержатся в малых количествах, а асфальтены вообще отсутствуют.

**ПРОИЗВОДНЫЕ НЕФТЕЙ**

В 1888 г. предложено называть все горючие ископаемые каустобиолитами. Они подразделяются на две группы: угли и битумы. К битумам (лат. “битумен” – смола) отнесли нефть и горючие газы, а также твердые вещества, родственные нефтям. При классификации производных нефти выделяют две ветви. Одна из них объединяет последовательные продукты изменения нефтей с нафтеновым основанием – минералы асфальтового ряда. Ко второй ветви относятся продукты изменения нефтей с парафиновым основанием – минералы парафинового ряда.

Продукты изменения нефтей с нафтеновым основанием подразделяют на три группы: группу асфальтов, группу асфальтитов и группу керитов. К первой группе относятся мальты и асфальты. Мальты – это черные, очень густые смолистые нефти. Они богаты серой и кислородом. Асфальты представляют собой буро-черные или черные вязкие, слегка эластичные или твердые аморфные вещества. Асфальтиты отличаются от асфальтов большей твердостью, хрупкостью и большей обогащенностью смолисто-асфальтовыми компонентами. Мальты, асфальты и асфальтиты полностью растворяются в органических растворителях. В отличие от них кериты (нефтяные угли) не плавятся и не растворяются в органических растворителях.

Основными продуктами изменения нефтей с парафиновым основанием являются озокериты. Это – воскообразные вещества плотностью меньше единицы. Они хорошо растворяются в бензине, бензоле, скипидаре и сероуглероде. Они легко воспламеняются и горят ярким коптящим пламенем. Озокерит – это смесь алканов от до . Вторичные компоненты представлены маслами, смолами и асфальтенами.



**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ**

Главнейшим свойством нефти, принесшим им мировую славу исключительных энергоносителей, является их способность выделять при сгорании значительное количество теплоты. Нефть и ее производные обладают наивысшей среди всех видов топлив теплотой сгорания. Теплота сгорания нефти – 41 МДж/кг, бензина – 42 МДж/кг. Важным показателем для нефти является температура кипения, которая зависит от строения входящих в состав нефти углеводородов и колеблется от 50 до 550°С.

Нефть, как и любая жидкость, при определенной температуре закипает и переходит в газообразное состояние. Различные компоненты нефти переходят в газообразное состояние при различной температуре. Так, температура кипения метана –161,5°С, этана –88°С, бутана 0,5°С, пентана 36,1°С. Легкие нефти кипят при 50–100°С, тяжелые – при температуре более 100°С.

Различие температур кипения углеводородов используется для разделения нефти на температурные фракции. При нагревании нефти до 180–200°С выкипают углеводороды бензиновой фракции, при 200–250°С – лигроиновой, при 250–315°С – керосиново-газойлевой и при 315–350°С – масляной. Остаток представлен гудроном. В состав бензиновой и лигроиновой фракций входят углеводороды, содержащие 6–10 атомов углерода. Керосиновая фракция состоит из углеводородов с , газойлевая – и т.д.



Важным является свойство нефтей растворять углеводородные газы. В 1 м3 нефти может раствориться до 400 м3 горючих газов. Большое значение имеет выяснение условий растворения нефти и природных газов в воде. Нефтяные углеводороды растворяются в воде крайне незначительно. Нефти различаются по плотности. Плотность нефти, измеренной при 20°С, отнесенной к плотности воды, измеренной при 4°С, называется относительной. Нефти с относительной плотностью 0,85 называются легкими, с относительной плотностью от 0,85 до 0,90 – средними, а с относительной плотностью свыше 0,90 – тяжелыми. В тяжелых нефтях содержатся в основном циклические углеводороды. Цвет нефти зависит от ее плотности: светлые нефти обладают меньшей плотностью, чем темные. А чем больше в нефти смол и асфальтенов, тем выше ее плотность. При добыче нефти важно знать ее вязкость. Различают динамическую и кинематическую вязкость. Динамической вязкостью называется внутреннее сопротивление отдельных частиц жидкости движению общего потока. У легких нефтей вязкость меньше, чем у тяжелых. При добыче и дальнейшей транспортировке тяжелые нефти подогревают. Кинематической вязкостью называется отношение динамической вязкости к плотности среды. Большое значение имеет знание поверхностного натяжения нефти. При соприкосновении нефти и воды между ними возникает поверхность типа упругой мембраны. Капиллярные явления используются при добыче нефти. Силы взаимодействия воды с горной породой больше, чем у нефти. Поэтому вода способна вытеснить нефть из мелких трещин в более крупные. Для увеличения нефтеотдачи пластов используются специальные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Нефти имеют неодинаковые оптические свойства. Под действием ультрафиолетовых лучей нефть способна светиться. При этом легкие нефти светятся голубым светом, тяжелые – бурым и желто-бурым. Это используется при поиске нефти. Нефть является диэлектриком и имеет высокое удельное сопротивление. На этом основаны электрометрические методы установления в разрезе, вскрытом буровой скважиной, нефтеносных пластов.

**ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТЕЙ**

Существуют две теории происхождения нефти: биогенная и абиогенная. Сторонники первой – органики – считают, что нефть образовалась в осадочном чехле земной коры в результате глубокого преобразования животных и растительных организмов, живших миллионы лет назад. Другие – неорганики – доказывают, что нефть образовались в мантии земли неорганическим путем. Ответ на этот вопрос даст ответ на другой вопрос: в каких конкретных точках образуется нефть?

**ОРГАНИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ**

Органическая концепция начинает развиваться после создания работы М. В. Ломоносова о нефти. Он писал: «Увериться можем о происхождении сих горючих подземных материй из растущих вещей их легкостью». Сторонники органической концепции также спорили о том, что явилось исходным веществом для нефти: растения или животные? Победили те, кто утверждал: и растения, и животные. Другим предметом спора было место залегания нефти. Одни ученые считали, что нефть залегает там же, где и образовалась, другие, что нефть образовалась в одном месте, а скопилась в другом. Победила вторая точка зрения.

Органическая концепция в своем развитии опирается на геологические наблюдения. Так, 99,9% известных скоплений нефти приурочено к осадочным толщам. Поэтому ученые считают, что нефть является продуктом процесса осадонакопления. Было установлено, что залежи нефти находятся в линзах проницаемых пород, окруженных непроницаемыми породами.

Интересными оказались результаты исследования осадочных пород. Так, в глине в 2–4 раза больше органического вещества, чем в песке. Данное органическое вещество (ОВ) подразделяется на три фракции: битумоиды, гуминовые кислоты и кероген. Битумоиды сходны по составу с нефтями в залежах. Они составляют до 10–15 % ОВ. Битумоиды на 5–55 % состоят из углеводородов. Поэтому чем больше углеводородов в осадке, тем богаче эти породы битумоидами. ОВ состоит на 15–20 % из гуминовых кислот. Нерастворимое осадочное органическое вещество называется керогеном. Кероген сходен по составу с бурым углем. ОВ состоит на 70–80 % из него.

Битумоиды рассеянного ОВ подобны липоидам – жирам, состоящим из длинным углеродных цепей. Отсюда сделан вывод: липоиды, синтезируемые организмами, являются источником битумоидов в осадках. В настоящее время можно считать доказанной возможность образования углеводородов из липоидов, белков и углеводов. Липоиды по своему химическому составу стоят ближе всего к соединениям, входящим в состав нефти. Некоторые ученые полагают, что уже само механическое накопление углеводородов, попадающих из живого вещества в осадок, может привести к образованию нефти. На процесс происхождения нефти также влияют горные породы. Так, алюмосиликаты, из которых состоит глина, являются катализаторами в процессе образования нефти. И именно в глинистых породах происходит преобразование рассеянного ОВ.

С позиций современной органической позиции нефть образуется следующим образом.

Моря и озера населены планктоном. После его отмирания остатки растений и животных организмов падают на дно, образуя толстый слой ила. После этого начинается биохимическая стадия образования нефти. Микроорганизмы при ограниченном доступе кислорода перерабатывают белки, углеводы и т.д. При ютом образуются метан, углекислый газ, вода и немного углеводородов. Данная стадия происходит в нескольких метрах от дна моря. Затем осадок уплотняется: происходит диагенез. Начинаются химические реакции между веществами под действием температуры и давления. Сложные вещества разлагаются на более простые. Биохимические процессы затухают. С увеличением глубины растет содержание рассеянной нефти. Так, на глубине до 1,5 км идет газообразование, на интервале 1,5–8,5 км идет образование жидких углеводородов – микронефти – при температуре от 60 до 160°С. А на больших глубинах при температуре 150 –200°С образуется метан. По мере уплотнения илов микронефть выжимается в вышележащие песчаники. Это процесс первичной миграции. Затем под влиянием различных сил микронефть перемещается вверх по наклону. Это вторичная миграция, которая является периодом формирования самого месторождения.

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ**

Существует несколько вариантов концепции неорганического происхождения нефти.

Наиболее последовательной является минеральная (карбидная) гипотеза Менделеева. Менделеев доказывает, что при образовании нефти главным остатком разложения является уголь, а в Пенсильвании и Канаде нефть встречается в девонских и силурийских пластах, угля не заключающих. Из животного жира нефть также не могла произойти, так как они бы дали много азотистых соединений, которых мало в нефти. Причем запасы нефти огромны, и для их образования потребовалось бы много жиров. Менделеев полагает, что вода, проникая глубоко в землю и встречая там углеродистое железо, реагирует с ним и дает окислы и углеводороды (пары нефти). Они поднимались до холодных слоев и давали нефть и, если не было бы препятствий, поднимались бы на поверхность. Сторонники органической концепции признают, что Менделеевым «впервые серьезно и научно был поставлен вопрос о генезисе нефти».

В 1950 г. профессор Кудрявцев выдвинул магматическую гипотезу образования нефти. Кудрявцев считает, что в мантии Земли при высокой температуре образуются углеводородные радикалы СН, СН2 и СН3. Вследствие перепада давления они перемещаются ближе к земной поверхности. В результате понижения температуры радикалы реагируют между собой и с водородом, образуя большое количество простых и сложных углеводородов. К ним примешиваются углеводороды, полученные из окиси углерода и водорода. Дальнейшее движение углеводородов, обусловленное огромным перепадом давлений и разностью давлений нефти и воды, происходит по заполненным водой трещинам и приводит их на поверхность или в ловушки (часть природного резервуара, в которой может установиться равновесие между газом, нефтью и водой).

Существует и космическая гипотеза неорганического происхождения нефти. Согласно данной гипотезе, Земля при остывании и формировании ее как планеты захватила водород из первичной газовой материи. Этот водород, перемещаясь по глубинным разломам на поверхность, вступает в реакцию с углеродом жидкой магмы и образует нефтяные углеводороды.

Неорганическая концепция, так же как и органическая, опирается на наблюдения. Так, известно около 30 залежей нефти, приуроченных к изверженным и метаморфическим породам. Подсчитано, что ежегодно вулканы выбрасывают около 3,3105 т углеводородов.

Для доказательства карбидной теории на чугун действовали соляной и серной кислотами, и был получен водород и смесь углеводородов, имеющих запах нефти.

**\* \* \***

В настоящее время господствующей является органическая концепция. Она отличается большей стройностью, зрелостью и завершенностью суждений. В рамках неорганической концепции существует несколько гипотез, подчас взаимоисключающих друг друга.

**ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ**

Нефть, получаемая непосредственно из скважин, называется сырой. В различных отраслях народного хозяйства применяются как сырая нефть, так и различные продукты, получаемые из нее в результате переработки.

В настоящее время из нефти путем сложной многоступенчатой переработки извлекается много составных частей.

В процессе первичной переработки из нефти удаляют пластовую воду и неорганические вещества. Перед перегонкой в ректификационной колонне нефть нагревают до 350°С, перед этим отогнав из нефти летучие углеводороды. Первыми переходят в парообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим количеством атомов углерода. С повышением температуры смеси перегоняются углеводороды с более высокой температурой кипения. При такой перегонке получают следующие фракции (смесь жидкостей с близкими температурами кипения, полученная в результате первичной перегонки).



1. Газолиновая фракция, собираемая от 40 до 200°С, содержит углеводороды от до ; при дальнейшей перегонке получают газолин, бензин и т.д.



1. Лигроиновая фракция, собираемая в пределах от 150 до 250°С, содержит углеводороды от до ; лигроин применяется как горючее для тракторов.



1. Керосиновая фракция, собираемая от 180 до 300°С, содержит углеводороды от до ; керосин после очистки используется как горючее для тракторов, реактивных самолетов и ракет.



1. Газойлевая фракция, собираемая свыше 275°С; газойль – дизельное топливо – используется в дизельных двигателях.
2. Остаток после перегонки нефти – мазут. Мазут – это масло, состоящее из углеводородов, содержащих до сорока атомов углерода. Температура кипения мазута – свыше 350°С. При его повторной перегонке получают смазочные масла, парафиновый воск и асфальт (битум). Смазочные масла – смесь нелетучих жидкостей, полученных при перегонке мазута в вакууме. Парафиновый воск – мягкое твердое вещество, которое отделяют от смазочного масла после перегонки мазута в вакууме. Битум – жидкость, которая остается после перегонки мазута в вакууме. Это деготь, черное, полутвердое при температуре 20°С вещество.

Главный недостаток перегонки нефти – малый выход бензина (не более 20%). Его выход можно увеличить с помощью крекинга и риформинга. Крекинг – это реакция, при которой разрываются длинные цепи алканов и образуются более легкие алканы и алкены. Риформингом называется процесс облагораживания бензина, в котором бензин получается из легких фракций путем разрыва прямой цепи молекул алканов и преобразования их в молекулы с разветвленными цепями. Крекинг проводится при высокой температуре (термический крекинг) или в присутствии катализатора (каталитический крекинг). Бензин, полученный с помощью каталитического крекинга, обладает большей детонационной стойкостью, потому что в нем содержится большое количество разветвленных углеводородов. Такой бензин более устойчив при хранении. Качество бензина определяется по его октановому числу. Оно изменяется от 0 до 100 и увеличивается при использовании антидетонаторов, например, тетраэтилсвинец .



При температуре 700°С и выше происходит пиролиз нефти – разложение органических веществ без доступа воздуха. Главными продуктами пиролиза являются непредельные газообразные (этилен, ацетилен) и ароматические (толуол, бензол и др.) углеводороды.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

В настоящее время из нефти получают тысячи продуктов. Основными группами являются жидкое топливо, газообразное топливо, твердое топливо (нефтяной кокс), смазочные и специальные масла, парафины и церезины, битумы, ароматические соединения, сажа, ацетилен, этилен, нефтяные кислоты и их соли, высшие спирты и т.д.

Наибольшее применение продукты переработки нефти находят в топливно-энергетической отрасли. Например, мазут обладает почти в полтора раза более высокой теплотой сгорания по сравнению с лучшими углями. Он занимает мало места при сгорании и не дает твердых остатков при горении. Замена твердых видов топлива мазутом на ТЭС, заводах и на железнодорожном и водном транспорте дает огромную экономию средств, способствует быстрому развитию основных отраслей промышленности и транспорта.

Энергетическое направление в использовании нефти до сих пор остается главным во всем мире. Доля нефти в мировом энергобалансе составляет более 46%.

Однако в последние годы продукты переработки нефти все шире используются как сырье для химической промышленности. Около 8% добываемой нефти потребляются в качестве сырья для современной химии. Например, этиловый спирт применяется примерно в 150 отраслях производства. В химической промышленности применяются формальдегид (HCHO), пластмассы, синтетические волокна, синтетический каучук, аммиак, этиловый спирт и т.д.

Продукты переработки нефти применяются и в сельском хозяйстве. Здесь используются стимуляторы роста, протравители семян, ядохимикаты, азотные удобрения, мочевина, пленки для парников и т.д. В машиностроении и металлургии применяются универсальные клеи, детали и части аппаратов из пластмасс, смазочные масла и др. Широкое применение нашел нефтяной кокс, как анодная масса при электровыплавке. Прессованная сажа идет на огнестойкие обкладки в печах. В пищевой промышленности применяются полиэтиленовые упаковки, пищевые кислоты, консервирующие средства, парафин, производятся белково-витаминные концентраты, исходным сырьем для которых служат метиловый и этиловый спирты и метан. В фармацевтической и парфюрмерной промышленности из производных переработки нефти изготовляют нашатырный спирт, хлороформ, формалин, аспирин, вазелин и др. Производные нефтесинтеза находят широкое применение и в деревообрабатывающей, текстильной, кожевенно-обувной и строительной промышленности.

Химизация нефти позволила сократить расходы пищевых продуктов на технические цели.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Нефть (и газ) останутся в ближайшем будущем основой обеспечения энергией народного хозяйства и сырьем нефтегазохимической промышленности. Здесь будет многое зависеть от успехов в области поисков, разведки и разработки нефтяных (и газовых) месторождений. Но ресурсы нефти (и газа) в природе ограничены. Бурное наращивание в течение последних десятилетий их добычи привело к относительному истощению наиболее крупных и благоприятно расположенных месторождений.

В проблеме рационального использования нефти (и газа) большое значение имеет повышение коэффициента их полезного использования. Одно из основных направлений здесь предполагает углубление уровня переработки нефти в целях обеспечения потребности страны в светлых нефтепродуктах и нефтехимическом сырье. Другим эффективным направлением является снижение удельного расхода топлива на производство тепловой и электрической энергии, а также повсеместное снижение удельного расхода электрической и тепловой энергии во всех звеньях народного хозяйства.

Использованная литература:

1. Судо М. М. Нефть и горючие газы в современном мире. – М.: Недра, 1984.
2. Химия. Школьный иллюстрированный справочник. – М.: Росмэн, 1995.

3) Рудзитис Г. Е., Фельдман Ф. Г. Органическая химия: учебник для 10 кл. сред. шк. – М.: Просвещение, 1991.

