

А. Ф. ДОБРЯНСКИЙ

ХИМИЯ НЕФТИ

*Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов университетов,
химико-технологических вузов и факультетов*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Ленинград • 1961

Книга ставит основной задачей показать состав нефтей как следствие необратимых превращений ее компонентов, вследствие чего нефть характеризуется рядом закономерностей в составе и распределении компонентов углеводородного и гетерогенного состава. В целом нефть рассматривается как природный объект, отражающий в себе влияние перераспределения энергии углеводородов, а также различных внешних факторов в обстановке нефтяного месторождения.

Книга рассчитана на студентов, изучающих специальный курс химии нефти в университетах и технологических институтах.

Александр Флавианович Добрянский

Х И М И Я Н Е Ф Т И

Научный редактор *В. Н. Эрих*. Ведущий редактор *А. А. Чижов*
Технический редактор *И. М. Сафронова*
Корректоры: *Н. Л. Демиденко, Л. С. Павлова*

Сдано в набор 4/VIII 1961 г. Подписано к печати 15/IX 1961 г.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Печ. л. 14. Усл. л. 14. Уч.-изд. л. 14,02.
Тираж 8100 экз. Индекс 14-5-2. М-32236.

Гостоптехиздат. Ленинградское отделение. Ленинград, ул. Ломоносова, 22.
Издательский № 179. Заказ № 709.
Типография «Красный Печатник». Ленинград, Московский проспект, 91.
Цена 64 коп.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Под химией нефти подразумевается область знаний, охватывающая изучение химического состава нефти, ее отдельных фракций или индивидуальных веществ, выделенных из нефти. Публикуемые анализы нефти, даже в их современной форме, в лучшем случае позволяют охарактеризовать только химический состав данной нефти, т. е. имеют индуктивный характер, не позволяющий создавать те или иные связи между различными нефтями и их геологической обстановкой. Всякая наука проходит известный этап накопления фактов, обработка которых может привести к обоснованию тех или иных закономерностей, переводящих комплекс знаний в науку, способную не только объяснить факты, но и предсказать их. С этой точки зрения накопление фактов, т. е. подробных исследований нефти не может быть самоцелью с научной точки зрения, важна интерпретация этих фактов, нахождение связей между ними. В нефти нет никаких «случайных» свойств: все свойства нефти тесно связаны между собой причинно, потому что нефть в природе изменяется и живет, так же как и всякие другие природные объекты, и каждый проведенный анализ нефти в действительности соответствует лишь какому-то определенному этапу превращения нефти. Задачей химии нефти является не только одно перечисление свойств различных нефтей, но главным образом раскрытие тех закономерностей, которые связывают отдельные свойства между собой.

Однако, если нефть рассматривать как промышленное сырье, нельзя ограничивать изучение ее только с точки зрения природного объекта; неизбежно встают вопросы переработки нефти, иногда очень глубокой. В большинстве случаев подобные вопросы относятся к области органической химической технологии и включение их в объем предлагаемой книги слишком расширило бы ее задачи. В то же время имеется большое количество оригинальных и переводных руководств по нефтехимической технологии, в которых вопросы химии природной нефти отражены в большинстве случаев слишком кратко. Поэтому, по мнению автора, издание книги, освещающей нефть как природный объект, является своевременным в качестве дополнения к руководствам, ставящим своей целью изложение громадного материала по переработке

нефти. Точно также вопросы аналитической химии нефти являются самостоятельным разделом, не имеющим прямого отношения к изучению природной нефти; исключением являются лишь случаи, когда аналитические методы опираются на реакции, ведущие к познанию нефти как сложной смеси главным образом углеводов, характеризующих нефть в целом.

Современные представления о химических превращениях нефти в природе тесно связаны с геологическими условиями, часто определяющими если и не все, то все же некоторые свойства нефти. Поэтому изучение геологических характеристик нефти и условий ее пребывания в залежи не может быть оторвано от химии нефти. В особенности важно это для правильного понимания происхождения нефти, потому что решение этого важного вопроса только в химическом плане до сих пор не приводило к удовлетворительным результатам, так же, впрочем, как и попытки решать вопрос только с геологических позиций.

В предлагаемой книге в качестве основных гипотез принято сапропелевое происхождение нефти и превращение ее в различные классы под влиянием самопроизвольного изменения уровня свободной энергии, ускоряемого природными алюмосиликатами и другими аналогичными породами. Порядок превращения необходимым образом предполагает образование из сапропелитового материала в его различных формах состояния сперва высокомолекулярных и полициклизованных молекул, содержащих гетероатомы, затем превращение этих соединений в углеводороды. Такое направленное изменение энергетического уровня создает причинную взаимосвязь между классами углеводов и отдельными их представителями. Эти замечания кажутся необходимыми, так как они объясняют, почему в разных местах текста указывается на превращение нефти как на причину, помогающую уяснить себе внутренний характер некоторых закономерностей.

Материалы по энергетике углеводов и их вероятных превращений в разных главах дополнены П. Ф. Андреевым, пользовавшимся в основном цифровыми данными из книги А. А. Введенского.¹ За эти дополнения автор выражает большую благодарность П. Ф. Андрееву.

Предлагаемая книга предназначена в качестве учебного пособия в основном для тех учебных заведений, в которых химики не изучают геологических дисциплин. Этим объясняется, почему при изложении вопросов миграции нефти, ее возраста и других — пришлось коснуться геологических вопросов лишь в самой краткой форме.

¹ А. А. Введенский. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Гостоптехиздат, 1960.

НЕФТЬ КАК ПРИРОДНЫЙ ОБЪЕКТ

§ 1. Понятие о нефти и нефтяных месторождениях

Нефтью называется природная смесь углеводородов различных классов с различными сернистыми, азотистыми и кислородными соединениями. По внешнему виду нефть представляет собой маслянистую жидкость, обыкновенно бурого цвета, хотя встречаются нефти, имеющие более светлые оттенки коричневого цвета. Вязкость нефти различна и зависит от состава. Представляя собой смесь органических веществ, нефть способна гореть, выделяя при этом до 10 000 калорий на килограмм. В минералогическом отношении нефть относится к числу горючих ископаемых или каустобиолитов. Нефть практически не содержит химически активных веществ вроде кетонов, спиртов и т. п. соединений, хотя в некоторых случаях имеет кислотный характер вследствие незначительного содержания кислот. Все химические свойства нефти показывают, что нефть никогда не подвергалась действию высоких температур и поэтому для нее нехарактерны обычные компоненты, свойственные различным продуктам перегонки углей, торфа и других естественных горючих материалов. Нефть часто сопровождается в природе различными окаменелостями, позволяющими определить геологический возраст нефти в ее современном залегании. Обыкновенно нефть сопровождается газом и водой, представляющей собой раствор галоидных и углекислых растворимых солей, иногда в воде содержатся сероводород и растворимые сульфиды.

Нефть залегают в пористых породах, например, в песках или песчаниках, в известняках и глинистых породах. Так как нефть прощитывает эти породы, пористость имеет большое значение: наибольших концентраций нефть достигает в наиболее пористых породах. Так как нефть нерастворима в воде и имеет меньший удельный вес, вода в нефтяном месторождении всегда занимает нижнюю часть, а газ — верхнюю. Пористые породы, содержащие нефть, образуют иногда обособленные свиты из отдельных слоев или горизонтов различной мощности, часто не

имеющих очевидной связи друг с другом, и поэтому свойства нефти из различных горизонтов, а иногда и по простиранию, оказываются различными. Добывается нефть бурением, после чего она вытекает на поверхность благодаря давлению газов или выкачивается насосами. Наибольшие количества нефти получают из скважины, вскрывшей нефтяной горизонт. Затем добыча падает. Иногда громадные количества нефти, добытой из скважины, ясно говорят о том, что нефть способна перемещаться из соседних со скважиной участков. При таком перемещении нефти она пользуется порами в породах, различными трещинами и местными разрыхлениями и вообще находит различные пути, где сопротивление движению оказывается наименьшим.

Самое явление перемещения нефти, или миграции, не подлежит сомнению. Существуют нефтяные месторождения, в которых нефть добывается шахтным способом, при котором нефть собирается в определенных участках, заложенных в породах, пропитанных нефтью. Однако масштабы миграции нефти, т. е. расстояние, на которое нефть может передвигаться, до сих пор не нашли единодушной оценки. Некоторые геологи считают, что нефть может перемещаться только на небольшие расстояния, порядка немногих километров, другие допускают миграцию на очень большие расстояния, измеряемые сотнями километров.

Существуют представления о различном механизме миграции нефти. Во-первых, нефть может передвигаться сама по себе, как и всякая жидкость в силу гравиметрических причин, причем нефть может образовать местные скопления в сильнопористых породах, и, во-вторых, нефть может передвигаться вместе с водой в виде эмульсии. Наконец, нефть может перемещаться вместе с газом, образуя однородные растворы (см. главу V). Несомненно, часть нефти удерживается поверхностью пористых пород, образуя на частицах породы неподвижный слой молекулярной толщины. В этом плане миграция нефти возможна только при наличии постоянного притока нефти в месторождение, что равносильно непрерывному образованию нефти, между тем замкнутый характер нефтяных месторождений делает неприемлемым подобное допущение. Практика показывает, что едва ли более 40% нефти может быть извлечено из пористых пород по причине прилипания нефти, и это обстоятельство говорит против возможности далекой миграции вообще.

Нефтяные горизонты далеко не всегда залегают горизонтально; чаще вследствие складкообразования нефтяные горизонты имеют различные отметки глубины, образуя седлообразные складки, называемые антиклиналями. В случае таких выпуклых кверху складок обыкновенно в вершине собирается газ, ниже располагается нефть и еще ниже, в вогнутых частях складки — вода. Изгибание нефтяных горизонтов является в большинстве случаев вторичным явлением, не современным скоплением исходного материала, давшего впоследствии нефть.

§ 2. Возраст нефти

Возраст нефти может быть определен исходя из того обстоятельства, что нефти приурочены к осадочным породам, возраст которых в настоящее время определен достаточно точно различными методами. Общая продолжительность осадконакопления насчитывает около 520 миллионов лет, которые распределяются по отдельным геологическим периодам следующим образом:

Периоды		Возраст в млн. лет	
		по периодам	суммарный
Кайнозой	Четвертичный	1	1
	Третичный	58	59
Мезозой	Меловой	56	115
	Юрский	40	155
	Триасовый	33	188
Палеозой	Пермский	35	223
	Каменноугольный	70	293
	Девонский	57	350
	Силурийский	90	440
	Кембрийский	83	523

Так как органическая жизнь должна была пройти значительные этапы, чтобы достигнуть даже того незначительного количества видов, которые известны в кембрийский период, можно предполагать, что жизнь зародилась гораздо раньше, может быть еще на 500 млн. лет ранее. Однако эта жизнь, очевидно, характеризовалась немногими видами организмов, не дошедших до нашего времени даже в виде различных окаменелостей. Во всяком случае объем жизни 500 млн. лет тому назад не мог быть таким значительным, как в наше время, главным образом за счет растительности, появившейся в обильных формах только в девонский период. Если нефть, как это сейчас принимается почти всеми исследователями, имеет органическое происхождение, то, очевидно, невозможно рассчитывать на большие запасы нефти в такие отдаленные периоды, как кембрийский и силурийский.

Распределение нефти по геологическим периодам устанавливается исходя из количества добытой нефти из пород различного возраста плюс разведанные запасы. Ясно, что эти данные не могут претендовать на большую точность, тем не менее подсчеты различных авторов дают более или менее сходные результаты:

В процентах, по данным разных авторов				
Кайнозой	40	56,2	58	53,06
Мезозой	22	14,6	—	17,02
Палеозой	36	29,2	34	19,2

Таким образом, за последние 50 млн. лет образовалось нефти почти столько же, сколько за предыдущие 450 млн. лет, если, конечно, допустить, что современная добыча нефти находится в прямом отношении к ее запасам. Такая «вспышка» нефтеобразования в ближайшие к нам 50 млн. лет мало понятна, если допустить, что равновесие между живой и мертвой природой наступило уже гораздо раньше. С другой стороны, древние нефтяные месторождения частично еще могут быть не открыты или уже разрушены различными процессами.

Намек на эти соображения дают разведанные запасы природного газа, количество которого гораздо больше в нефтяных горизонтах древнего возраста. Предполагается, что превращение нефти в конце концов переводит ее в газ (метан) и графит, действительно распространенные именно в древних отложениях.

§ 3. Температура и давление газов в нефтяных месторождениях

Известно, что при погружении в глубину горных пород температура возрастает примерно на 1° на каждые 30 м. Эта величина, соответствующая повышению температуры на 1° , называется геотермическим градиентом. Она не остается постоянной в различных районах и при различии в составе пород. Кроме того, градиент увеличивается с абсолютной глубиной, т. е. на больших глубинах на 1° повышения температуры приходится больше 30 м. Для нефтяных месторождений градиент колеблется в широких пределах — от 10 до 35 м. Для нефтяного месторождения с градиентом в среднем в 20 м, при температуре поверхностных слоев в 10° , на глубине 500 м наблюдается температура около 35° . Еще глубже, по расчету, температура составляет: при 1000 м 60° , на глубине в 2000 м уже около 110° и на глубине в 10 000 м примерно около 500° . Фактические наблюдения показывают, что наблюдаемые температуры ниже вычисленных, но все же на больших глубинах зарегистрированы температуры до 200° и может быть даже выше. С некоторым приближением можно считать, что величина градиента связана с глубиной не линейной, а показательной зависимостью. Местные условия, например наличие восходящих горячих подземных вод, могут создать температуры выше расчетных на тех или иных глубинах. В некоторых случаях градиент падает до низких величин, что некоторыми авторами объясняется притоком тепла за счет химических реакций в нефти, находящейся в недрах. Подобные же наблюдения делались и в каменноугольных месторождениях. Важно установить наличие в нефтяных месторождениях таких температур, которые достаточны для довольно глубокого превращения нефти, особенно учитывая то, что современная глубина залегания нефти могла быть значительно больше в то время, когда собственно нефтяные горизонты были более удалены от поверхности в силу тектони-

ческих причин или до последующего разрушения поверхностных слоев путем их размыва.

Давление газов в нефтяных месторождениях колеблется в широких пределах от нескольких атмосфер до 120 и больше.¹ Давление зависит от глубины нефтяного месторождения и в среднем соответствует гидростатическому, т. е. такому давлению, которое вызывается давлением столба воды на данной глубине (примерно 1 атм на 10 м столба воды; для соленой воды с большей плотностью примерно 9 м). Однако есть и такие буровые скважины, вскрывшие нефтяной горизонт, в которых это давление выше гидростатического, и в этих случаях есть основания говорить о повышении давления за счет образования газа или за счет сжатия газовых масс в недрах в силу тектонических причин. Давление, соответствующее гидростатическому, не может заставить нефть изливаться из скважины в виде фонтанов, и если все-таки фонтаны явление обычное, то объяснение этому усматривается в том, что в скважине, выбрасывающей нефть, имеются не только нефть, но и газы, вследствие чего вес столба этой газонефтяной смеси может оказаться ниже веса столба воды. Высокое давление газов в нефтяных месторождениях приводит к тому, что часть газа, особенно гомологи метана, переходят в раствор в нефть, из которой газы выделяются при снижении давления во время эксплуатации месторождения. Чем ниже давление, тем выше удельный вес газа, потому что в первую очередь из нефти выделяются газовые компоненты, обладающие наибольшей упругостью пара, т. е. сперва метан, затем этан, пропан и т. д. В конце эксплуатации из нефти выделяется газ, содержащий заметные количества жидких углеводородов, так называемый газовый бензин.

Таким образом, плотность попутного газа в значительной степени определяется давлением в залежи и повышается по мере эксплуатации. Взаимоотношение газа и нефти можно было бы установить только в том случае, если бы известно было количество газа в месторождении до разбуривания и состав его через определенные промежутки продолжительности жизни нефтяной скважины. Однако эту задачу практически решить невозможно. Можно лишь в самых общих чертах отметить, что величина газового фактора, т. е. количество куб. метров газа, приходящееся на одну тонну добытой нефти, колеблется для различных месторождений в очень широком диапазоне. Как правило, газовый фактор выше в месторождениях, заключающих сильно превращенную метанизированную нефть (Северный Кавказ, западная часть УССР и др.), тогда как в месторождениях, заключаю-

¹ Если принять, что одной атмосфере в среднем соответствует столб воды в 10 м, то на глубине, например в 4000 м, давление столба воды должно составлять около 400 атм. Подобные высокие давления действительно наблюдаются в современных глубоких скважинах.

щих мало превращенную нефтеную нефть, газовый фактор падает до низких величин. Обычно газовый фактор велик в начале эксплуатации и более или менее быстро снижается по мере извлечения нефти из залежи.

Во многих случаях газовый фактор не отвечает равновесию газ — жидкая нефть, что говорит о большой подвижности газовой фазы в земных недрах. На путях миграции газ обычно опережает нефть и склонен скапливаться в верхних частях изогнутых пластов, оттесняя нефть в краевые зоны природных ловушек.

Глава II

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

§ 4. Удельный вес

Удельный вес нефти зависит от нескольких причин: во-первых, от содержания легкокипящих фракций, обладающих низкими удельными весами, во-вторых, от содержания смолистых веществ с высокими удельными весами (около 1) и, в-третьих, от типа преобладающих в нефти углеводородов. В количественном отношении влияние легкокипящих компонентов значительнее, чем влияние смол, так как разница в удельных весах легкокипящих компонентов и средних фракций нефти выше, чем разница между плотностями смол и средних фракций. Третья причина — характер преобладающих в нефти углеводородов, имеет значение главным образом для сравнения более или менее широких нефтяных фракций с одинаковыми границами кипения.

Удельный вес нефти в среднем колеблется от 0,82 до 0,90, хотя известно много примеров, когда величина удельного веса поднимается почти до 1 или падает до 0,76. Последние случаи относятся к так называемым фильтрованным нефтям, или нефтям газоконденсатного происхождения; в таких нефтях отсутствуют высококипящие фракции, а сами нефти не могут рассматриваться как обладающие нормальными свойствами.

Величина удельного веса нефти и ее продуктов всегда определяется при 20° С и относится к воде при 4° С. Температурный коэффициент расширения нефти довольно значителен и обычно выше для нефтей низкого удельного веса. Поправка, необходимая для приведения удельного веса к стандартной температуре в 20° С, различна для разных фракций нефти. Она может достигать величины в 0,000897 для фракций с удельным весом около 0,70 и до 0,00063 для фракций с удельным весом около 0,90 на 1°. Для ароматических углеводородов эта поправка очень высока: для бензола 0,001067 на один градус и для толуола 0,000916. Если для какого-либо нефтяного продукта найден удельный вес при 14° С, равный 0,8244, то для вычисления удельного веса при 20° С надо вычесть из найденной величины ту, которая соответ-

ствует для этого удельного веса поправке на 1° , помноженной на разность температур в градусах. Поправка по табл. 1 составляет 0,000738, поэтому окончательный итог выражается:

$$0,8244 - 0,000738 (20 - 14) = 0,8200 \text{ г/мл.}$$

Таблица 1

Температурные поправки удельных весов нефтяных фракций на 1°C

Уд. вес	Поправка	Уд. вес	Поправка
0,700—0,710	0,000897	0,850—0,860	0,000699
0,710—0,720	0,000884	0,860—0,870	0,000686
0,720—0,730	0,000870	0,870—0,880	0,000673
0,730—0,740	0,000857	0,880—0,890	0,000660
0,740—0,750	0,000844	0,890—0,900	0,000647
0,750—0,760	0,000831	0,900—0,910	0,000633
0,760—0,770	0,000818	0,910—0,920	0,000620
0,770—0,780	0,000805	0,920—0,930	0,000607
0,780—0,790	0,000792	0,930—0,940	0,000594
0,790—0,800	0,000778	0,940—0,950	0,000581
0,800—0,810	0,000765	0,950—0,960	0,000567
0,810—0,820	0,000752	0,960—0,970	0,000554
0,820—0,830	0,000738	0,970—0,980	0,000541
0,830—0,840	0,000725	0,980—0,990	0,000528
0,840—0,850	0,000712	0,990—1,000	0,000515

✓ Для приведения удельного веса, определенного при температуре выше 20°C , поправка прибавляется.

✓ Данные приведенной таблицы имеют приблизительный характер и ими пользуются в технических целях. Для узких нефтяных фракций, состав которых неизвестен, удобнее пользоваться прямым определением, так как табличные данные не учитывают химическую природу исследуемой фракции, хотя хорошо известно, что поправка зависит от природы углеводородов.

Очень большое научное значение имеет удельный вес нефти из различных горизонтов одного и того же месторождения, т. е. отнесенный к различным глубинам. В этом отношении нефти можно разбить на три класса: 1) нефти, показывающие падение удельного веса с глубиной нефтяного горизонта; 2) нефти, показывающие повышение удельного веса с глубиной, и 3) нефти, в которых удельный вес то падает, то повышается, т. е. не показывает определенной тенденции к изменению. Давно было подмечено, что во многих случаях удельный вес падает с глубиной. Статистическая обработка по материалам 250 месторождений, проведенная А. А. Карцевым, показала, что к первому классу из 250 нефтей относится 175 (70%), ко второму всего 30, или 12%. Остальные относятся к третьему классу.

Таким образом, закономерность падения удельного веса с глубиной проявляется весьма отчетливо. Причина этого явления усматривалась, в случае нефтей первого класса, в испарении

нефтей, близких к поверхности, что должно было привести к увеличению удельного веса. Наоборот, повышение удельного веса с глубиной рассматривалось как результат насыщения верхних нефтяных горизонтов газами и парами легких углеводородов из нижних горизонтов. Обе эти гипотезы не в состоянии объяснить причину перемежающихся удельных весов, хотя таких нефтей третьего класса известно достаточно много. Высказанные гипотезы, возможно, и имеют частичное значение в отдельных случаях, но их трудно распространить на все нефтяные месторождения, так как ни испарение нефти, по существу дела явление вообще довольно сомнительное, ни обогащение ее легкими фракциями не могут иметь регионального характера, так как в лучшем случае зависят от местных геологических условий.

Весь вопрос получил совершенно иное освещение, когда на ряде примеров было установлено, что удельный вес древних нефтей почти всегда ниже, чем у нефтей молодого геологического возраста. В связи с тем, что древние нефти имеют преимущественно метановый тип, высказано было предположение, что на больших глубинах залегают нефть, в большей мере испытавшая метаморфизм под влиянием различных факторов вроде температуры, каталитических влияний вмещающих пород и фактора времени, т. е. продолжительности существования нефти, которое, естественно, должно быть выше в случае древних нефтей.

Такой чисто геологический подход к решению вопроса об удельном весе нефти едва ли соответствует действительности. Известно, например, что нефти Северного Кавказа относятся к метановому типу, хотя возраст их не выше третичного. С другой стороны, известны и такие случаи, когда нефть залегают в очень древних отложениях и тем не менее обладает высоким удельным весом. Наконец, случаи, когда удельный вес по мере углубления то повышается, то понижается, трудно объяснить одними геологическими причинами, и в частности, фактом продолжительности существования. Поэтому один геологический возраст сам по себе не может иметь решающего значения и имеет лишь статистический характер, так как понятно, что нефти, пролежавшие в недрах громадные промежутки времени, отделяющие наше время от древних геологических периодов, в большей мере могли испытать влияние и других факторов, кроме чисто геологических (в смысле возраста). Факторы превращения нефти могли иметь и случайный характер, но в течение громадных промежутков времени эта случайность неизбежно должна была превратиться в вероятность. В настоящее время уже известны и ближайшие причины падения удельного веса с глубиной: это, прежде всего, накопление легких фракций и появление в нефти возрастающих количеств метановых углеводородов.

Изменение удельного веса нефти в сторону его повышения в некоторых частных случаях можно объяснить осмолением нефти независимо от ее поверхностного испарения. Дело в том,

что в нефтяных водах, сопровождающих нефть, могут развиваться особые виды анаэробных микроорганизмов, частично питающихся углеводородами, которые при этом частично превращаются в смолистые вещества. Поэтому нефти, находящиеся в контакте с водами особого солевого состава, иногда показывают повышение удельного веса по глубине или по простиранию месторождения.

Такой механизм осмоления с некоторыми допущениями может быть приемлем для небольших залежей. Однако для крупных залежей, содержащих большие запасы нефти с ограниченной поверхностью водо-нефтяного контакта, трудно допустить бактериальную переработку всей массы углеводородов.

Сейчас все более становится ясным, что тяжелая нефть на поверхности раздела с водой предохраняет основную массу от воздействия окислительных факторов. Обычно зона тяжелых нефтей в краевых частях залежи имеет очень ограниченное протяжение, за пределами которой располагается нефть с меньшим удельным весом.

В тех случаях, когда углеводородный состав не испытывает серьезных изменений от краевых к центральным частям залежи, механизм утяжеления нефти может быть хорошо объяснен гравитационными причинами. Часть смолистых веществ, находящихся в субколлоидальном состоянии, склонна под действием сил тяготения опускаться вниз по падению нефтяного пласта к водо-нефтяному компоненту.

§ 5. Молекулярный вес

Молекулярный вес нефти не имеет значения в научно-исследовательских целях, потому что в высокой степени зависит от содержания смолистых веществ, обладающих большими молекулярными весами. Зато молекулярный вес имеет значение в случае изучения состава отдельных, лучше всего достаточно узких фракций, например через 50° . Величина молекулярного веса лежит в основе современных методов группового анализа нефтяных фракций. Кроме того, молекулярный вес имеет значение при переходе от иодных или бромных чисел к реальному содержанию ненасыщенных соединений в нефтепродуктах. Для последней цели чаще всего бывает достаточно располагать приближенным молекулярным весом.

~~В~~ В табл. 2 приведены эти значения для нефтяных фракций через 50° .

Для одноименных по температуре кипения фракций различных нефтей, обычно содержащих углеводороды всех классов, молекулярные веса различаются мало, зато прочие свойства могут изменяться очень сильно. Масляные фракции нефти отбираются не по температуре кипения, а по удельному весу или вязкости, и одинаковые в этом отношении фракции могут сильно различаться по молекулярному весу. Так например, машинное

Таблица 2

**Молекулярные веса нефтяных фракций
в зависимости от температур кипения**

Температурные пределы кипения, °С	Молекулярный вес
50—100	90
100—150	110
150—200	130
200—250	155
250—300	187
300—350	220
350—400	260
400—450	305
450—500	350
500—550	412
550—600	480

масло из кирмакинской нефти имеет молекулярный вес 300, а из парафинистой нефти Грозного 410 при одинаковой вязкости. Для цилиндрического масла из бинагадинской нефти молекулярный вес 360, из балахнинской 440 и т. п. Кроме того, следует иметь в виду, что классы углеводородов, составляющие фракцию нефти, сильно влияют на температуру кипения. Ароматические углеводороды при равных температурах кипения обладают меньшими молекулярными весами, чем, например, метановые или нафтенновые углеводороды, и наоборот: при равных молекулярных весах кипят при более высоких температурах. Так например, для одной из фракций майкопской нефти при температуре кипения 436—485° молекулярный вес нафтенновых углеводородов оказался равным 379, а для ароматических только 320; в грозненской парафиновой нефти для фракции 461—504° для нафтеннов 392, для ароматических углеводородов 362.

Величина молекулярного веса входит в различные формулы, позволяющие, например, связывать температуры плавления парафина с молекулярным весом или температуры кипения с молекулярным весом и т. д.

В практике научных исследований величины молекулярного веса масляных фракций приобрели в последнее время важное значение для выяснения структуры входящих в их состав углеводородов. Метод *M-d-n* для высококипящих фракций является единственным, более или менее надежным методом определения их структурного состава, т. е. для определения числа ароматических и полиметиленовых циклов и содержания метановых, полиметиленовых и ароматических углеродных атомов. Имея эти данные для узких фракций (50-градусных как максимум), можно составить представление и о структурной формуле углеводородов.

Метод $M-d-n$ основан на расчетах, в основу которых входят величины молекулярного веса (M), удельного веса (d) и показателя преломления (n_D^{20}). Две последние величины достаточно различны для углеводородов разных классов, и это позволяет рассчитывать групповой состав смеси из различных углеводородов. Однако метод дает возможность определить только число циклов ароматических и полиметиленовых, а также число атомов углерода в структурных частях молекул углеводородов. Вследствие этого можно только приближенно судить о количестве и характере метановых углеводородов, так как свободные метановые углеводороды и метановые радикалы в циклических группах этим методом не определяются.

Метанизация нефтей имеет одной из причин разукрупнение молекул циклических компонентов нефти. Так как при этом образуется большое количество мелких молекул, средний молекулярный вес дистиллятной части нефти падает. Зная выход фракций из нефти и их молекулярный вес, можно подсчитать, что для сильно метанизированных нефтей каждая крупная молекула распадается на 4—5 частей, а в случае мало превращенных на 2—3 части. Эта разница оказалась бы гораздо больше, если бы можно было учесть газ, сопровождающий нефть и характерный главным образом для превращенных нефтей.

§ 6. Оптические свойства

Давно было замечено, что поляризованный луч света, проходя через слой светлых фракций, отклоняется вправо или влево на некоторую величину. Изучение оптического вращения на различных веществах показало, что существенным условием его является наличие ассиметрического атома углерода. Все синтетические вещества, имеющие в своей молекуле ассиметрический атом углерода, не показывают никакого вращения, потому что при синтезе имеется одинаковая вероятность образования и правой, и левой формы. Подобная рацемическая смесь может быть разделена на оптические изомеры только через солеобразные и другие подобные вещества, образованные, например, заведомо вращающей кислотой или основанием. Для этого, очевидно, необходимо перевести исследуемое вещество в состояние, способное реагировать с кислотой или основанием. В приложении к нефтям подобные методы еще недостаточно разработаны, и поэтому обыкновенно измеряется вращение, независимо от того, является ли оно результатом преобладания одного из оптических изомеров или следствием наличия только одного изомера.

Оптическая активность возрастает с увеличением температуры кипения фракции, т. е. с молекулярным весом, но в легких фракциях нефти оптическая активность настолько слаба, что получаемые данные лежат в пределах погрешности поляриметра. Обшир-

ное исследование всего этого вопроса было проведено в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте, где было показано, что максимальных значений вращение достигает в случае наиболее высококипящих фракций, а именно перегоняющихся при 6—8 мм рт. ст. при температурах порядка 300—320°, что соответствует приблизительно температурам порядка 500—550° при обыкновенном давлении. Получаемые величины вращения в стандартных условиях лежат в пределах от 1,7 до 2,8°.

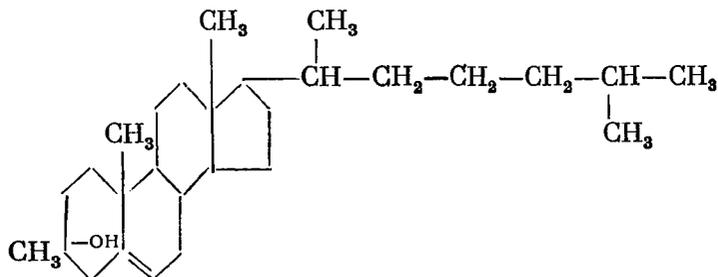
Неоднократно предпринимались попытки изолировать оптически вращающие компоненты нефти или один из таких компонентов, или определить, к какому классу углеводородов следует отнести оптически активные вещества. Полное удаление ароматических углеводородов не только не понижает оптическую активность, но даже относительно усиливает ее за счет концентрации активных веществ в остатке от обработки серной кислотой. Точно также удаление парафина не понижает угла вращения поляризованного луча, откуда выводится, что носителями оптической активности являются полинафтенновые углеводороды. Этот вывод грозненских химиков был позднее подтвержден и другими исследователями.

При помощи хроматографии удалось выделить фракции нефти, в которых вращение оказалось повышенным до 28°, и показать, что оптически активное вещество имеет сложную полиметиленовую структуру, содержащую от трех до пяти колец в молекуле. Раньше оптически активному компоненту приписывалось строение стероидов, обладающих характерным ультрафиолетовым спектром, однако хроматографическое разделение фракций показало, что вещества стероидной структуры концентрируются во фракциях, не обладающих оптической активностью. Ближайшая природа оптических компонентов и в настоящее время еще не установлена. По-видимому, в нефтях находятся оптически активные вещества, различающиеся деталями структуры, разбросанные по всем высшим фракциям нефти и имеющие, следовательно, различные молекулярные веса. Возможно, что все они имеют происхождение от одного и того же начального вещества, так как в сложных циклических молекулах содержится иногда несколько ассиметрических атомов углерода и частичное разрушение исходной структуры едва ли может перевести всю молекулу в неактивную форму.

Как уже было указано, большинство нефтей вращает плоскость поляризации вправо, однако существуют нефти из Борнео и Аргентины, вращающие влево. Более того, тщательное исследование показывает, что оптическое вращение меняет знак при переходе от фракции к фракции. Вследствие этого предполагается, что измеряемая величина вращения имеет алгебраический характер. В случае компенсации левого вращения правым, т. е. от неактивной формы, возможен ряд переходов к активным формам, когда преобладает один из оптических изомеров. Нефть содержит

много молекул, заключающих ассиметрические атомы углерода даже в сравнительно легкокипящих фракциях, не отличающихся тем не менее оптической активностью. Поэтому некоторые авторы полагают, что рацемизация весьма сложных молекул не протекает так легко, как для мелких молекул, и оптическая активность могла сохраниться в высших нефтяных фракциях как свойство, унаследованное от исходного вещества нефти. Так как небиогенный синтез никогда не дает активных молекул, вращение плоскости поляризации охотно рассматривается как доказательство органического биогенного происхождения нефти.

Много раз указывалось, что веществом, вызывающим оптическое вращение, мог быть холестерин или продукты его превращения. Сам холестерин имеет структурную формулу:



и обладает левым вращением (α) -36° , тогда как продукты его распада обладают правым вращением, причем интенсивность этого вращения в продуктах распада близка к наблюдаемым в нефти. Обстоятельные работы Штейнкопфа, а затем Саттарзаде и А. В. Фроста показали, что при нагревании холестерина с алюмосиликатом прежде всего отщепляется вода и образуются различные углеводородные фракции, имеющие заметное правое вращение. Кроме того, образуется неперегоняющийся остаток, обладающий вращением в $+47,48^\circ$. Образовавшиеся при термокатализе углеводородные фракции содержали нонаны и, возможно, нафтеновые углеводороды. Вращение возрастало с увеличением температуры кипения фракции и достигало максимальной величины для фракции с молекулярным весом 380—420 и температурой кипения 200—250° при 4 мм давления. Это очень близко к американским данным, согласно которым нефтяная фракция молекулярного веса 390—400, с температурой кипения 214—226° при 1 мм давления обладает максимальным вращением. Возможность попадания в нефть продуктов распада холестерина, кипящих в более или менее широком интервале температур, не исключается.

Величина оптического вращения нефти имеет до некоторой степени статистический характер и определяется наличием, вероятно, далеко не одного какого-нибудь индивидуального углеводорода. Поэтому наблюдаемая величина вращения, хотя она

и не имеет абсолютного характера, может теоретически служить некоторым показателем тех процессов, каким подвергалась в природе нефть. В этом отношении имеются некоторые данные, которые позволяют разделить нефти на три класса, сообразно величине измеренного вращения для одноименных по температуре кипения фракций. Грозненские химики нашли, что нефти Досора и Маката обладают наименьшей оптической деятельностью. К числу средних по активности нефтей относятся нефти Майкопа, нефти бакинской группы, а также парафинистая и слабопарафинистая нефти Грозного. Наиболее активными являются бинагадинская, сахалинская, калужская и грозненская беспарафиновая, а также биби-эйбатская нефти. Пенсильванская нефть отличается очень малым вращением плоскости поляризации, зато калифорнийская нефть и некоторые нефти Мексики характеризуются высокими величинами вращения. Сопоставляя эти данные, можно сказать, что наиболее активными являются нефти малого превращения, нафтенового или ароматическо-нафтенового типа, тогда как процесс метанизации нефти сразу понижает активность. В этом смысле можно провести некоторую параллель между оптически активными углеводородными компонентами и гетерогенными соединениями, также не играющими существенной роли в превращенных нефтях.

Тенденция к снижению оптической активности $+ [\alpha]_D$ с увеличением геологического возраста хорошо видна из следующих данных (табл. 3).

Таблица 3

Снижение оптической активности с геологическим возрастом

Геологический период	Абсолютный возраст, млн. лет	Число отдельных анализов	$+ [\alpha]_D$
Третичный	30	86	$+0,63^\circ$
Меловой	90	18	$+0,28^\circ$
Юрский	140	20	$+0,20^\circ$
Пермский	240	3	$+0,19^\circ$
Каменноугольный	270	23	$+0,24^\circ$
Девонский	350	21	$+0,18^\circ$
Силурийский	430	14	$+0,12^\circ$

Оптическая активность органических соединений, с точки зрения статистической термодинамики, является маловероятным состоянием, и для ее поддержания необходим максимум свободной энергии и определенный минимум энтропии системы.

Если иметь в виду, что все процессы в земной коре приводят в конечном счете к увеличению энтропии, что снижение оптической активности нефти с увеличением возраста вполне закономерно, то это свидетельствует лишний раз о том, что нефти в при-

роде самопроизвольно изменяются в направлении упрощения своего состава и приближения к состоянию термодинамического равновесия. Последнее, как известно, характеризуется минимумом свободной энергии и максимумом энтропии.

Наибольшая оптическая активность свойственна только живому веществу. В неживой природе возникновение и сохранение ассиметрических соединений или систем с преобладанием одной из энантиоморфных форм термодинамически очень мало вероятно. Оптически активная система самопроизвольно стремится к состоянию термодинамического равновесия, характеризуемого или отсутствием вообще ассиметрических соединений, или равными концентрациями правого и левого изомера. Чем дальше во времени отстоит данная система от состояния живого вещества, тем статистически менее вероятно сохранение в ней ассиметрии. Приводимые выше данные наглядно иллюстрируют строгое выполнение второго закона термодинамики в природе.

В настоящее время господствует мнение, что оптически активные компоненты нефти являются скорее всего измененными производными от крупных молекул исходного вещества нефти, хотя еще и нет возможности охарактеризовать эти молекулы ближе. Существует, однако, и другое мнение, согласно которому оптическая активность является занесенным признаком, т. е. что нефть приобрела оптические компоненты на более поздних этапах своей истории. Указывалось, например, что нефть могла извлечь оптически активные вещества из осадочных пород во время миграции или что эти компоненты могли попасть в нефть благодаря микроорганизмам, живущим в нефтяных водах. Эти взгляды не раз высказывались сторонниками минерального происхождения нефти, но никогда не подвергались серьезной экспериментальной проверке и не выходят из рамок простых предположений.

Глава III

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

§ 7. Элементарный состав

Величины содержания углерода и водорода не имеют большого значения в химии нефти, так как даже присутствие высокомолекулярных соединений вызывает не слишком большую разницу в анализах нефтей различного типа. Однако полный элементарный анализ позволяет судить о содержании в нефти серы, кислорода и азота (в сумме), т. е. определяет содержание гетерогенных соединений. На одну весовую единицу кислорода, азота и серы в среднем приходится около 15—20 вес. единиц углеводородных радикалов, с которыми связаны эти гетерогенные элементы. Так как ошибки элементарного анализа вследствие неполного сгорания приводят к преувеличенному содержанию гетерогенных элементов, всегда следует предпочитать прямое определение этих элементов, и старые анализы некоторых нефтей не всегда заслуживают доверия.

Основная масса кислорода содержится в смолистых веществах нефти, а не в нафтеновых кислотах или фенолах, содержание которых всегда очень мало. Нефти, содержащие 1% кислорода и, например, 2% серы, связанной с углеводородными радикалами, примерно на 30—40% не являются углеводородной смесью. Такие нефти относятся к типу смолистых, например нефти Мексики, частично Калифорнии, некоторые нефти в Волго-Уральской области. Содержание кислорода в нефтях редко превосходит 1—2%, азота не выше 0,2%, но содержание серы иногда достигает нескольких процентов.

Содержание углерода колеблется от 83 до 87%, водорода от 12 до 14%. Переход от анализа к эмпирической формуле нефти невозможен, так как использование величин средних молекулярных весов при громадном разнообразии входящих в нефть углеводородов с самыми различными молекулярными весами приводит к ошибкам. В случае более или менее узких нефтяных фракций элементарный анализ позволяет определить их групповой состав.

В общем случае большую часть гетероатомов следует рассматривать как реликтовые. Закономерное снижение содержания кислорода, серы и азота в нефти по мере увеличения геохимического возраста говорит о том, что в недрах земной оболочки нефть, в общем, теряет гетероэлементы, а не приобретает их. Отщепление гетероэлементов происходит в виде простейших соединений — углекислоты, воды, сероводорода, аммиака, элементарных серы и азота. Все эти соединения отличаются минимальным запасом свободной энергии, т. е. являются энергетически «отходами» направленного преобразования нефти в природе, приводящего исходную систему к минимально возможному уровню свободной энергии.

§ 8. Групповой состав

Групповой состав нефти позволяет решить вопрос о типе нефти по преобладанию тех или иных углеводородных рядов. В настоящее время имеются надежные методы исследования преимущественно легких фракций нефти. Однако эти данные еще недостаточны для характеристики нефти в целом, во-первых, потому, что большинство нефтей содержит мало легких фракций, и, во-вторых, потому, что групповой состав может меняться от фракции к фракции. К сожалению, до сих пор значительная часть нефти совершенно не исследована по отсутствию надежных методов анализа.

Согласно расчетам 18% бензина из одной американской нефти состоит из трех углеводородов, 36% из 7, 54% из 16, 80% из 73. Так как в пределах кипения бензина теоретически могло бы присутствовать гораздо больше различных углеводородов, ясно, что основную массу бензина составляют лишь немногие простейшие представители. В нефти найдены все изомеры гексана, 7 из 9 возможных изомеров гептана и т. д. Эти цифры показывают, что более или менее известен состав только бензиновых фракций, и в литературе можно встретить указания, что индивидуальный состав некоторых бензинов известен на 80%.

Что касается группового состава, здесь наши сведения значительно шире. Можно сказать, с учетом содержания в нефти различных фракций, что 10% нефти отождествляются с теми или иными индивидуальными углеводородами, еще 10% можно надежно отнести к тому или иному углеводородному классу, хотя в этом случае индивидуальный состав известен гораздо хуже. 50—60% всей нефти можно приблизительно отнести к определенным классам углеводородов, и, наконец, последние 20% совершенно не расшифрованы в отношении группового состава, хотя известно, что сюда входит большое количество различных циклических соединений, в том числе и гетерогенных. Таким образом,

групповой состав нефти можно определить с большей или меньшей точностью.

По мере усовершенствования методики анализа сведения о составе нефти непрерывно уточняются и вносятся значительные поправки в прежние представления. Так например, оказалось, что изометановые углеводороды распространены в нефтях гораздо больше, чем это предполагалось раньше, точно также значительно выросла роль так называемых гибридных углеводородов. Ранее они относились к классу ароматических, теперь же известно, что в высших фракциях нефти, частично и в средних фракциях, содержатся такие полициклические углеводороды, в которых одно или два цикла прогидрированы, т. е. они относятся к классу полиметиленовых углеводородов. Роль настоящих ароматических углеводородов, содержащих боковые метановые цепи, наоборот снижается. Гибридные нафтеново-ароматические углеводороды очень широко представлены во всех нефтях, особенно мало превращенных. Стало известным также, что значительная часть азотистых, сернистых и кислородных соединений в нефтяных дистиллятах имеет вторичное происхождение и образуется во время перегонки нефти из каких-то высокомолекулярных гетерогенных соединений. В связи с этим трудно рассчитывать и на первичный характер тех остатков от перегонки нефти, которые не перегоняются без явного разложения.

Многие опубликованные групповые анализы нефтей, полученные на основе изучения фракций, в настоящее время можно считать не вполне точными, во всяком случае это относится к фракциям, кипящим выше 300° и часто составляющим основную массу нефти. Усовершенствование методов тонкой ректификации с применением третьих компонентов для образования азеотропных смесей сделало возможным получение данных об индивидуальном составе фракций, кипящих до 200° ; что же касается более высококипящих фракций, то здесь встречаются пока непреодолимые трудности. Разность между самым высоко- и низкокипящим изомером гептана составляет 20° , и так как всех изомеров гептана 9, можно сказать, что разность температур кипения для этих углеводородов составляет в среднем около 2° , и это еще делает возможным их фракционирование. Но в случае, например, додекана, эта разность составляет около 56° , что при теоретическом числе изомеров в 355 не позволяет рассчитывать на разность температур кипения отдельных изомеров более чем на $0,01^{\circ}$, и подобные смеси разделить никакой фракционировкой невозможно. Для высших фракций нефти пока возможно определить только количество углеродных атомов метановой, нафтеновой и ароматической природы, но при этом не имеется данных судить о том, входят ли, например, «метановые» углеродные атомы в метановый углеводород или в метановые боковые цепи. Подобный подсчет на основе молекулярного веса и элементарного анализа возможен лишь с приблизительной точностью.

Современные исследования группового состава нефти построены на последовательном удалении отдельных классов углеводородов. Ароматические вполне надежно могут быть выделены методами хроматографии, после чего остается смесь наftenовых и метановых углеводородов. Нормальные метановые углеводороды более или менее точно определяются при помощи карбамидного метода, т. е. по образованию соединений включения. Оставшаяся смесь может содержать изометановые углеводороды и наftenовые разных классов (моно- и полициклические). Эту смесь можно разделить методом термодиффузии, но самая методика не вышла еще из рамок сложных и трудоемких специальных исследований. Исследование крайне затрудняется тем, что нам совершенно неизвестны типы полиметиленовых углеводородов и характеристики индивидуальных соединений этого класса, что лишает возможности воспользоваться методами графического анализа, а также в значительной степени и спектрографического.

В настоящее время в нефти обнаружено много углеводородов различных классов, и сопоставление этих углеводородов в виде суммы представителей одного и того же гомологического ряда показало, что в природе имеется очень большое количество разных нефтей, однако в каждой нефти можно с полным основанием ожидать такие же углеводороды, какие встречены были в совершенно другой нефти, хотя с количественной стороны могут встретиться весьма разнообразные случаи. Так как исходное органическое вещество нефти практически никаких углеводородов не содержит, приходится считать, что превращение этого исходного вещества во всех случаях протекало по одному и тому же химическому плану, и количественные расхождения следует относить к различной интенсивности этого превращения. Однако нет возможности рассматривать разнообразные типы нефтей только как результат установившегося термодинамического равновесия, потому что в истории нефти всегда могли встретиться обстоятельства, смещающие это равновесие. Кроме того, в процессе формирования нефти углеводороды могли возникать различными путями, а не только в результате взаимных равновесных превращений. Все это ограничивает возможности количественного термодинамического анализа условий нефтеобразования.

Первоисточником углеводородов являются гетерогенные соединения исходного органического вещества, содержащие в своем составе кислород, азот, серу и имеющие самое различное строение. Очевидно, что каждое из них могло дать начало одному и тому же углеводороду, например гексану. Однако величина константы равновесия и, следовательно, результативность всех этих реакций в отношении образования этого углеводорода была бы различной, и в каждый момент времени в систему поступало бы различное количество его. Если иметь в виду, что дальнейшие превращения гексана зависят от его концентрации в смеси, то можно представить себе сложность и трудности термодинамиче-

ского расчета равновесных соотношений этого углеводорода с продуктами его превращений.

Тем не менее невозможность точных количественных расчетов вовсе не препятствует прогнозам направленности превращения, по крайней мере с качественной стороны. Очевидно, что выбранный для примера гексан уже не войдет в состав сложной молекулы, а будет превращаться обязательно в направлении образования углеводородов с меньшими запасами свободной энергии, например в 2-метилпентан.

Величины свободной энергии соединений в химии нефти следует рассматривать не как равновесные, а как вероятностные характеристики. Чем ниже величина свободной энергии, тем больше вероятность наличия данного соединения в составе нефти и наоборот.

При составлении материального баланса групповых компонентов нефти обычно имеются в виду три основных класса углеводородов: метановые, или алканы, нафтеновые, или полиметиленовые (цикланы), и ароматические, или арены.

В группу метановых углеводородов входят как нормальные, так и изоуглеводороды, в группу нафтеновых — все полиметиленовые, как моно-, так и полициклические, с пяти- и шестичленными кольцами и их комбинациями. В группу ароматических входят все углеводороды, содержащие по крайней мере хоть одно бензольное кольцо. Это моноциклические ароматические углеводороды и углеводороды, содержащие два или большее число колец ароматической природы, как связанные через один углеродный атом, так и через два, т. е. конденсированные. В эту группу входят, следовательно, не только гомологи бензола, нафталина и других, но также углеводороды, замещенные нафтеновыми радикалами, связанными также через один или два углеродных атома в диорто-положении (например тетралин или тетрагидрофенантрен и т. д.). Углеводороды последнего класса получили наименование гибридных, так как в них роль ароматического и полиметиленового кольца приблизительно одинакова, а в некоторых случаях на долю собственно ароматических углеродных атомов приходится 30 или даже меньшее число процентов от общего содержания углеродных атомов. Хотя удельное значение ароматического кольца в подобных гибридных углеводородах может быть и низким, тем не менее эти углеводороды относятся к числу ароматических главным образом по химическим признакам, например растворимости в серной кислоте, образованию формолитов с формалином и серной кислотой, характерными реакциями окисления и т. п. Гибридные углеводороды сконцентрированы главным образом в высших фракциях нефти, начиная с керосина.

Примерное содержание углеводородов различных классов в одной нефти показано в табл. 4, где дается сумма углеводородных классов в дистиллятной части нефти до 550° С. Здесь же

показано распределение отдельных классов углеводородов по фракциям нефти, причем приводятся данные по процентному составу каждой фракции и абсолютное содержание на нефть, т. е. с учетом выхода этих фракций. Три последних колонны цифр справа дают в сумме меньше 100%, так как кроме дистиллятной части при перегонке получается еще остаток, кипящий выше 550°, который обычно относится к смолистым веществам.

Таблица 4

Результаты анализа фракций одной нефти

Фракции, °С	Выход на нефть, вес. %	Групповой углеводородный состав, вес. %					
		на фракцию			на нефть		
		Метано- вые	Нафте- новые	Арома- тические	Метано- вые	Нафте- новые	Аромати- ческие
До 60	0,5	100	—	—	—	—	—
60—95	1,5	24	76	—	0,4	1,1	—
95—122	4,5	31	81	1	0,8	3,6	0,4
122—150	5,5	30	51	6	2,4	2,8	0,3
150—200	7,9	17	66	17	1,4	5,2	1,3
200—250	10,1	16	66	18	1,6	6,7	1,8
250—300	10,6	14	70	16	1,9	7,1	1,6
300—350	9,5	11	70	16	1,4	6,6	1,5
350—400	9,0	11	74	15	1,0	6,6	1,3
400—450	7,4	10	78	12	0,7	5,8	0,9
450—500	8,0	10	81	9	0,8	6,5	0,7
500—550	8,0	12	78	10	1,0	6,2	0,8
Остаток >550°	18,0						
Сумма					13,9	58,2	10,6

Данные о групповом составе нефтей имеют не только техническое значение, но представляют большой интерес и с химической точки зрения. Преобладание одного какого-либо группового компонента отражается на более детальных свойствах нефтей, что позволяет во многих случаях отметить ряд любопытных закономерностей. Например, преобладание метановых углеводородов всегда связано с преимущественным содержанием нормальных изомеров метановых гомологов. Наоборот, преобладание нафтеновых углеводородов очень часто связано с содержанием небольшого количества метановых углеводородов преимущественно изо строения. Можно также отметить, что в нефтях, богатых нормальными метановыми углеводородами, содержится го-

раздо больше ароматических углеводородов, чем в нефтях других типов.

Тип нефти определяется преобладанием углеводородов того или иного класса. Средняя нефть содержит примерно одинаковые количества различных классов углеводородов, но чаще один из классов выделяется повышенным содержанием. Таким образом, можно выделить три главных класса и классы промежуточные, т. е. нефти

Метановые
Метаново-нафтеновые
Нафтеновые
Нафтеново-ароматические
Ароматические.

Наиболее распространенным типом нефти является тип метаново-нафтенный или нафтенно-метановый. В природе не существует типа метаново-ароматического, и хотя некоторые авторы склонны относить к этому типу заволжские нефти (Второе Баку), однако это не соответствует действительности. Дело в том, что эти нефти содержат много сернистых соединений, причисляемых при анализе к ароматическим углеводородам, что, конечно, повышает удельное значение последних. Уточненный анализ показывает, что в заволжских нефтях действительное содержание ароматических углеводородов гораздо ниже и что эти нефти в лучшем случае надо отнести к смешанному типу метаново-нафтенных нефтей.

Метановые углеводороды достигают максимальной концентрации только в легкокипящих фракциях нефти. С повышением температуры кипения фракции содержание метановых углеводородов резко падает для подавляющего числа нефтей. Наоборот, содержание ароматических почти всегда возрастает, и исключения в этом отношении характерны только для сильно метанизированных нефтей. Поэтому высокое содержание в нефти легких фракций при балансовом сравнении различных нефтей может перевести, например, нафтенные нефти в метановый тип. По той же причине удельно-тяжелые нефти, практически не содержащие легких фракций, могут иметь ароматический характер. Поэтому точное определение типа возможно только для нормальной нефти, содержащей все фракции, без заметного преобладания легких или тяжелых. Эти отношения показывают, почему в районах заведомого распространения, например нафтенных нефтей, иногда встречаются очень легкие нефти метанового типа. Среди, в общем, нафтенных нефтей Баку встречались светлые нефти Сураханов и Бинагадов с очевидным преобладанием метановых углеводородов. В подобных нефтях практически не содержалось фракций, кипящих выше 350° , и они имели особое происхождение, представляя собой дериваты обычных нафтенных нефтей, обра-

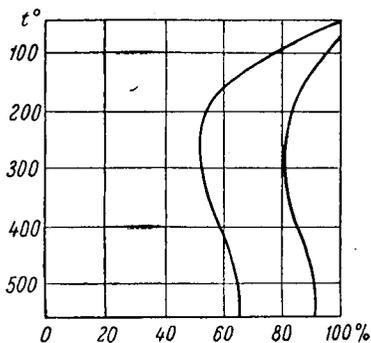


Рис. 1. Сильнопарафинистые нефти (Гора-Горская, Беной, Малгобек, Озек-Суат и др.).

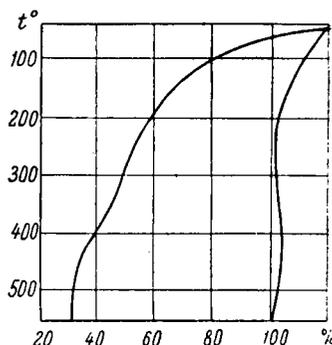


Рис. 2. Метановые нефти парафинистые (Грозный, парафинистая и слабопарафинистая, Ачи-Су и др.).

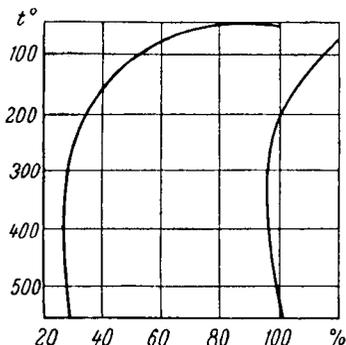


Рис. 3. Нафтенковые нефти (Биби-Эйбат, Балаханы, Сураханы и др.).

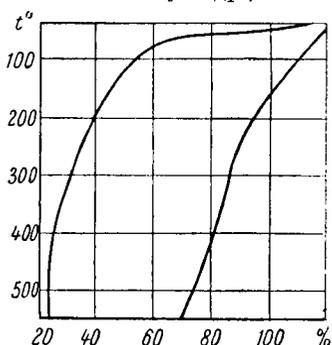


Рис. 4. Нафтенковые нефти (нефти Сахалина, Эхаби и др.).

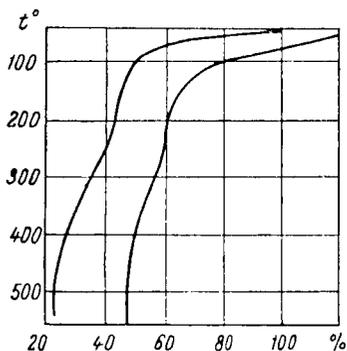


Рис. 5. Ароматическая нефть (Чусовские Горodки).

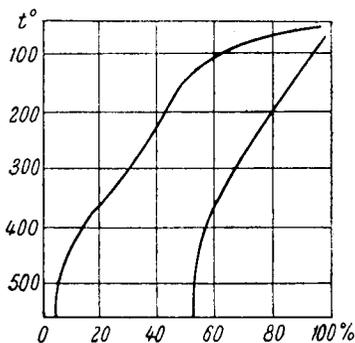


Рис. 6. Метаново-нафтенковые нефти Заволжья (Гуймазы, Бугуруслан, Северокамск и др.).

Рис. 1 — 6. Диаграммы группового состава нефтей.

По горизонтали: содержание, %; по вертикали: температуры кипения фракций.

Таблица 6

Генетическая классификация нефтей

Свойства нефтей	Классы нефтей						
	1а	1б	2а	2б	3а	3б	4
Тип нефти	А (Н)	АН	НА	Н	НМ	МН	М (Н)
Уд. вес при 20°С	0,93—0,95	0,91—0,93	0,89—0,91	0,87—0,89	0,85—0,87	0,83—0,85	0,80—0,83
Вязкость при 50°С	3—10	2—5	2—3	4—2	4—2	1—2	1—1,5
Ацидные смолы	35—60	30—45	20—35	15—30	10—20	5—10	4—5
Отношение С/Н	7,3—7,5	7,0—7,3	6,9—7,1	6,6—7,0	6,5—7,0	6,3—6,5	6,2—6,4
Групповой углеводородный состав:							
метановые	0—5	5—10	5—15	10—20	20—30	30—40	40—55
нафтеновые	45—55	50—60	50—60	50—60	50—60	45—50	35—45
ароматические	50—55	35—45	30—40	20—30	15—25	10—15	5—10
Гетерогенные соединения:							
кислоты	2—3	2—3	4—2	0,5—1	до 0,5	До 0,2	До 0,1
основания, фенолы	Есть	Есть	Мало	Следы	Следы	Нет	Нет
Бензин до 200°:							
выход на нефть	До 5	5—15	10—20	15—25	25—30	25—35	30—45
Групповой состав бензина	Изометановые	Нафтеновые, изо-метановые	То же	То же	Нафтеновые	Нафтено-метановые ароматические	Метаново-нафтеновые ароматические
Керосиновая фракция:							
выход	До 10	10—15	15—20	15—25	15—20	12—15	До 12
уд. вес при 20°С	0,88—0,89	0,86—0,88	0,85—0,86	0,83—0,85	0,82—0,84	0,80—0,82	0,79—0,80
Масляные фракции:							
цикличность	4—5	3—4	3—4	2—3	2—3	2—3	2—3

зовавшиеся в результате газоконденсатных или фильтрационных явлений.

Знание группового состава фракций нефтей позволяет наметить главные типы нефтей и выразить их тип соответствующими диаграммами, изображенными на рис. 1—6.

На этих диаграммах нанесен средний состав нефтей какого-либо типа, причем левый участок площади диаграммы соответствует содержанию метановых углеводородов, средний — нафтеновых и правый — ароматических.

Принцип, который должен быть положен в основу классификации нефтей, должен учитывать их характерные особенности, позволяющие проводить между ними различие. С химической точки зрения, наиболее обоснованным является разделение типов нефти по классам углеводородов. Этот принцип может, однако, связать отдельные свойства нефти в одну систему. Если устанавливать классификацию нефтей не только по групповому составу, но и вносить в этот состав динамику изменения, то оказывается возможным дать общую классификацию, предусматривающую ряд особенностей, которые иным способом не могут быть установлены.

Исходное вещество нефти необратимо в направлении от гетерогенных соединений частично к метановым и нафтеновым, и преимущественно к гибридным углеводородам нафтеново-ароматического типа. Если последние изменяются в направлении к нафтеновым и, наконец, к метановым углеводородам, то с этим процессом необходимым образом будет связано исчезновение гетерогенных соединений, накопление легких фракций нефти, метанизация их, падение удельного веса нефти в целом и т. д. Поэтому классификация нефтей, построенная на идее спонтанного превращения, охватывает все свойства нефти в ряде переходящих признаков. В соответствии с этим можно выделить несколько классов

Таблица 6

Содержание основных углеводородных классов в нефтях различного геологического возраста, вес. %

Возраст	Метановые		Нафтеновые		Ароматические	
		Среднее		Среднее		Среднее
Кайнозой	0—53	26	30—80	52	10—35	22
Мезозой	11—76	37	12—78	50	7—26	13
Палеозой	33—93	—	1—45	—	3—37	—
а	—	44	—	28	—	28
б	—	56	—	28	—	16

Примечание. а — высокосернистые нефти, для которых состав определен обычными способами; б — малосернистые и те высокосернистые, для которых состав рассчитан на чисто углеводородную часть.

нефтей с учетом их характерных особенностей. Можно выделить, например, три или даже четыре класса, подразделяя, в порядке детализации, основные классы на подклассы, согласно данным табл. 5.

Конечно, всегда возможны некоторые отклонения от приведенных в классификации цифр, потому что в истории нефти могли происходить некоторые необратимые процессы, под влиянием случайных причин.

А. А. Карцев, учитывая групповой состав нефтей в зависимости от возраста, составил интересную таблицу среднего содержания групповых компонентов нефти на основе анализов 65 нефтей (табл. 6).

МЕТАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 9. Общее содержание

Все нефти содержат большее или меньшее количество метановых углеводородов, в некоторых нефтях содержание их достигает 50—60% и больше, в других — падает до нескольких процентов. Это и дает основание говорить о типе метановых нефтей, характеризующихся и другими признаками, важными для этого типа, например, постоянным высоким содержанием парафина в таких нефтях, большими выходами бензина и т. п. Ранее отмеченное падение удельного веса с глубиной залегания нефтяного месторождения, а также с увеличением геологического возраста говорит о накоплении метановых углеводородов в тех нефтях, которые уже прошли значительный путь метаморфизма. Об этом же говорит и величина газового фактора, достигающего больших значений в случае метановых нефтей.

Во всех типах нефтей наблюдается одна и та же закономерность: содержание метановых углеводородов всегда падает с увеличением температуры кипения фракции нефти или, что одно и то же, с увеличением молекулярного веса фракции. Для неметановых нефтей часто наблюдается даже выклинивание метановых углеводородов в области высших фракций нефти, но и для метановых нефтей это уменьшение содержания также имеет место, как это видно из табл. 7, где сопоставлены фракции 200—300° и 350—500°.

В этой таблице № 1—3 соответствуют типичным метановым нефтям, 6 и 7 — нефтям нафтенного типа и 4 и 5 — метаново-нафтенным нефтям.

В табл. 8 приведены данные о содержании метановых углеводородов в некоторых советских нефтях по всем фракциям. В скобках показано содержание этих углеводородов на всю нефть.

В некоторых случаях, когда нефть содержит много твердых парафинов, содержание метановых углеводородов возрастает в высших фракциях (например нефть из Косчагыла).

Таблица 7

**Групповой состав газойлей и масляных фракций нефтей
различных типов**

Нефть, местонахождение	Границы кипения, °С	Содержание углеводородов, вес. %		
		Метановые	Нафтен- вые	Аромати- ческие
1. Мичиган	200—300	48	40	12
	350—500	25	45	30
2. Пенсильвания	200—300	40	47	13
	350—500	30	50	20
3. Оклахома-Сити	200—300	30	50	20
	350—500	20	50	30
4. Восточный Техас	200—300	25	55	15
	350—500	20	55	25
5. Копроз, Техас	200—300	22	47	21
6. Мирандо, Голф	350—500	0	55	45
	200—300	0	65	35
7. Калифорния	200—300	0	60	40
	350—500	0	60	40

Таблица 8

**Содержание метановых углеводородов в некоторых
советских нефтях, вес. %**

Фракции, °С	Балаханы	Грозный, беспарафи- нистая	Грозный, парафи- нистая	Косчагыл
60—95	44 (0,7)	56 (1,9)	62 (1,7)	34 (0,8)
95—122	31 (0,9)	43 (1,7)	57 (1,9)	27 (1,2)
122—150	28 (0,8)	42 (2,2)	61 (2,7)	30 (1,4)
150—200	13 (0,6)	24 (2,1)	57 (4,9)	25 (1,7)
200—250	11 (1,1)	11 (0,7)	46 (4,0)	25 (2,7)
250—300	3 (0,2)	8 (0,6)	29 (4,3)	32 (3,2)
300—350	0	0	32 (2,6)	16 (0,2)
350—400	0	0	24 (1,7)	7 (0,3)
400—450	0	0	18 (1,2)	8 (0,7)
450—500	0	0	17 (1,1)	14 (1,0)
500—550	0	0	15 (1,2)	22 (2,4)
Сумма на дистиллят	4,3	9,2	27,3	15,6

Максимальные количества метановых углеводородов приходятся на средние фракции около 200—300°, что примерно соответствует углеводородам $C_{13}H_{28}$ — $C_{16}H_{34}$.

Метановые углеводороды представлены в нефти как нормальными, так и изоуглеводородами, причем относительное содержание обеих форм явно зависит от типа нефти. Эта закономерность,

установленная для бензиновых фракций, частично может быть распространена и на более высокие, масляные фракции, хотя в них парафиновые углеводороды и не играют большой роли. Исследования показывают, что депарафинированное масло содержит настолько малые количества изоуглеводородов, что ими можно пренебречь. С другой стороны, не может быть сомнения в том, что каждый выделенный из нефти твердый парафин содержит примесь изометановых углеводородов, хотя роль их и незначительна.

Структурно-групповой анализ показывает, что смазочные масла из нефти содержат метановые и изометановые углеводороды почти исключительно в виде боковых цепей, связанных с теми или иными циклическими углеводородами.

На высшие фракции нефти распространяется общее правило, согласно которому изоуглеводороды представлены лишь слабо-разветвленными формами, наименее способными к превращениям.

§ 10. Физические свойства метановых углеводородов

В нефти найдены все пять изомеров гексана, из девяти теоретически возможных гептанов найдено 7, далее найдены из 18 возможных изомеров октана 16, однако надо отметить, что по количественному содержанию изомеры сильно разветвленного характера не играют заметной роли. Так например, в нефти Понка (США) найдены 16 разных октанов и количества их распределились следующим образом, %:

<i>n</i> -Октан	49,4
2-Метилгептан	23,4
3-Метилгептан	7,7
4-Метилгептан	5,2
3,4-Диметилгексан	3,3
3-Этилгексан	2,3
2,3-Диметилгексан	1,8
2-Метил-3-этилпентан	1,5
2,4-Диметилгексан	1,5
2,5-Диметилгексан	1,5
3-Метил-3-этилпентан	0,5
3,3-Диметилгексан	0,7
2,2-Диметилгексан	0,2
2,3,3-Триметилпентан	0,4
2,3,4-Триметилпентан	0,3
2,2,3-Триметилпентан	0,3

Таким образом, на нормальный октан и три простейших его изомера приходится свыше 85% всех изомеров. Точно также на нормальный гексан и простейшие изомеры приходится 97% и т. п.

Число изомеров метановых углеводородов не раз подсчитывалось теоретически, оно быстро растет с увеличением числа углеродных атомов в молекуле (примерно вдвое).

В табл. 9 приведены некоторые данные по этому вопросу.

Число теоретически возможных изомеров метановых углеводородов

Атомы С	Кол-во изомеров	Атомы С	Кол-во изомеров	Атомы С	Кол-во изомеров
1	1	7	9	13	802
2	1	8	18	14	1 858
3	1	9	35	15	4 347
4	2	10	75	16	10 359
5	3	11	159	17	24 984
6	5	12	355	18	60 523
				C_{40}	62 491 178 805 831

Метановые углеводороды нормального строения от C_{17} до C_{34} могут существовать в нескольких кристаллических формах. Устойчивой формой при температурах, не далеких от плавления углеводорода, является гексагональная. Незадолго до температуры плавления ($2-15^\circ$) происходит перекристаллизация, и кристаллы приобретают орторомбический и может быть моноклинный характер. Этот переход имеет небольшой тепловой эффект (20 кал на грамм). При перекристаллизации метановых углеводородов при низких температурах появляются орторомбические кристаллы.

Между температурой плавления метанового углеводорода и его молекулярным весом существует зависимость, которую можно выразить различными формулами. При этом имеются в виду только нормальные метановые углеводороды. Одна из таких формул, предложенная Паттерсоном и Кийсом, имеет вид:

$$T_{\text{плавл}} = 137,8 - \frac{2513}{5,141 + c - \varphi},$$

в которой c есть число атомов углерода и φ величина, равная нулю для углеводородов с четным числом атомов и единице для нечетных углеводородов. Величина $137,8^\circ$ соответствует температуре плавления нормального углеводорода с бесконечным числом атомов углерода. По этой формуле расхождения с действительными величинами составляют $1-2^\circ$. Другая формула Итессама и Сойера также связывает температуру плавления с молекулярным весом:

$$273 + T_{\text{плавл}} = 415 \frac{M}{M + 95}.$$

Температуры плавления метановых углеводородов зависят не только от молекулярного веса, но также от степени изомерии,

положения заменяющего радикала в цепи и от длины этого радикала. Все эти отношения стали более или менее ясны после того, как были синтезированы многие изометановые углеводороды высокого молекулярного веса. Так например, различные изомеры гексакозана $C_{26}H_{54}$, содержащего один бутильный радикал в различных положениях, показали следующие температуры плавления, °C:

n-Гексакозан	57
5-Бутилдокозан	20,8
7-Бутилдокозан	3,2
9-Бутилдокозан	1,3
11-Бутилдокозан	0

Между удельным весом метанового углеводорода и его коэффициентом преломления (все при 20°) существует простая зависимость, выражаемая уравнением:

$$n_D^{20} = 0,52167 d + 1,03104$$

$$d_4^{20} = \frac{n_D^{20} - 1,03104}{0,52167}$$

Получаемые по этой формуле значения отличаются от действительных не более чем на 0,00004.

Известна и другая зависимость, показывающая, что разность между коэффициентом преломления и половиной удельного веса (все при 20°) представляет постоянную величину:

$$r = n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$$

Эта величина, так называемый параметр рефракции, или рефрактометрическая разность, почти не зависит от молекулярного веса. Для метановых углеводородов рефрактометрическая разность изменяется в зависимости от температуры кипения углеводородов (молекулярного веса) следующим образом:

$T_{\text{кип}}$	r	Мол. вес
от 40 до 70°	1,0446	80
70—100°	1,0451	95
100—150°	1,0461	110
150—200°	1,0468	130
200—250°	1,0475	155
250—300°	1,0479	187

Некоторые данные о физических свойствах метановых углеводородов, наиболее распространенных в нефтях, приведены в табл. 10.

Физические свойства углеводородов ряда метана

Строение углеводородов	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	d_4^{20}	n_D^{20}
C_1 Метан	-182,6	-161,6	0,424 (-161,6°)	
C_2 Этан	-172,0	-88,5	0,5462 (-88,5°)	
C_3 Пропан	-187,1	-42,2	0,5824 (-42,2°)	
C_4 Бутан Изобутан	-135 -145	-0,5 -12,2	0,5789 0,5593	
C_5 Пентан 2-Метилбутан 2,2-Диметилпропан	-129,7 -159,6 -16,63	36,08 27,95 9,45	0,6264 0,6199 0,613	1,3577 1,3579 1,3513
C_6 Гексан 2-Метилпентан 3-Метилпентан	-94,0 -153,7 -118	68,8 60,2 63,2	0,6594 0,6562 0,6641	1,3750 1,3715 1,3765
C_7 Гептан 2-Метилгексан 3-Метилгексан	-90,58 -118,2 -119,4	98,42 89,7 91,8	0,6837 0,6787 0,6900	1,3876 1,3877 1,3887
C_8 Октан 2-Метилгептан 3-Метилгептан	-56,8 -109,5 -120,8	125,6 117,2 119	0,7028 0,6978 0,7057	1,3976 1,3947 1,3983
C_9 Нонан 2-Метилоктан 3-Метилоктан	-53,69 -80,3 -108,0	150,7 143,2 144,2	0,7179 0,7121 0,7210	1,4056 1,4028 1,4065
C_{10} Декан 2-Метилнонан 3-Метилнонан	-29,7 -74,6 -84,8	174,0 166,8 167,8	0,7298 0,7280 0,7334	1,4120 1,4099 1,4125
C_{11} Ундекан	-25,6	195,8	0,7404	1,4190
C_{12} Додекан	-9,65	216,2	0,7493	1,4218

Строение углеводородов	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	d_4^{20}	n_D^{20}
C ₁₃ и выше:				
Тридекан C ₁₃ H ₂₈	-6,0	234	0,7568	
Тетрадекан C ₁₄ H ₃₀	+5,5	251	0,7636	
Пентадекан C ₁₅ H ₃₂	10,0	268	0,7688	1,4310
Гексадекан C ₁₆ H ₃₄	18,1	280,0	0,7749	1,4352
Гептадекан C ₁₇ H ₃₆	22,0	303	0,7767	1,4360
Октадекан C ₁₈ H ₃₈	28	308	0,7767 (28°)	1,436
Нонадекан C ₁₉ H ₄₀	32	171 (32°)	0,7924	1,4428
Эйкозан C ₂₀ H ₄₂	36,4	309,7	0,7777 (36°)	1,4434
Унэйкозан C ₂₁ H ₄₄	40,4	215 (15 мм)	0,7782 (40°)	
Докозан C ₂₂ H ₄₆	44,4	224 (15 мм)	0,7778 (44°)	
Трикозан C ₂₃ H ₄₈	47,7	320,7	0,7797 (47°)	1,4461
Тетракозан C ₂₄ H ₅₀	51,1	243 (15 мм)	0,7786	
Пентакозан C ₂₅ H ₅₂	53,3	259 (15 мм)	0,7790	
Гексакозан C ₂₆ H ₅₄	57	296 (40 мм)		
Гептакозан C ₂₇ H ₅₆	60	270 (15 мм)	0,7776 (60°)	
Октакозан C ₂₈ H ₅₈	61,6	318 (40 мм)	0,7792 (61°)	
Нонакозан C ₂₉ H ₆₀	64	286 (15 мм)	0,780 (64°)	
Триакоктан C ₃₀ H ₆₂	66	235 (1 мм)	0,780 (66°)	

§ 11. Химические свойства метановых углеводородов

Кроме общих химических свойств метановых углеводородов, рассматриваемых в органической химии и свидетельствующих о значительной инертности в отношении многих реагентов, следует отметить некоторые свойства, имеющие специфическое значение в аналитической химии метановых углеводородов или представляющих интерес для понимания процессов превращения при термokatализе или при термическом разложении.

Долгое время определение содержания метановых углеводородов носило косвенный характер: определялось содержание ароматических углеводородов, затем, после удаления последних, в метаново-нафтеновом остатке методом анилиновых точек находилось содержание метановых углеводородов по разности. Таким образом, на метановые углеводороды ложились все ошибки определения. Эти ошибки вообще довольно значительны, так как определение содержания нафтеновых углеводородов уточнено только в последнее время и то только для фракций, кипящих до 300—350°. Некоторое улучшение методики стало возможным с применением мочевины (карбамида).

Реакция между карбамидом и парафиновыми углеводородами основана на том, что за счет аминогруппы одной молекулы карбамида и кислорода карбонильной группы другой молекулы молекулы связываются в спираль, внутрь которой захватывается при кристаллизации цепочка парафинового углерода. Длина

спирали между отдельными витками составляет 3,7 ангстрема, а диаметр канала внутри спирали 4,9 ангстрема. Поперечное сечение неразветвленных парафиновых углеводородов порядка 3,8—4,2 ангстрема, и поэтому нормальные углеводороды хорошо укладываются в гексагональный канал спиральной формы карбамида. Все метановые углеводороды, имеющие прямую цепь не менее чем из 8 атомов углерода, способны в тех или иных условиях образовать соединения включения с карбамидом. Если взаимодействуют карбамид и изоуглеводород, имеющий цепь более 8 атомов, не несущую никаких радикалов, также возможно образование соединения с карбамидом. Поэтому слаборазветвленные изометановые углеводороды, особенно имеющие, например, метильную или другую группу у второго углеродного атома, также дают соединения включения. Тиокарбамид ведет себя аналогично, но так как канал гексагонального строения в тиокарбамиде имеет большой диаметр (7 ангстремов), в него могут включиться и изометановые молекулы с одним или двумя заместителями.

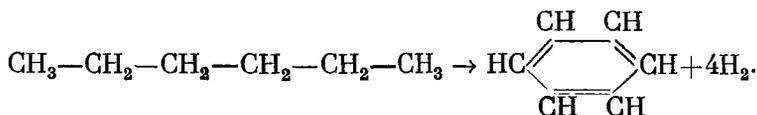
Таким образом, карбамид не обладает полной селективностью в смысле извлечения нормальных углеводородов, хотя резкое преобладание именно нормальных изомеров в большинстве парафинов нефтяного происхождения дает более или менее точное представление о содержании этих углеводородов в смеси. Обычно повторное взаимодействие исследуемой смеси с тиокарбамидом дает гораздо меньшее количество извлекаемых парафиновых углеводородов, что является косвенным доказательством отсутствия изомеров со значительным разветвлением. Условия наиболее полного связывания нормальных углеводородов с карбамидом вообще различны и зависят от числа углеродных атомов в молекуле. Обычно пользуются большим избытком карбамида, который можно легко регенерировать.

Метановые углеводороды в термическом отношении довольно устойчивы, в особенности низшие члены ряда. Высшие метановые углеводороды начинают разрушаться примерно при 600° с образованием также метановых углеводородов низшего молекулярного веса и олефинов. При этом преобладающим направлением распада оказывается такое, при котором меньший осколок относится к ряду метановых углеводородов, более крупный осколок — к ряду олефинов, согласно общему уравнению:



Дегидрогенизация метановых углеводородов при высоких температурах протекает таким образом, что водород отщепляется у первого и второго углеродного атома нормальных изомеров. Для изометановых углеводородов процесс протекает сложнее. И в том и в другом случае дегидрогенизация предшествует распаду, однако количественная дегидрогенизация только для первых членов ряда является преобладающей реакцией и то в особых

условиях (короткое время пребывания паров углеводорода в нагретой зоне). Изомеризация чисто термическим путем изучена еще плохо. Легче протекает изомеризация в контакте с некоторыми катализаторами (хлористый алюминий, окись хрома и др.). При термическом распаде нормальных метановых углеводородов образуются олефины нормального строения, главным образом 1-олефины, и тоже неразветвленные метановые молекулы меньшего молекулярного веса. Неоднократно наблюдалось образование ароматических углеводородов в небольших количествах, вероятно путем прямой циклизации, по Б. Л. Молдавскому. При температурах порядка 750° выход ароматических углеводородов заметно возрастает, может быть за счет конденсации дивинила с олефинами (см. при полиметиленовых углеводородах). Эта реакция протекает, по-видимому, не через промежуточное образование из олефинов полиметиленовых углеводородов с последующей дегидрогенизацией, потому что, во-первых, олефины дают небольшой выход ароматических углеводородов, и, во-вторых, потому, что полиметиленовые углеводороды при этой реакции не образуются вовсе. Схему ароматизации изображают уравнением:



Термокатализ метановых углеводородов с алюмосиликатами начинается уже при температурах порядка 250° и даже ниже в случае больших количеств катализатора. Первичным превращением является изомеризация при сохранении молекулярного веса в простейшие изомеры.

Так например, нормальный гептан образует преимущественно, но не исключительно 2-метилгексан. Углубление процесса приводит к образованию продуктов распада исходной молекулы, причем образуются практически только изоуглеводороды. Нормальный парафин, очищенный от изосоединений карбамидом, при 275° и при отношении углеводорода к катализатору 1 : 3, образует до 15% бензина, состоящего только из изометановых углеводородов и некоторого количества ароматических. Количество последних растет с температурой кипения фракции, полученной после катализа продукта. Церезин ведет себя подобным же образом. При более высоких температурах получается сложная смесь нормальных и изометановых углеводородов вторичного происхождения (путем полимеризации образовавшихся олефинов и распада их в различных направлениях). Церезин, представляющий собой смесь главным образом изометановых углеводородов малой степени разветвления, остается без изменения, если условия термокатализа были недостаточны для полного распада. Таким образом, вопрос о возможности образования нормального пара-

фина из церезина путем отщепления изогрупп не подтверждается низкотемпературными условиями термokatализа. Важно отметить полное отсутствие полиметиленовых углеводородов при термokatализе с алюмосиликатами (и хлористым алюминием). Все эти наблюдения имеют значение при обсуждении вопроса о происхождении нормального парафина в нефти.

Термодинамический анализ процессов термokatалитического превращения парафинов показывает принципиальную невозможность получения нафтенов в этих условиях. Дело в том, что по мере повышения температуры возрастание свободной энергии

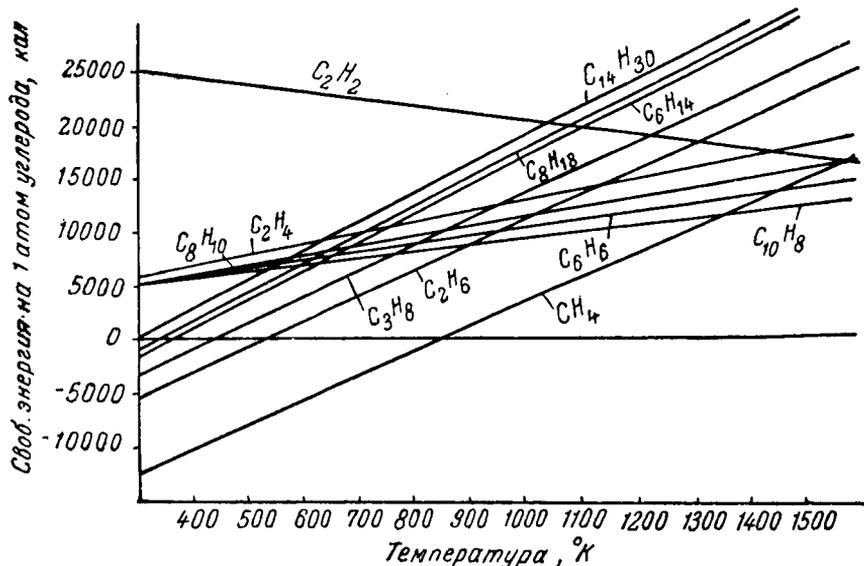


Рис. 7. Изменение свободных энергий углеводородов различных классов в зависимости от температуры.

для различных классов углеводородов идет различным темпом. Быстрее всего возрастает свободная энергия для метановых углеводородов — на каждые 100° повышения температуры свободная энергия увеличивается приблизительно на 2500 кал на каждый атом углерода. Такое же повышение температуры приводит для гексаметиленовых углеводородов к возрастанию свободной энергии на 2300 кал, для пентаметиленовых — на 2200 кал на 1 атом углерода. Еще меньше это увеличение для олефиновых и ароматических углеводородов. Для первых оно составляет 1000, а для вторых — всего 800 кал (рис. 7).

Такое поведение отдельных классов углеводородов приводит к тому, что по мере возрастания температуры различия в величинах свободной энергии сглаживаются, и, следовательно, соотношения устойчивости приобретают иной характер, нежели при

низких температурах. До температуры в 500°K метановые углеводороды являются наиболее устойчивыми. Начиная же с этой температуры уровень свободной энергии, например эйкозана $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, в расчете на один атом углерода становится равным соответствующей величине для бензола. Начиная с температуры в 500°K эйкозан уже не имеет преимуществ перед бензолом в термодинамическом отношении, и вероятность существования того и другого совершенно одинакова. Дальнейшее повышение температуры делает более вероятным существование бензола, нежели эйкозана. При температуре в 500°K и выше переход атомов углерода из состояния связей, характерного для эйкозана, в состояние, свойственное бензолу, не влечет за собой какого-либо изменения энергетического уровня, и, таким образом, возникает возможность равновесия между ними.

Отсутствие в продуктах превращения пента- и гексанафенов объясняется тем, что при температурах термokatализа ($400\text{—}500^{\circ}\text{K}$) уровень свободной энергии простейших циклометиленов, не говоря уже о более сложных гомологах, значительно выше, чем для метановых углеводородов, и переход от вторых к первым очень мало вероятен.

Превращение более высокомолекулярных углеводородов, чем эйкозан, в гомологи бензола и тем более — в алкилированные ароматические углеводороды конденсированной структуры, будет проходить при более низких температурах ввиду того, что величина свободной энергии с повышением молекулярного веса метанового углеводорода увеличивается, а для ароматических углеводородов падает. В связи с этим равновесие между ними наступает при значительно более низких температурах, чем для эйкозана и бензола.

В пределах температур от 300 и до 1700°K свободная энергия этилена всегда выше, чем для бензола в расчете на один атом углерода. Следовательно, в энергетическом смысле равновесие между ними в этих пределах температуры не достигается. Переход от метановых к ароматическим углеводородам не связан с обязательным прохождением стадии олефинов, а осуществляется непосредственно. Вероятно, в силу этого в продуктах реакции и не найдены олефиновые углеводороды.

Экспериментальные данные по термokatалитическим превращениям церезина говорят как будто бы о том, что при этом не происходит отщепления метильных радикалов и образования метановых углеводородов нормального строения. Очевидно, что такой вывод совершенно справедлив только для случая превращения чистого церезина. В самом деле, изомеризация разветвленных углеводородов в нормальные при относительно низких температурах термokatализа маловероятна. Для отщепления же метильных групп в системе должен находиться избыточный водород. Если не происходит образования и дальнейшего превращения ароматических углеводородов в силу недостижения энергетиче-

ского равновесия между изометановыми и ароматическими, то очевидно, что отщепления метильных групп ожидать не приходится. Если бы в системе находились одновременно сложные ароматические или гибридные углеводороды, то в наличии имелся бы источник избыточного водорода, и процесс отщепления метильных групп пошел бы своим чередом. В продуктах реакции констатировались бы те или иные количества метановых углеводородов нормального строения. Подтверждения этому можно видеть в опытах термокаталитического превращения тяжелых масляных фракций, когда наблюдается образование метана и в легких погонах имеются нормальные метановые углеводороды.

Что же касается возникновения метановых углеводородов строения при термокатализе парафина, то это явление легко объясняется изомеризацией в ходе реакции возникающих углеводородов нормального строения. Известно, что при равном числе углеродных атомов углеводороды нормального строения обладают большим запасом свободной энергии, нежели изометановые.

Ясно, что образующиеся в ходе реакции нормальные углеводороды тотчас же перегруппировываются в изоформы, снижая тем самым общий уровень свободной энергии реагирующей системы в целом.

§ 12. Распределение изомеров метановых углеводородов в нефти

Изучение распределения в нефтях нормальных и изометановых углеводородов показывает ряд интересных закономерностей, стоящих в связи с характером нефти. Эти закономерности изучены, конечно, в результате исследования только бензиновых фракций, но общая направленность явления позволяет распространить эти закономерности и на более высококипящие фракции нефти.

Прежде всего оказывается, что в нефтях, испытавших превращение в сторону накопления метановых углеводородов, резко преобладают нормальные углеводороды по сравнению с суммой их изомеров.

В табл. 11 приведены некоторые данные, иллюстрирующие это положение, но надо иметь в виду не абсолютные цифры, а процентное содержание нормальных углеводородов в сумме всех изомеров данного углеводорода. Дело в том, что опубликованные анализы относятся к бензиновым фракциям, отобранным в различных температурных интервалах. Выходы бензиновых фракций для разных нефтей неодинаковы, а поэтому при пересчете выходов отдельных изомеров на нефть получались бы другие цифры, хотя и в этом случае закономерность была бы очевидна.

В нефтях глубокого превращения нормальные углеводороды часто составляют 50% и более от содержания всех изомеров (табл. 12). Наоборот, нефти нефтенового типа показывают пре-

Распределение изомеров гексана, гептана и октана в некоторых нефтях, вес. % на бензин

Углеводороды	Бреффорд, Пенсиль- Вания	Грипдаль, Мичиган	Восточный Техас	Тулмазы	Ромашки- но	Винклер, Техас	Конрос, Техас	Мидудай, Калифор- ния	Кара-Чу- хур	Кочвагыл	Небит-Дар
n-Гексан	6,31	12,11	5,34	8,43	6,98	1,19	2,48	2,04	3,17	0,70	3,31
2-Метилпентан	3,73	1,44	2,67	3,06	4,74	1,76	1,61	1,83	1,00	1,77	2,10
3-Метилпентан	2,22	0,95	2,03	2,40	2,62	4,40	1,12	1,24	0,83	1,27	1,56
2,3-Диметилбутан	0,47	0,32	0,46	—	1,31	0,55	0,33	0,33	0,06	0,96	0,71
2,2-Диметилбутан	0,16	0,05	0,19	0,17	0,13	0,24	0,22	0,37	0,11	0,55	0,18
n-Гептан	7,71	14,19	5,14	9,74	6,76	1,34	3,47	1,28	4,26	—	2,26
2-Метилгексан }	4,06	2,03	3,91	—	6,56	4,70	2,48	2,33	1,47	1,99	1,81
2,3-Диметилпентан }	1,65	0,39	1,29	3,43	3,44	3,87	0,47	0,65	1,17	—	1,91
3-Метилгексан	0,94	0,32	0,01	—	0,40	0,87	0,42	0,49	0,69	0,94	0,63
2,2 и 2,4-Диметилпентан											
n-Октан				7,12	1,64				5,24	0,43	0,90
2-Метилгептан				4,69	4,09				2,10	—	1,04
3-Метилгептан				1,71	2,46				3,37	1,07	0,46
4-Метилгептан				0,80	0,29				0,64	0,54	1,03

Таблица 12

Содержание нормальных и суммы изоуглеводородов в некоторых нефтях, вес. %

Нефть	n-Гексан	Изопентан	Процент n-гексана от суммы гексанов	n-Гептан	Изопентан	Процент n-гептана от суммы гептанов	n-Октан	Изопентан	Процент n-октана от суммы октанов
Бреффорд, Пенсильвания	6,31	6,48	49	7,71	6,59	55			
Гриндаль, Мичиган	12,11	2,76	81	14,19	3,74	60			
Вост. Техас	5,39	5,35	50	5,14	5,81	45			
Сурахань, масляная	3,82	3,64	59	6,40	5,78	52			
Кара-Чухур	3,17	2,00	63	4,28	3,77	53			
Туймазы, девон	8,43	5,63	60	9,74	5,90	63			
Ромашкино	3,89	3,93	50	5,43	3,80	59	6,52	2,15	74
Винклер, Техас	1,19	6,95	14	1,34	9,49	12			
Конроэ, Техас	2,48	3,36	43	3,47	3,37	62			
Мидуэй, Калифорния	2,04	3,67	22	1,28	3,47	24			
Сурахань, обыкновенная	0,69	2,14	25	0,33	2,97	10			
Косчагыл	0,70	4,55	13	—	3,58	—			
Эхаби, Сахалин	2,1	4,0	34	2,1	3,2	39	1,4	10,4	12
Нефтяные Камни	0,23	1,94	11	2,03	5,10	28	2,97	9,13	24

обладание изоуглеводородов, хотя количественное содержание их в пересчете на нефть значительно ниже, чем в превращенных нефтях. Содержание изоуглеводородов в нефтях часто достигает 75% и даже больше. Таким образом, превращение нефти, ведущее к образованию разукрупненных молекул, создает в основном молекулы нормального строения. Возможный путь образования нормальных углеводородов из изоуглеводородов состоит в отщеплении боковых цепей, что находится в согласии с общим принципом превращения, т. е. в разукрупнении больших молекул, но требует еще экспериментальной проверки. Наличие изоуглеводородов говорит, таким образом, о начальных стадиях превращения нефти.

Чрезвычайно интересно распределение изомеров в нефтях разного типа. В превращенных нефтях, как уже указывалось, преобладают нормальные изомеры, затем следуют изомеры простейшей структуры, в которых метильная группа занимает положение 2. Несколько ниже содержание изомеров, замещенных в положении 3. Изомеры, замещенные в положении 2 и 3, всегда составляют главную массу, тогда как на прочие изомеры приходится уже незначительная доля общего содержания данного углеводорода. В табл. 11 эти отношения особенно хорошо заметны для изомеров октана для туймазинской нефти. Двухзамещенные изомеры не имеют большого распространения и, судя по опубликованным данным, преобладают изомеры, имеющие симметричное строение. Так, например, содержание 2,3-диметилбутанов, имеющих четвертичный замещенный углеродный атом, почти во всех нефтях ниже, чем содержание 2,3-замещенных.

Интересно, что в нефти, по-видимому, вовсе не содержатся или содержатся в очень малых количествах такие изомеры метановых углеводородов, в которых боковая цепь длиннее метила. Так, например, в карачухурской нефти среди октанов найден 3-этилгексан, но его содержание не превышает 5% от суммы всех октанов. Такие же отношения известны для нефти из Понка, где содержание этилгексана не превышает 2,5%, и для нефти из Восточного Техаса, где оно около 1%. Еще ниже содержание трех- и четырехзамещенных изомеров, хотя бы и с метильными заместителями. В большинстве нефтей подобные изомеры даже вовсе не обнаружены. Эти наблюдения имеют значение в особенности при обсуждении структуры церезинов, имеющих, по всей вероятности, гораздо более простую структуру, чем это можно было предполагать на основании резкого различия между парафинами нормального строения и церезинами.

Нефти нефтяной природы содержат метановые углеводороды, главным образом, изостроения, как например, нефть из Эхаби (табл. 13), Жирновская и др.

В частности, в бензине жирновской нефти среди изоуглеводородов явно преобладают такие, в которых имеется два заместителя, что не характерно для метановых нефтей, где после нор-

Групповой состав бензинов нефтей Эхаби, Жирновской
и Нефтяные Камни, вес. %

Углеводороды	Эхаби	Жирнов- ская	Нефтяные Камни
Ароматические	7,3	3,0	2,5
Нафтеновые (пяти- и шестичленные)	62,3	54,0	34,1
Нормальные метановые	7,2	следы	7,0
Изометановые	23,2	35,7	43,0

мальных углеводородов преобладают однозамещенные. В жирновской нефти не оказалось также простейших нафтенев, например циклопентана и циклогексана. В нефти из месторождения Нефтяные Камни в бензиновой части изометановых углеводородов с одним третичным углеродным атомом найдено несколько меньше половины всех метановых углеводородов, затем следуют углеводороды с двумя заместителями и совсем мало с тремя.

Таким образом, в нефтях начальных стадий превращения преобладают еще недостаточно разукрупненные молекулы, содержание же простейших форм нафтенев и нормальных метановых углеводородов совсем незначительно. Это позволяет думать, что более простые углеводороды происходят из более сложных, как в ряду нафтенев, так и в метановом.

Табл. 14 показывает, что для типичных метановых нефтей (1, 2, 3, 4) характерно преобладание метановых углеводородов в высших фракциях нефтей, для нефтей нафтеневых и нафтеновоароматических (4 и 5), наоборот, роль метановых углеводородов снижается до нуля. Нафтеневые в общем не показывают большого разнообразия в содержании. С точки зрения превращения нефти эти данные являются неплохой иллюстрацией возможности появления метановых углеводородов в результате упрощения состава циклических углеводородов.

Таблица 14

Групповой состав масляных дистиллятов из нефтей
(содержание углеводородов в вес. %)

Местонахождение	Пределы кипения, °С	Парафи- новые	Нафтен- вые	Аромати- ческие
1. Пенсильвания	350—500	30	50	20
2. Оклахома	350—500	20	50	30
3. Восточный Техас	350—500	20	55	25
4. Мирандо	350—500	0	55	45
5. Калифорния	350—500	0	60	40
6. Мичиган	350—500	25	45	30

Объяснение указанных выше закономерностей следует искать в термодинамических свойствах углеводородов различного строения.

В табл. 15 приведены данные по величинам температуры кипения и свободной энергии образования из элементов восемнадцати изомеров октана при температурах 298,16, 400 и 500°K, лежащих в пределах температуры, наблюдаемой для нефтяных месторождений.

Таблица 15

Свободные энергии изомеров октана при разных температурах, кал/моль

Наименование	Температура кипения, °C	298,16° K	400° K	500° K
n-Октан	125,7	3950	22700	42020
2-Метилгептан	117,2	3060	22140	41580
3-Метилгептан	119,0	3290	22210	41500
4-Метилгептан	118,0	4000	23120	42620
3-Этилгексан	118,6	3950	22940	42390
2,2-Диметилгексан	106,8	2560	22180	42200
2,3-Диметилгексан	115,8	4230	23510	43160
2,4-Диметилгексан	109,8	2800	22050	41720
2,5-Диметилгексан	109,2	2500	21920	41750
3,3-Диметилгексан	112,0	3170	22630	42500
3,4-Диметилгексан	117,9	4140	23430	43080
2-Метил-3-этилпентан	114,0	5080	24470	44240
3-Метил-3-этилпентан	118,2	4760	24320	44300
2,2,3-Триметилпентан	109,8	4090	23820	43980
2,2,4-Триметилпентан	99,3	3270	23070	43280
2,3,3-Триметилпентан	113,6	4520	24090	44039
2,3,4-Триметилпентан	113,0	4520	24160	44240
2,2,3,3-Тетраметилбутан	106,5	5270	26000	46970

Судя по температуре кипения, наименьшей упругостью паров обладает изомер нормального строения. Очевидно, что в одних и тех же условиях он менее склонен переходить в парообразное состояние, нежели другие изомеры, и концентрируется в жидкой части системы. Наибольшей упругостью паров обладает 2,2,4-триметилпентан. Различия в температуре кипения между этими изомерами достигают 26,4°, что может отразиться на равновесии за счет частичного ухода наиболее легкокипящего изомера в паровую фазу.

Однако большое значение имеют данные по величинам свободной энергии и их изменений с температурой. По сравнению с нормальным октаном изомеры при стандартной температуре в 298,16°K обладают как большими, так и меньшими величинами свободной энергии. Среди однозамещенных изомеров ниже нормального октана находятся метильные замещенные в положении 2 и 3; большей свободной энергией обладает 4-метилгептан; 3-этилгептан равноценен нормальному октану.

Среди восьми двухзамещенных изомеров наименьшей свободной энергией обладает 2,5-диметилгексан; следом за ним идет 2,4-диметилгексан, затем здесь же стоит 2,2-диметилгексан, за ними идут изомеры, замещенные в положении 2,4 и 3,3. Большой величиной свободной энергии обладают изомеры 3,4 и 2,3. Изомеры, содержащие в своем составе этильный радикал, располагаются на шкале свободной энергии еще выше: 2-метил-3-этилпентан обладает свободной энергией, большей на 1070 *кал*, а 3-метил-3-этилпентан — большей на 810 *кал*, чем нормальный октан.

Среди трехзамещенных изомеров только 2,2,4-триметилпентан стоит несколько ниже октана, все же остальные расположены значительно выше; разница для изомера 2,2,3,3-тетраметилбутана достигает 1320 *кал*.

С повышением температуры величины свободной энергии для всех изомеров стремительно возрастают — первые 100° дают прирост свободной энергии в пять раз, последующие — примерно вдвое. Однако этот рост не идет равномерно для всех изомеров. Те из монозамещенных, которые стояли ниже нормального октана, как бы догоняют его, а находившиеся выше октана по величине свободной энергии при 20°С уходят от него. Если для этилгексана и октана величины свободной энергии были равны друг другу, то уже при 400°К разность составляет 240 *кал*, а при 500°К — 370 *кал* в пользу этилгексана. 2-метилгептан остается ниже нормального октана на всем температурном интервале от 298,16 до 500°К, в то время как для 4-метилгептана разность увеличивается от 50 до 600 *кал*.

Аналогичные закономерности можно отметить и для двухзамещенных метильных и метилэтильных изомеров, с той разницей, что 3,3-диметилгексан при 500°К превысил значения свободной энергии для октана.

Трехзамещенные изомеры по величине свободной энергии все без исключения стоят значительно выше октана на всем интервале температуры.

Нормальный октан занимает на энергетической шкале среднее положение в ряду изо соединений. Семь из них имеют свободную энергию при 298°К и ниже, а десять выше. При повышении температуры до 400°К только 2,2,4-триметилпентан становится выше октана, а при 500°К ниже октана остаются только четыре изомера — два двухзамещенных и два однозамещенных. Очевидно, что при этом существенно меняются и соотношения устойчивости.

В пределе температур, наиболее типичных для нефтяных месторождений, нормальный октан может изомеризоваться только в 2- и 3-метилгептаны и в 2,4- и 2,5-диметилгептаны. Все остальные изомеры сами склонны к переходу в состояние нормального октана. Если иметь в виду, что при раскрытии замещенных нафтеновых циклов преимущественно образуются изометановые углеводороды, то станет понятным, что октан не может быть первичным

среди изомеров. Наоборот, первичными являются два из четырех монозамещенных, шесть из восьми двухзамещенных и четыре из трехзамещенных.

Очевидно, что малопретворенные нефтеносные нефти должны содержать в своем составе повышенные количества изомерных углеводородов и среди них, преимущественно, монозамещенные в положении 2 и 3. Двухзамещенных должно быть относительно меньше, и из них должны преобладать изомеры симметричного строения, например 2,5. Отсутствие в нефтях изомера 2,2 или меньшее его содержание по сравнению с изомером 2,3 можно объяснить только сравнительно малой устойчивостью его и склонностью к отщеплению метильной группы в виде метана. Очень малое содержание изомеров с цепью длиннее метила хорошо объясняется повышенными значениями свободной энергии даже для такого изомера, как этилгексан. Он легко может перегруппироваться в такие изомеры, как 2,2-2,4-3,3-диметилгексаны или даже в нормальный октан. С повышением температуры эта тенденция еще больше углубляется.

Если обратить внимание, что почти все трех- и четырехзамещенные изомеры стоят значительно выше нормального октана, одно- и двухметильных замещенных, то станет понятным малое содержание первых в природных нефтях.

Происхождение изомеров октана в нефтях может быть различным. Нормальный октан может получаться или в результате отщепления метильной группы от однозамещенных нонанов или путем изомеризации при повышенной температуре из 4-метилгептана. Первый путь предпочтительнее второго, так как связан с большим снижением свободной энергии.

Ввиду того, что в нефтяных фракциях двухзамещенных метановых углеводородов обычно значительно меньше, чем однозамещенных, то последние вряд ли имеют своим началом первые, во всяком случае в большей части они возникли иными путями. Скорее всего начало их следует искать в процессах отщепления изомерных цепей от сложных гибридных углеводородов.

В отношении трехзамещенных также более вероятным является возникновение их при расщеплении нефтяных колец или отщеплении изомерных цепей. Как мы увидим ниже, метановые цепи в нефтяных или ароматических ядрах не могут быть особенно длинными или разветвленными. В силу этого в бензинах нефтей и в более тяжелых фракциях так редки полизамещенные метановые углеводороды.

§ 13. Парафин

Чистый парафин представляет собой белую, более или менее просвечивающую массу кристаллического сложения с матовым изломом. Сырые парафины имеют желтый или буровато-желтый цвет и содержат еще некоторое количество масел, не вполне уда-

ленных различными технологическими операциями. Исследование очищенного парафина показывает, что такие физические константы, как удельный вес, показатель преломления, молекулярный вес колеблются в довольно широких пределах. Температура плавления также не отличается резкостью, свойственной индивидуальным веществам. Парафин представляет собой смесь твердых углеводородов метанового ряда, преимущественно нормального строения с примесью изометановых углеводородов, а также так называемых циклических парафинов, содержащих в длинной цепи метанового типа ароматические или нафтеновые ядра. Изучение этих циклических парафинов только начинается, хотя существование их предполагалось уже давно. Элементарный состав чистых парафинов должен соответствовать формуле C_nH_{2n+2} , но в литературе отмечено много случаев, когда состав парафина показывал несколько меньшее содержание водорода при отсутствии двойных связей в молекуле, обнаруживаемой иодными числами, отношением к серной кислоте и тому подобными реакциями.

Впервые парафин был выделен из буроугольной смолы, и образование его связывалось с разрушением восковых соединений бурого угля, а также перегонкой уже готовых высокомолекулярных углеводородов, содержащихся в буром угле, торфе и других малопревращенных представителях углей гумусового характера. Буроугольные и торфяные парафины состоят исключительно из нормальных углеводородов метанового ряда.

Каждая нефть содержит парафин, хотя во многих случаях количество его так невелико, что ускользает при исследовании. В дистиллятных фракциях парафин обнаружить легче, и один из способов определения парафина заключается в том, что навеску нефти быстро перегоняют из колбы, собирая дистиллят; в колбе остается черный обугленный остаток смолистых веществ. В дистилляте определение ведется методом осаждения из специально подобранных растворителей, в которых парафин нерастворим. Все методы определения парафина не отличаются большой точностью, и полученные результаты анализа имеют сравнительный характер. Описанный метод называется методом с деструкцией. Он основан на совершенно неправильном допущении, что смолистые примеси нефти разрушаются до кокса, а парафин остается неразложившимся. Этот метод дает заниженные (иногда вдвое) результаты, и при разных определениях следует предпочитать холодные методы выделения парафина из нефти (осаждением разными растворителями и пр.).

Содержание в нефти парафина колеблется в широких пределах — от незначительных величин до 15—20% и даже более. Поэтому, с технологической точки зрения, нефти можно делить на различные классы в зависимости от содержания парафина.

В табл. 16 приведены данные о содержании парафина в некоторых нефтях.

Таблица 16

Содержание парафина в некоторых советских нефтях

Нефть, местонахождение	Уд. вес	Парафин, %	Нефть, местонахождение	Уд. вес	Парафин, %
Байчунас	0,937	Следы	Ухта	0,866	2,1
Оха, Сахалин	0,929	0,03	Сураханы, парафинистая	0,868	2,5
О-в Артема	0,924	0,62	Грозный, слабо парафинистая	0,835	2,3
Балаханы, тяжелая	0,919	0,47	Сызрань	0,886	2,5
Макат	0,901	0,6	Нордвик	0,880	2,8
Шубар-Кудук	0,898	0,3	Туймазы	0,852	3,3
Ильская	0,880	0,1	Краснокамск	0,857	3,6
Доссор	0,860	0,31	Северокамск	0,841	3,6
Грозный, беспарафинистая	0,862	0,5	Чимион	0,874	4,1
Сабунчи	0,870	0,9	Сураханы, отборная	0,853	4,0
Сураханы, масляная	0,879	0,9	Шор-Су	0,923	4,9
Балаханы	0,871	0,9	Бенной	0,834	6,9
Раманы	0,864	1,0	Полазна	0,839	3,0
Шубар-Кудук	0,874	1,1	Малгобек	0,846	7,4
Оха	0,867	1,1	Зых	0,828	7,5
Сагыз	0,853	1,1	Грозный, парафинистая	0,843	9,0
Кала	0,873	1,4	Зых	0,853	11,7
Ишимбай	0,867	1,4	Гора Горская	0,857	13,0
Раманы, парафинистая	0,860	1,5	Озек-Суат	0,822	20
Кала	0,878	1,5			
Ново-Степановская	0,863	1,9			

Сопоставление удельных весов нефти и содержания парафина ясно показывает, что содержание парафина растет параллельно с падением удельного веса нефти. Эта зависимость, вероятно, оказалась бы еще более отчетливой, если бы на удельный вес нефти не влияло переменное содержание смолистых веществ, обладающих высокой плотностью. Растворение парафина в нефти (переход твердого парафина в жидкое состояние) связано с большим расширением, и это является одной из причин падения удельного веса нефти. Второй причиной является увеличение содержания легких метановых углеводородов.

Появление в нефти возрастающих количеств парафина связано также и с другими свойствами нефти рядом закономерностей, из которых можно отметить следующие.

1. Нефти, содержащие много парафина, содержат также много легких фракций до 150°. Нафтеновые нефти, практически не содержащие парафина, содержат в среднем от 3 до 8% фракций до 150°, в то же время парафинистые нефти дают 13—22% этих фракций. Бензины непарафинистых нефтей имеют удельный вес от 0,73 до 0,76, что говорит о высоком содержании нафтенных углеводородов, бензины из парафинистых нефтей имеют удельный вес от 0,71 до 0,73.

2. Бензиновые фракции парафинистых нефтей содержат довольно много простейших ароматических углеводородов, иногда до 6—8%, тогда как в нафтеновых нефтях содержание их редко превышает 2—3%.

3. Парафинистые нефти обыкновенно содержат мало гетерогенных соединений (азотистых и кислородных), в частности, в них гораздо ниже содержание нафтеновых кислот.

4. Парафинистые нефти имеют гораздо меньшую оптическую активность, по сравнению с нафтеновыми нефтями.

Все эти особенности говорят о том, что метановые нефти представляют собой продукт, производный от нафтеновых нефтей, и что основной процесс превращения состоит в разукрупнении молекул, потере их радикалов, в раскрытии циклов нафтеновых углеводородов и в разрушении неустойчивых гетерогенных соединений. К этому можно еще добавить, что простейшие нафтены, вроде циклогексана и циклопентана, характерны главным образом для парафиновых нефтей.

Состояние парафина в нефти определяется прежде всего температурой. Парафин растворяется в нефти неограниченно только при повышенных температурах, порядка 40°. При более низких температурах парафин из нефти выделяется в виде микрокристаллов. Так как температура нефти в недрах обычно близка или выше 40°, можно думать, что в недрах нефть имеет характер однородного раствора.

Давно замечено, что из сырой нефти парафин выделяется в тонкокристаллическом состоянии, что заставило некоторых авторов говорить об аморфном парафине, в противоположность кристаллическому, который выделяется из нефтяных дистиллятов. В связи с этим была выдвинута гипотеза о том, что и в нефти, и в дистиллятах парафин имеет одну и ту же природу, но из дистиллятов он выделяется в виде более крупных кристаллов потому, что в дистиллятах отсутствуют смолистые вещества, препятствующие кристаллизации. Если из нефти предварительно удалить смолистые вещества действием серной кислоты или адсорбентов, парафин кристаллизуется гораздо легче. Предполагается, что перегонка нефти разрушает смолистые вещества или переводит их в другое состояние, вследствие чего исчезает причина затрудненной кристаллизации парафина. Другой причиной образования мелких кристаллов, препятствующих их выделению фильтрованием, является примесь к парафину церезинов, способных удерживать масла, что, при склонности церезина образовывать только очень мелкие кристаллы, неизбежно затрудняет кристаллизацию.

При медленном или быстром охлаждении нефти или мазута температура застывания может оказаться различной, так как она определяется количеством и величиной кристаллов. Так как при продолжительном стоянии нефть может выделить часть парафина частично в кристаллическом состоянии, дополнительное

охлаждение способствует образованию новых количеств кристаллического парафина, и если охлаждение нефти велось быстро, этот парафин выделяется в мелкокристаллическом состоянии. Наоборот, при медленном охлаждении выделяется более крупнокристаллический парафин. Все это сказывается на температуре застывания нефти. Поэтому при определении температуры застывания рекомендуется предварительная термическая обработка нефти или мазутов, т. е. нагревание до 50° с целью перевести в раствор весь парафин и затем охлаждение в стандартных условиях.

Индивидуальные компоненты парафина плавятся тем выше, чем больше их молекулярный вес. Самый низкоплавкий парафин — гексадекан нормального строения плавится при 18°, гептадекан при 22° и т. д. до наиболее высокой температуры 137,8°, отвечающей, согласно расчетам, температуре плавления парафина с бесконечно большим числом углеродных атомов. Природный парафин из нефти представляет собой смесь из нескольких углеводородов и поэтому не имеет резкой температуры плавления.

Гродде и Грош вывели уравнение, исходя из удельного веса при 90° (d^{90}) и молекулярного веса (M):

$$R = 10^3 d^{90} - \left(511 + 311 \frac{M}{M+95} \right);$$

позволяющее судить о чистоте твердого исследуемого метанового углеводорода. Фактор цикличности R равен нулю для нормальных парафинов, для изопарафинов около 5 и для нафтендов до 100.

Влияние положения заместителя водорода на температуру плавления очень сильно (табл. 17).

Таблица 17

Температура плавления изомеров гексакозана

Строение	Температура плавления, °С	Удельный вес	Показатель преломления n_D^{20}
н-Гексакозан	57	0,7808 (56*)	1,4357 (56*)
5-Бутилдокозан	20,6	0,8057	1,4503
7-Бутилдокозан	3,2	0,8040	1,4499
9-Бутилдокозан	1,3	0,8041	1,4498
11-Бутилдокозан	0	0,8046	1,4500
11-(3-пентил)-унэйкозан	—40	0,8092	1,4513

Таким образом, по мере передвижения боковой цепи от конца молекулы к ее середине температура плавления падает. Разветвленность замещенного радикала также сильно понижает эту величину. Поэтому при равном молекулярном весе температура плавления церезинов, т. е. изоуглеводородов ниже, чем у нор-

мальных изомеров. Однако высокая симметрия, вызванная введением в молекулу нескольких радикалов, может очень сильно повысить температуру плавления углеводородов. Так например, нормальный октан плавится при $-56,8^\circ$, тогда как 2,2,3,3-тетраметилбутан при $+160,69^\circ$.

Удельный вес парафина в твердом состоянии лежит в пределах от 0,865 до 0,940, в расплавленном состоянии от 0,777 до 0,790. Поэтому, если парафин совершенно свободен от маслянистых примесей, при остывании расплава наблюдается сокращение объема, доходящее в некоторых образцах до 17%.

Изменение удельного веса твердого парафина на 1° составляет от 0,0004 до 0,0007, для расплавленного от 0,0006 до 0,0007. Для изоуглеводородов в жидкой фазе изменение удельного веса на 1° примерно такое же, как и для нормальных парафинов, но в твердом состоянии несколько выше (в среднем около 0,00062).

Растворимость парафина в органических веществах вообще невелика, за исключением сероуглерода, в котором растворяется 12 частей парафина. В легком бензине, кипящем до 75° , растворяется 11,7 частей. Во всех кислородсодержащих растворителях растворимость около 1% и меньше, чем часто пользуются для отделения парафина от более растворимых масел, сопровождающих парафин. Растворимость в нефтяных фракциях падает с увеличением молекулярного веса растворителя. При 20° бензин растворяет около 15,5% парафина, керосин с удельным весом около 0,80 до 3,5%, и соляровое масло удельного веса от 0,88 до 3,6%. Из всех растворителей при охлаждении выделяются кристаллы парафина ромбической системы.

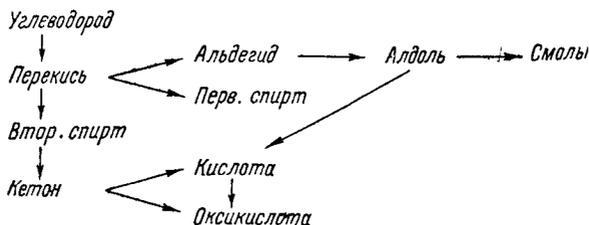
Элементарный состав парафина в большинстве случаев приводит к формуле C_nH_{2n+2} , однако многим авторам удавалось в результате тщательной фракционированной кристаллизации получить парафин, элементарный анализ которого приводит к формуле, более бедной водородом. Величина x в формуле C_nH_{2n+x} окажется меньше 2, откуда следует, что в парафине могут находиться и неметановые углеводороды. Современные методы исследования, применение хроматографии и комплексообразования с мочевиной позволили доказать, что в сыром парафине некоторых нефтей содержатся вещества, заключающие нафтеновое и даже ароматическое ядро, причем в некоторых случаях это содержание вовсе не так мало, как это предполагалось ранее. Особенно много подобных «циклических» парафинов находится в петролатуме, т. е. в осадке, полученном вымораживанием высших фракций нафтеновых нефтей. По-видимому, такие «ненормальные парафины» свойственны преимущественно малопретворенным нефтям нафтенового типа.

К большинству химических реагентов парафин относится пассивно. Хлор, впрочем, легко замещает атомы водорода, образуя различные хлорпарафины, содержащие до 50% хлора. При этом по мере увеличения содержания хлора температура плавления

продукта сперва падает, затем повышается. При содержании хлора в 50% температура плавления находится в пределах 20°. Хлорированный парафин применяется для синтеза присадок, понижающих температуру застывания смазочных масел. Различные окислители, например азотная кислота, окисляют парафин, причем получаются смеси различных жирных кислот, среди которых были найдены и двухосновные. Значительная часть парафина при этом разрушается. Окисление воздухом при температуре около 140° также приводит к образованию различных жирных кислот, в том числе кислот, тождественных с кислотами растительных жиров, что позволило создать промышленность синтетических жирных кислот. Наряду с высокомолекулярными кислотами, образуются и низшие кислоты, однако в меньших количествах. Слишком глубоко прошедшее окисление парафина приводит к окислению уже образовавшихся жирных кислот в оксикислоты, не находящие особого применения, поэтому весь процесс окисления не следует проводить слишком глубоко. В некоторых условиях процесс окисления можно направить в сторону образования спиртов или двухосновных кислот. Образование при окислении парафина ряда жирных кислот говорит о том, что кислород действует на различные атомы водорода в цепи парафина, хотя основное направление — это окисление главным образом водородных атомов вблизи середины цепи.

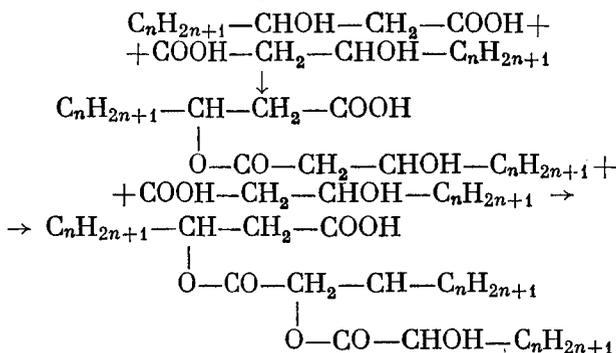
Значительное разнообразие продуктов окисления метановых углеводородов, и в частности парафина, объясняется достаточно хорошо цепной теорией окисления, предложенной Бахом в 1897 г. и впоследствии развитой другими исследователями. Согласно этой теории углеводород прежде всего образует перекиси или гидроперекиси, которые являются только промежуточными соединениями и разлагаются с образованием алдегидов, спиртов, кетонов и кислот с выделением тепла (около 25 ккал на молекулу).

Схема этих превращений (согласно С. Н. Попову) показана ниже:



Образование спиртов и кислот, а также оксикислот объясняет появление среди продуктов окисления различных производных вроде сложных эфиров, эстолидов, эфирокислот и т. п. Действительно, варьируя условия окисления из метановых углеводородов, можно получить спирты и кетоны в качестве промежуточных,

достаточно устойчивых соединений. Образование эстеров также легко объяснить взаимодействием двух молекул оксикислот, причем начальный продукт реакции, содержащий спиртовую и кислотную группу, может привести к высокомолекулярным соединениям нейтральной функции:



При низких температурах окисление парафина протекает медленно, и в природных условиях парафинистая нефть в естественных выходах на поверхности образует, в результате испарения летучих фракций, твердые темные массы, заключающие много парафина. В подходящих условиях этот парафин вместе с другими соединениями может частично окисляться за счет бактериальной деятельности. Однако ни в опытах с абиогенным, ни с биогенным окислением не получено доказательств селективного воздействия окислителей именно на высокомолекулярные парафины при наличии в смеси других классов органических веществ.

По степени чувствительности к воздействию окислителей компоненты нефти могут быть расположены в следующем порядке: смолистые вещества — нафтеново-ароматические — ароматические — нафтеновые — метановые углеводороды.

Среди структурных элементов органических соединений наиболее подвержены окислению третичные и уже частично окисленные атомы углерода, содержащие спиртовые, фенольные, карбонильные группы. Наиболее устойчивыми являются четвертичные атомы углерода, совершенно лишённые водородных атомов. Вторичные атомы углерода, характерные для метановых цепей и нафтеновых циклов, не отличаются особой склонностью к окислению. В отличие от ароматических и нафтеновых соединений повышение молекулярного веса в ряду парафинов не приводит к возрастанию склонности к окислению.

§ 14. Церезин

Церезином называются парафинообразные твердые продукты, имеющие высокие молекулярные веса и представляющие собой

парафины изостроения. Обычный технологический парафин содержит от 20 до 35 углеродных атомов, и температура плавления его обычно не превышает 50—55°. Все углеводороды изостроения имеют температуры плавления более низкие, чем для нормальных парафинов того же молекулярного веса, поэтому твердая консистенция церезинов обеспечивается только гораздо более высокими молекулярными весами. Если молекулярные веса нормальных парафинов лежат в пределах от 300 до 450, то для церезинов эти пределы лежат от 500 до 750, что соответствует примерно от 36 до 55 углеродных атомов в цепи.

На рис. 8 показано соотношение температур плавления и молекулярного веса различных фракций парафина и церезина. Хорошо видно, что нормальные парафины располагаются на одной (нижней) кривой, близкой к кривой для чистых синтетических парафинов. Церезины располагаются на другой кривой, причем в промежутке между этими кривыми расположены точки, соответствующие или смесям парафинов с церезинами или церезинам с мало разветвленной структурой.

Выше было показано сильное влияние структуры углеводорода на его температуру плавления, и если сделать предположение, что в нефти церезины представлены самыми различными структурами, вплоть до сильно разветвленных, можно было бы ожидать, что на диаграмме оказались бы точки, лежащие левее кривой для церезинов, чего в действительности нет. Отсюда следует, что в нефти церезины имеют сравнительно простую структуру, соответствующую невысокой разветвленности. Вероятно, церезины представляют собой те же нормальные парафины с одной метильной группой, расположенной у второго или третьего углеродного атома, что в среднем снижает температуру плавления на 20—40° сравнительно с нормальным углеводородом с тем же числом углеродных атомов. Другая, более высокая степень изомерии, вызвала бы еще большие разности температур плавления и привела бы к жидкой консистенции этих изоуглеводородов. Такие сильно разветвленные церезины, обладающие низкой температурой плавления, не выделяются вымораживанием и остаются в нафтеново-ароматическом фильтрате.

Церезины встречаются в природе в виде твердых углеводородов некоторых нафтеновых нефтей. Так называемая «сураханская грязь» представляет собой осадки из нефтехранилищ для сураханской нефти, в которых при длительном стоянии осаждаются церезин вместе с примесями смолистых веществ. Очисткой этого осадка можно получить церезин. Аналогичные осадки известны и для других нефтей. Примесь церезиновых углеводородов обычна в парафинах, из которых их, однако, практически невозможно выделить. Главным источником церезина является горный воск, или озокерит, представляющий собой естественные концентраты церезина из нефтей, которые сопровождают или сопровождали ранее соответствующие церезиновые нефти. Озокерит образует

месторождения, известные в западной части УССР, на о-ве Челекене, в Средней Азии и других местах.

Исследование при помощи спектрографа показало, что в одном товарном парафине содержалось 90,6% нормального парафина,

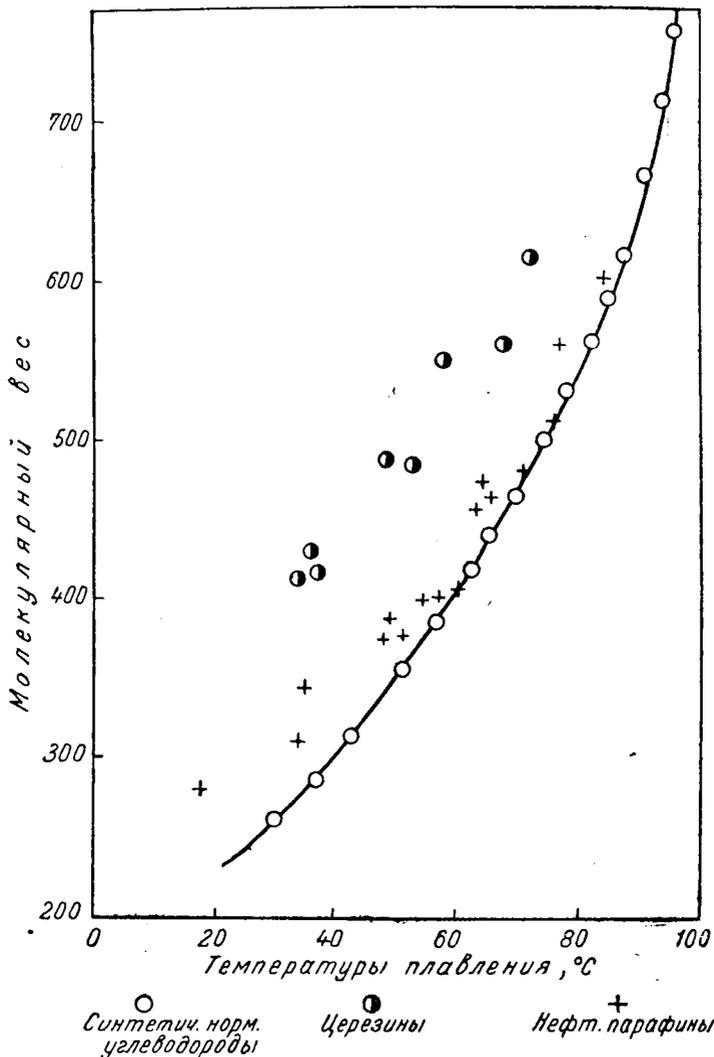


Рис. 8. Температура плавления синтетических и нефтяных парафинов и церезинов.

8,2% церезина и 1,2% циклических парафинов. Исследования С. С. Наметкина также показали, что в обычном парафине нередко встречается примесь изоуглеводородов.

Исследования Ферриса и Гендерсона показали, что фракции парафина, перегнанные в вакууме, обладают правильно повышающимися молекулярными весами, хотя удельные веса, показатели преломления и температуры плавления такой последовательностью не отличаются (табл. 18).

Таблица 18

Константы некоторых фракций парафина

№ фракции	Температура кипения, °C при 10 мм рт. ст.	Температура плавления, °C	Показатель преломления n_D^{20}	Уд. вес при 80° C	Молекулярный вес
1	172	25,1	1,4161	0,7484	263
2	183	32,1	1,4175	0,7464	274
3	188,5	34,6	1,4155	0,7475	276
4	235,5	40,2	1,4258	0,7624	334
5	239	51,0	1,4252	0,7606	341
6	281,5	34,0	1,4375	0,7889	402
7	287	38,8	1,4365	0,7856	410
8	291	65,5	1,4310	0,7717	420

6 и 7 фракции, как видно из таблицы, резко отличаются более низкими температурами плавления, более высокими показателями преломления и удельными весами, и можно думать, что в этих фракциях имеется значительная примесь церезиновых углеводородов, а может быть и парафинов, в которых метановая цепь связана с нафтеновым циклом.

Физические свойства церезиновых углеводородов во многом сходны со свойствами нормальных углеводородов, однако удельные веса их и показатели преломления несколько выше.

В табл. 19 сопоставляются некоторые свойства парафинов и церезинов, обладающих примерно одинаковыми температурами плавления и, следовательно, далеко не одинаковых по молекулярному весу.

Таблица 19

Сравнение свойств парафинов и церезинов

Продукт	Температура плавления, °C	Уд. вес при 100° C	Вязкость при 100° C, <i>сст</i>	Молекулярный вес
Парафин . . .	68,2	0,769	0,0378	474
Церезин . . .	69,7	0,784	0,0706	629
Парафин . . .	66,3	0,763	0,0323	463
Церезин . . .	70,1	0,782	0,0786	639

Церезины имеют при равных температурах плавления гораздо более высокий удельный вес и вязкость.

Можно предположить, что парафины и церезины образуют серию твердых растворов, а так как уже 0,3% церезина могут совершенно лишиться способности к кристаллизации хорошо кристаллизирующийся парафин, разделение подобных смесей, основанное на постепенном расплавлении, представляет известные технические трудности.

Показатель преломления для церезинов значительно выше, чем для парафинов. Это общее свойство изометановых углеводородов. Так например, для нормального эйкозана $C_{20}H_{42}$ показатель преломления при $20^\circ C$ 1,4434, а для его изомера 2-этилоктадекана 1,4463, хотя следует отметить, что малоразветвленные изомеры немногим отличаются в этом отношении от нормальных углеводородов. Именно к таким малоразветвленным формам и надо отнести большинство нефтяных церезинов.

В химическом отношении церезины отличаются меньшей устойчивостью. Дымящаяся серная кислота даже при нагревании практически не действует на нормальный парафин, но почти полностью растворяет церезин, причем реакция идет очень глубоко, с раскислением серной кислоты до сернистого газа и с выделением углерода в виде так называемого сульфюугля. Хлорсульфоновая кислота действует подобным же образом. Азотная кислота и другие окислители также сильнее действуют на церезин, чем на парафин. При окислении воздухом церезин образует больше низкомолекулярных кислот, что следует объяснить действием окислителя на третичный атом углерода в изосоединении. Кроме того, нормальный парафин при окислении не образует изоокислот, которые не раз находились при исследовании продуктов окисления церезина. Трудность отделения парафина от церезина не позволяет провести совершенно четкое различие между обоими типами углеводородов, и возможно, что многие авторы, работавшие с церезином и парафином, не имели в руках совершенно чистых образцов обоих типов углеводородов.

Развитие методов хроматографии, образование соединений включения с карбамидом и другие методы в последнее время внесли значительные изменения в представления о строении и составе церезинов и парафинов. Большая роль нафтеновых циклов в высших фракциях нефтей распространяется, по-видимому, и на твердые углеводороды нефтей. Типичные твердые углеводороды из Борислава и Шор-Су, согласно исследованиям Л. П. Казаковой и Н. И. Черножукова, представляют собой в основном циклические углеводороды, содержащие нафтеновое или ароматическое кольцо (табл. 20).

Оказалось, что чисто метановые углеводороды в двух образцах твердых углеводородов представлены только нормальными углеводородами. Точно также и в углеводородах, заключающих нафтеновые кольца, метановая часть представлена нормальной цепью. Значительно ниже содержание углеводородов, заключающих нафтеновое кольцо, связанное с изометановой цепью,

**Групповой состав твердых углеводородов, выделенных
из некоторых церезинов
(по Н. И. Черножукову)**

Нефть, местонахождение	Нормальные парафины	Изопарафины	Нормальные парафины с нафтеновым кольцом	Изопарафины с нафтеновым кольцом	Нормальные парафины с ароматическим кольцом	Изопарафины с ароматическим кольцом
Борислав	15,4	0	67,3	13,2	0	4,1
Шор-Су	12,9	0	56,6	29,7	0,8	0
Туймазы (400—500°)	10,3	10,3	22,0	38,3	14,7	4,4
Туймазы (300—400°)	50,0	0	47,1	0	2,9	0

и практически совсем мало углеводородов с нормальными или изоцепями метановых углеводородов, связанными с ароматическим кольцом. В табл. 20 приведен также состав твердых углеводородов из туймазинской нефти, показывающий, что распределение нормальных парафинов и изопарафинов, связанных с нафтеновыми кольцами, оказывается иным, откуда следует, что природа нефти имеет существенное влияние на характер твердых углеводородов.

Вопрос о строении твердых углеводородов нефти только в последнее время становится предметом детального изучения, хотя уже и теперь можно предполагать, что в обычные представления об этом классе соединений необходимо внести существенные поправки.

Горный воск, или озокерит, встречается в природе довольно редко. Главные месторождения его находятся в СССР, который является монополистом этого ископаемого. В СССР озокерит встречается в областях заведомо нефтеносных и чаще всего сопровождается самой нефтью. Озокерит представляет собой сложную смесь метановых углеводородов нормального и изостроения с преобладанием вторых, кроме того, в нем содержатся также углеводороды метанового ряда, но содержащие ароматическое или полиметиленовое ядро. Количество этих циклических примесей вообще невелико.

Озокерит имеет вид полупрозрачных или непрозрачных масс от бурого до черного цвета и встречается как в состоянии пропитывания породы, так и в довольно чистом состоянии в виде масс, заполняющих трещины в породах. Очень часто озокерит содержит переменные количества нефти, что влияет на температуру плавления. Обычные сырые образцы плавятся от 60 до 85° С. Изредка попадаются образчики с температурой плавления выше 100° С. Такой озокерит найден, например, на Ухте. После соответствующей очистки температура плавления озокерита может быть повы-

пена, причем цвет такого очищенного продукта бывает желтым, до оранжевого. Возможно получение его путем очистки серной кислотой и отбеливающими глинами совершенно бесцветного продукта.

Очевидная связь озокерита с нефтью не оставляет сомнений в том, что озокерит каким-то образом выделяется из нефти, и для объяснения механизма образования предложено несколько гипотез. Так например, предполагается, что в случае катастрофического падения давления в нефтяной залежи, где озокерит находится в растворенном состоянии, выделяется много растворенного газа, что связано с адиабатическим снижением температуры. При этом озокерит будто бы способен выделяться в твердом состоянии. Согласно другой гипотезе озокерит выделяется вследствие миграции нефти из нижних горизонтов, имеющих более высокую температуру, в верхние. При этом также предполагается возможным выделение твердого озокерита. Можно предположить также, что в случае растворения масс пропана и его гомологов в нефти, содержащей растворенный озокерит, последний будет выделяться, так как озокерит, как и парафин, плохо растворимы в низкомолекулярных метановых углеводородах. Затем нефть с растворенными газами могла мигрировать в другие коллекторы, оставляя озокерит в твердом виде. Все эти гипотезы требуют еще проверки опытным путем.

Нередко некоторые нефти, содержащие растворенный озокерит или церезин, выделяют его при продолжительном стоянии, образуя черные осадки, содержащие кроме озокерита еще минеральные примеси, смолистые вещества и т. п. Осадки озокерита наблюдались также в нефтепроводах, образуя так называемые пробки. Все эти материалы могут служить сырьем для получения чистого озокерита, хотя переработка их довольно сложна.

Озокерит применяется в промышленности для пропитывания бумаги специального назначения, для приготовления различных смазок и т. п. В этом смысле озокерит не может быть заменен парафином, не обладающим характерной для церезина вязкостью. Последняя зависит, по-видимому, от того, что церезин или озокерит при охлаждении образуют чрезвычайно мелкие кристаллы, тогда как парафин после охлаждения расплава образует сравнительно крупные агрегаты кристаллов. Специфические виды применения озокерита или церезина, получаемого из него, в связи с дефицитностью этого продукта на мировом рынке, приводят к тому, что большинство образцов иностранного происхождения представляет собой различные суррогаты, в которых главную роль играют воски, извлекаемые из бурых углей или торфа.

§ 15. Происхождение метановых углеводородов

Вопрос о происхождении метановых углеводородов практически неотделим от вопроса о происхождении нефти из органического вещества, содержащего, во всяком случае, ограниченное

количество веществ, имеющих более или менее длинную цепь углеродных атомов. Такими веществами могли бы быть, например, жирные кислоты, восковые соединения и тому подобные материалы. В торфах и бурых углях иногда содержится большое количество восков, являющихся даже предметом промышленной добычи, однако в каменных углях содержание подобных веществ совершенно незначительно. Так как переход от торфов к бурым углям и затем к каменным является достаточно хорошо доказанным, отсутствие восков в каменных углях кажется малопонятным, тем более, что воски — вещества весьма устойчивые. Если образование нефти шло аналогично образованию углей, можно было бы ожидать, что воски сапропелей могли бы сохраниться в нефти. Однако роль их в нефтях настолько мала, что их невозможно рассматривать как источник метановых углеводородов. В настоящей главе речь идет главным образом о высших парафинах, так как в процессе превращения нефти низшие парафины легко образуются из высших.

Малопревращенные нефти нафтенного и нафтенно-ароматического типа, как правило, не содержат заметных количеств парафина, но они не содержат также сколько-нибудь перспективных количеств и восков или жирных кислот. Во всяком случае этих веществ далеко недостаточно, чтобы объяснить существование нефтей с 10—15 и даже 20% твердых углеводородов. Начинаясь превращение нефти прежде всего сказывается не только в разукрупнении молекул, что повышает содержание легких фракций, но и в образовании небольших количеств изометановых углеводородов типа церезина. Больше того, именно изометановые углеводороды в легких фракциях составляют основную массу метановых углеводородов. Нормальный парафин появляется во все возрастающих количествах уже при глубоком превращении нефти, откуда следует, что именно превращение нефти дает начало парафинам и что решение вопроса о происхождении парафина нельзя отрывать от главного вопроса о порядке и механизме превращения нефти.

Следует иметь в виду, что так называемые циклические парафины свойственны также малопревращенным нефтям, однако, насколько можно судить по имеющимся данным, роль подобных циклических парафинов не слишком велика, и предполагаемый отрыв боковой цепи от ядра не мог бы дать больших количеств парафина. Кроме того, надо предположить, что боковая цепь этих углеводородов должна иметь сравнительно большую длину, чтобы могли образоваться парафины, содержащие до 35 атомов углерода. До сих пор выделенные циклические парафины содержат едва ли более 20—25 атомов углерода в цепи, причем совершенно не доказано, что речь идет об одной длинной цепи, а не о нескольких коротких. Все это не позволяет считать парафины осколком каких-то больших молекул, уже содержащих потенциальный парафин в виде боковых цепей или радикалов.

Все метановые углеводороды, начиная с бутана, при низких температурах порядка 100° имеют положительный запас свободной энергии и поэтому неустойчивы в термодинамическом понимании и склонны к превращениям в более низкомолекулярные углеводороды. Поэтому термодинамически невозможно образование высших метановых углеводородов из низших. С этой точки зрения понятно возникновение больших количеств легкокипящих метановых углеводородов из парафина. Превращение полиметиленовых углеводородов в изометановые теоретически возможно, потому что такой переход связан с уменьшением запаса свободной энергии, при условии поступления водорода извне, например, вследствие реакций конденсации ароматических углеводородов в полиароматические соединения или вследствие диспропорционирования водорода. Раскрытие кольца полиметиленов могло бы дать начало образованию метановых углеводородов изостроения в том случае, если исходные нафтенны имели радикалы, замещающие водород. Образовавшийся изометановый углеводород мог затем потерять изоцепи и за счет уменьшения молекулярного веса перейти в нормальный метановый углеводород. Однако подобные рассуждения легко применимы только к метановым углеводородам среднего и низкого молекулярного веса. Что же касается высших метановых углеводородов, то для образования сколько-нибудь длинной цепи, хотя бы и изостроения, необходимо, чтобы исходный полиметилтен имел уже готовую длинную цепь в виде радикала, или необходимо допустить, что полиметилтен содержал, например, два или три цикла, которые подвергались постепенной дециклизации с сохранением связности всех атомов углерода в течение всего процесса дециклизации. Но это мало вероятно, и не имеется экспериментального подтверждения подобного процесса. Наоборот, хорошо известно, что дециклизация сопровождается расчленением молекулы прежде всего за счет изорадикалов. Если бы в нефти существовали широкие циклы из большого числа углеродных атомов, вопрос решался бы в пользу возможного образования раскрытых циклов, т. е. более или менее длинных цепей, но подобные углеводороды полиметиленового ряда в нефти не найдены.

Таким образом, можно себе представить, что высшие метановые углеводороды изостроения, например церезин, могли бы потерять боковые цепи и превратиться в нормальные меньшего молекулярного веса и в метан (из изоцепей). При высоком молекулярном весе церезинов этот процесс мог бы дать нормальные парафины меньшего молекулярного веса, но чтобы объяснить образование подобным образом парафина, необходимо, чтобы с самого начала превращения в нефти был запас церезина, соответствующий большим количествам парафина. Между тем нафтенные нефти содержат очень мало церезинов, и высшие фракции нафтенных нефтей бедны также и изомерными метановыми углеводородами, которые не удаляются вымораживанием. Таким образом,

вопрос исходного сырья для парафинов решается отрицательно.

Опытная проверка термokatалитических превращений различных нефтяных фракций и нормального парафина показала, что парафин не образуется при термokatализе ни при каких обстоятельствах и что сам парафин образует много легких и средних фракций, а также заметное количество ароматических углеводородов. Последние можно рассматривать как тот резервуар, в который как бы уходит тот лишний углерод, который должен освободиться, чтобы обеспечить водородом образовавшиеся мелкие осколки метановых углеводородов. Кроме того, термokatализ, даже при возможно низких температурах порядка 250° или даже при более низких, приводит к образованию почти исключительно изоуглеводородов, что противоречит наличию в метановых нефтях главным образом нормальных метановых углеводородов. Конечно, лабораторная проверка подобных превращений возможна только в сжатые сроки эксперимента, вынуждающие форсировать процесс повышением температуры, и вообще не доказано, что действие, например, различных алюмосиликатов в точности повторяет природный процесс, идущий при низких температурах и в очень длительные сроки. Совсем иначе выглядел бы процесс, если бы превращение нефти сопровождалось притоком энергии высокого потенциала, например, высокой температуры, когда наступает распад длинной молекулы парафина на более короткие осколки нормального строения в виде метановых и олефиновых углеводородов, с последующим гидрированием этих олефинов. Однако для этого необходимы такие высокие температуры, каких нельзя допустить в недрах нефтяного месторождения или местонахождения.

Значительные трудности выяснения вопроса о появлении парафина, а следовательно, и низших метановых углеводородов, заставляют думать, что парафин существует в некоторых нефтях с самого начала их образования, что нефтеновые нефти не могут образовать в процессе своего превращения молекулы парафиновых высших углеводородов и что, следовательно, парафин не обязательно характеризует глубокие формы превращения нефти. Это, конечно, равносильно представлению о том, что сам исходный материал мог быть различным: один приводил к образованию парафиновых нефтей, другой — нефтеновых. Оба типа могли затем превращаться по общим законам превращения в сторону разукрупнения молекул, всегда выгодного с точки зрения перераспределения свободной энергии. В природе мы имеем примеры, когда специфика организмов оказывает влияние на структуру и состав получающихся продуктов. Так, например, силурийские сланцы Прибалтики, юрские сланцы Поволжья при перегонке совершенно не образуют парафина, который только в одном случае был обнаружен в следах. В то же время большинство других сланцев, например третичные сланцы Фушуна, шотландские

и другие при перегонке дают много парафина. Представления о разнородном материале нефти, как причине, объясняющей, почему некоторые нефти отличаются высоким содержанием парафина, частично разъясняют и другое обстоятельство. По самому смыслу понятия о превращении нефти следовало бы ожидать, что все геологически молодые нефти должны быть бедны твердыми углеводородами, в противоположность древним нефтям. Известно что некоторые авторы полагают, что сама древность нефти является достаточной причиной ее метанизации. Но в этом случае надо еще объяснить, почему существуют третичные нефти, богатые парафином? Собственно говоря, многие другие свойства древних или метановых нефтей, например сильное падение в них содержания гетерогенных элементов, нефтяных кислот, снижение оптических свойств, так же хорошо можно объяснить спецификой исходного материала, как и последующими реакциями превращения нефтяных нефтей. Исходя из представлений о разнородности исходного материала нефтей, происхождение парафина надо представлять себе аналогично его появлению при перегонке торфов, бурых углей и сланцев, где образование парафина связывается с наличием восковых веществ, хотя механизм превращения нефти и перегонка парафиногенных веществ реакции не тождественные. В этом смысле важна скорее потенциальная возможность, которая еще не предполагает механизм превращения установленным.

Парафиногенное сырье должно, очевидно, содержать повышенные количества жировых и других веществ. Отсутствие их в нефтях в заметных количествах можно объяснить тем, что карбоксильная группа отщепляется в первую очередь, и этот процесс, по-видимому, мог происходить в достаточно короткие сроки. Этим можно объяснить отсутствие в таких нефтях исходных жировых веществ. Различные представления о происхождении парафина говорят о трудности решения этого вопроса в химическом плане.

Термодинамические соображения допускают возможность и синтетического происхождения парафина.

Данные о величинах свободной энергии и ее изменений с температурой для углеводородов метанового ряда представлены в табл. 21 и на рис. 9 и 10.

Можно видеть, что наименьшей величиной свободной энергии обладает метан. В гомологическом ряду величина свободной энергии, приходящаяся на один атом углерода, закономерно возрастает. Для низших членов ряда различия между соседними гомологами наиболее значительны, но по мере перехода к высшим членам эта разница постепенно сглаживается. Если для пары метан — этан разность достигает величины 8,25 ккал, то для пары пропан — бутан она равна 0,857 ккал, для пары бутан — пентан 0,63 ккал. При переходе к высшим членам ряда разность постепенно стремится к нулю, — например, для пары $C_{39}H_{80}$ — $C_{40}H_{82}$

Свободная энергия образования на 1 атом углерода, ккал

Углеводороды	Формула	Температура, °К					
		300	500	700	1000	1300	1500
Метан	CH_4	-12,17	-7,84	-3,05	4,61	12,50	17,79
Этан	C_2H_6	- 3,89	-0,59	5,45	13,06	20,81	26,00
<i>n</i> -Бутан	C_4H_{10}	- 0,99	3,64	8,55	16,12	23,76	28,85
<i>n</i> -Гексан	C_6H_{14}	0,03	4,72	9,66	17,26	24,90	29,99
<i>n</i> -Октан	C_8H_{18}	0,54	5,25	10,22	17,82	25,46	30,55
<i>n</i> -Декал	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0,84	5,58	10,56	18,18	25,82	30,91
<i>n</i> -Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	1,04	5,79	10,78	18,40	26,05	31,14
<i>n</i> -Тетрадекан	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	1,18	5,95	10,94	18,58	26,22	31,31
<i>n</i> -Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	1,29	6,07	11,06	18,69	26,34	31,43
<i>n</i> -Октадекан	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	1,38	6,15	11,15	18,79	26,44	31,53
<i>n</i> -Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	1,45	6,24	11,23	18,87	26,52	31,61

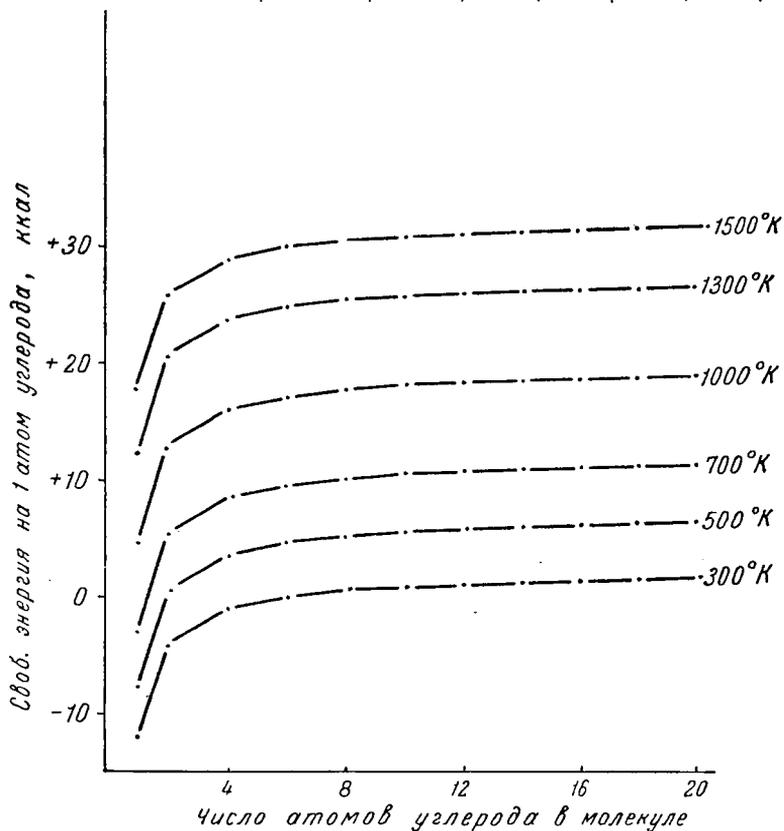


Рис. 9. Свободные энергии метановых углеводородов в зависимости от числа углеродных атомов.

разница почти уже неувеличилась и составляет всего лишь 0,008 ккал.

Создается впечатление, что для высших членов ряда постепенное наращивание длины цепи становится таким же закономерным явлением, как и постепенное отщепление углеродных атомов — величина свободной энергии, приходящаяся на один атом углерода, практически не меняется. Такое энергетическое «без-

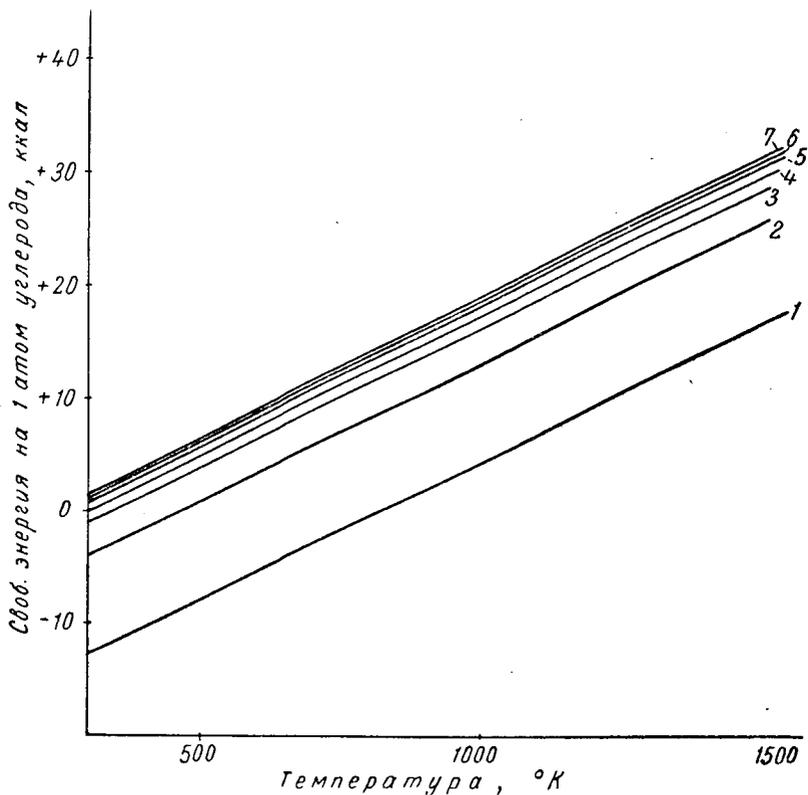


Рис. 10. Изменение свободной энергии в гомологическом ряду метана в зависимости от температуры.

Кривые: 1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — гексан; 5 — октан; 6 — додекан; 7 — додекан.

различие» к реакциям синтеза или распада наводит на мысль о том, что в очень большой цепеобразной молекуле энергетические взаимодействия по цепи локализуются на сравнительно коротких участках и не распространяются на всю молекулу.

Сравнительно небольшие изменения внешних условий могут привести или к росту цепи или отщеплению ее отдельных частей.

Аналогично построены молекулы углеводородов, получаемых в процессах синтеза бензина из CO и H₂ и при каталитической полимеризации этилена. Разница состоит только в величине

молекулярного веса. По этому признаку можно составить гомологический ряд:

Парафины → церезины → продукты синтеза из CO и H_2 → полиэтилен.

В этом ряду с изменением молекулярного веса меняются физические свойства, но общий принцип построения молекулы остается одним и тем же. Если существует глубокая аналогия в строении молекулы, то можно предположить, что и механизм образования всех членов этого ряда имеет между собой много общего.

Если вспомнить, что и синтетический бензин и полиэтилен получают в результате цепного взаимодействия бирадикалов типа — CH_2 — или — CH_2 — CH_2 —, то логично предположить, что и нефтяные высшие углеводороды получают каким-то схожим механизмом. Таким образом, вопрос о происхождении парафина еще не может считаться решенным.

Выше было показано, что наличие твердых углеводородов ассоциируется с определенным комплексом свойств нефти. Можно, конечно, рассматривать это обстоятельство как признак определенного состава и строения исходного для нефти материала, но можно также видеть в этом и различия в стадиях или условиях превращения нефти в процессе ее закономерного развития. Обе точки зрения не противоречат друг другу, каждая из них дополняет другую. В самом деле, возвращаясь к аналогии нефтяных твердых углеводородов синтетического бензина и полимеризации этилена, можно предположить, что и нефтяной парафин, и церезин образовались в результате наращивания цепи углеводорода при воздействии свободных бирадикалов. Во всех случаях большое значение имеют и исходный материал, и условия его превращения.

Если допустить, что определенный вид исходного органического вещества или определенные условия превращения создают возможность генерации бирадикалов, то сразу же объясняется различие в содержании твердых углеводородов для разных нефтей. Очевидно, что не во всех случаях исходный материал и его условия преобразования возникшей из него нефти могли привести к возникновению и дальнейшему сохранению на определенном этапе развития твердых углеводородов. Если вспомнить, что парафины содержатся в различных по условиям залегания нефтях, например в каменноугольных сернистых нефтях Поволжья и практически не содержащих серы третичных нефтях Грозного, то станет ясным, что большое значение все же имеют и условия превращения.

Полимеризация этилена и восстановление окиси углерода водородом не идут без воздействия внешнего давления или катализаторов, т. е. внешние условия имеют значение для прохождения процесса наращивания длинной метановой цепи. Там, где в силу внешних и внутренних условий становится возможным процесс возникновения свободных радикалов, принципиально

возможен и процесс возникновения высших углеводов, так как с термодинамической точки зрения, как мы видели выше, такой процесс не сопровождается существенными изменениями свободной энергии. В сложившихся условиях наращивание цепи идет только до известного предела — процессы синтеза и распада одинаково закономерны. Вероятно, чем больше давление, тем длиннее возникающая цепь.

§ 16. Природный газ

Все нефтяные месторождения сопровождаются газообразными углеводородами, в которых всегда преобладает метан. Количество газа в куб. метрах на тонну нефти называется газовым фактором. Эта величина прямо указывает на родство газа и нефти и позволяет рассматривать газ как легкую часть нефти, т. е. как фракцию нефти. Содержание в газе бутана, пентана и небольшого количества высших гомологов еще больше сближает газ с нефтью. Собственно говоря, в геохимическом понимании природный газ и жидкая нефть, содержащая в растворенном состоянии твердые компоненты (парафин, смолистые вещества), должны рассматриваться как один комплекс. Изучение, например, группового состава нефти в этом смысле приближается по своей значимости к изучению какой-нибудь одной более или менее широкой фракции и не может дать правильного заключения о тех взаимоотношениях, которые связывают нефть с газом в одно целое.

В природе встречаются и такие газы, в которых наряду с метаном содержатся углекислый газ, сероводород и азот, при отсутствии гомологов метана. Такие газы рассматриваются как биогенные продукты разложения клетчатки (болотный газ). Наличие в таких газах азота объясняется попаданием в газ атмосферного воздуха в тех случаях, когда в газе присутствуют также аргон и гелий, не участвующие в химическом составе живых организмов. Если отношение аргона к азоту в газе ниже отношения аргона к атмосферному азоту, принято считать, в учете химической инертности аргона, что азот в данном газе имеет невоздушное происхождение, т. е. является продуктом распада белков и тому подобных живых соединений организмов.

Так как микроорганизмы не в состоянии создать углеводородную молекулу крупнее метана, наличие в газе гомологов метана является убедительным признаком нефтяного происхождения газа, и этот признак используется в газовой разведке нефтяных месторождений. Само по себе наличие метана в природном газе еще не доказывает связи с нефтью, потому что жизнь повсеместна, и метан практически всегда присутствует в почвенном слое, конечно, в ничтожных концентрациях.

Газ, сопровождающий нефть, находится обыкновенно под давлением, часто достигающим больших величин, лишь приблизительно соответствующих гидростатическому давлению столба воды,

отвечающего глубине каждого данного месторождения. Так как солевые растворы имеют более высокий удельный вес, в некоторых случаях давление газа может оказаться и выше гидростатического. При вскрытии нефтяного горизонта давление газа достигает наибольших величин, однако по мере эксплуатации скважины давление падает, и исчезает одна из причин, заставляющих нефть выбрасываться на поверхность в виде газо-жидкостной смеси. При закрытии скважины давление газа может в ней восстановиться за счет притока газа из прилегающих участков нефтяного месторождения при условии, конечно, если запасы газа в недрах велики по сравнению с количеством выброшенной нефти. Восстановление давления объясняется гравиметрическими условиями перемещающихся в недрах масс воды.

Для понимания процессов, влияющих на состав природного газа, надо иметь в виду физические свойства газа, главным образом температуру нефтяного пласта и растворимость газов в нефти. Эти свойства приведены в табл. 22.

Таблица 22

Свойства газообразных углеводородов и пентана

Углеводороды	Температура кипения, °С	Критическая температура, °С	Критическое давление для превращения газа в жидкость, кг/см ²	Давление, для превращения газа в жидкость		Уд. вес на воздухе	Вес 1 л газа при 0° 760 мм рт. ст., г
				21° С	32° С		
				Метан . . .	-160		
Этан . . .	-84,1	+ 35	46,80	37,6	48	1,038	1,3564
Пропан . . .	-44,1	+ 97	46,55	9,14	11,60	1,529	2,0196
Бутан . . .	+0,3	+153	36,70	2,58	3,74	2,007	2,6726
Изобутан . .	-12	+134	37,8	3,6	4,8	2,007	2,6726
Пентан . . .	+36,4	+191,2	34,20	0,56	0,83	2,491	—

Критическая температура метана, как видно из табл. 22, равна - 95,5°С, и, следовательно, метан в недрах может присутствовать только в газовой фазе. Однако частично метан может растворяться в нефти, что, впрочем, едва ли может значительно изменить состав газа. Критическая температура этана уже +35°, а давление при критической температуре 46,8 атм. Так как многие нефтяные месторождения характеризуются температурами порядка 30—40°, очевидно, что этан, и тем более его гомологи, могут находиться в нефти в виде растворов, из которых этан должен выделяться при понижении давления. Эти отношения хорошо иллюстрируются составом газа, выделяющегося из нефти в различные периоды эксплуатации. Вначале, когда давление высоко, газ практически состоит из метана, но по мере

эксплуатации и снижения давления в газе нарастает содержание гомологов метана. Поэтому в конце эксплуатации нефтяного горизонта выделяются все меньшие количества газа, с постепенным повышающимся удельным весом. В таком газе могут содержаться значительные количества жидких бензиновых углеводородов.

Температура в нефтяном месторождении имеет большое влияние на химический состав газов. Например, в Грозном температура нефти в горизонтах, содержащих ее, достигает 80—90°, и, следовательно, этан и пропан, а также значительное количество ближайших гомологов не могут находиться в жидкой фазе, и поэтому грозненские газы содержат большое количество легких бензиновых компонентов. Например, содержание бензина в одном куб. метре газа достигает одного килограмма и выше, тогда как в бакинских месторождениях, температура которых гораздо ниже, газ выделяется «топкий», т. е. содержащий бензин в количестве всего сотни граммов на куб. метр газа.

Эта зависимость состава газа от давления и температуры делает условным углеводородный состав газов. Он сохраняет свое значение лишь на определенном отрезке времени, и поэтому действительные соотношения компонентов газа, т. е. процентное содержание тех или иных углеводородов, плохо поддаются учету, преследующему задачу выяснения отношения отдельных углеводородных компонентов ко всей массе нефти. Между тем, с геохимической точки зрения, было бы очень интересно знать, например, весовое содержание всех газовых компонентов в системе газ — нефть.

В табл. 23 приведен углеводородный состав природных газов некоторых месторождений, а также содержание бензиновых углеводородов в граммах на куб. метр. Данные табл. 23 дают состав газов в объемных процентах, в весовых же процентах получаются совершенно иные значения, особенно в случае газов, имеющих высокий удельный вес.

Для №№ 6 по 16 показано содержание суммы всех тяжелых углеводородов выше метана. Для №№ 8 по 16 недостача суммы до 100 относится к азоту.

В природных газах не найдены водород, окись углерода, а также непредельные углеводороды. В некоторых старых анализах газа приводятся иногда данные о высоком содержании водорода или олефинов, но новые анализы сократили до нуля содержание этих газов. В природе тем не менее встречались газы, содержащие водород, несмотря на тщательные условия сбора газа и его анализа современными методами. Надо сказать, что это чрезвычайно редкие случаи, требующие еще изучения.

При обыкновенной температуре природный газ частично растворяется в жидких нефтяных фракциях. Пропан и, конечно, бутан поглощаются из газовой смеси, например керосином, из которого могут быть выделены обратно в концентрированном состоянии. Под давлением в нефть переходит и этан, частично

Состав природных газов СССР, объемн. %

Месторождение	Уд. вес	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	Бензин, г/м ³
1. Балаханы	0,6287	93,4	0,06	0,03	0,23	0,68	5,6	28,0
2. Биби-Эйбат	0,6271	93,7	2,15	—	—	1,68	2,4	71,8
3. Грозный	1,350	44,0	8,1	14,2	18,4	15,3	—	840
4. Майкоп	1,05	53,6	14,2	11,7	8,2	5,4	6,9	220
5. Сураханы	0,6645	89,8	0,16	0,13	0,28	1,26	8,4	52
6. Малгобек	—	86,6	—	6,6	—	—	6,8	—
7. Небит-Даг	—	90,7	—	6,3	—	—	3,0	—
8. Ишимбай	—	42,9	—	47,3	—	—	0,3	—
9. Краснокамск	—	19,4	—	48,6	—	—	0,4	—
10. Магат	—	91,4	—	4,4	—	—	0,4	—
11. Фергана	—	63,0	—	27,3	—	—	3,0	—
12. Елшанка	—	93,2	—	3,4	—	—	—	—
13. Дашава	—	97,8	—	0,8	—	—	0	—
14. Мельниково	—	88,0	—	0,2	—	—	—	—
15. Шебелинка	—	93,0	4,5	0,8	0,6	0,5	0,1	—
16. Бог-Бога вулкан	—	94,7	—	0,3	—	—	1,6	—
17. Ставрополь	0,560	98,8	0,3	0,2	0,1	—	0,2	—
18. Газли	0,589	94,9	3,5	0,9	0,6	—	0,1	—

и метан, отчего удельный вес нефти сильно понижается, так же как и вязкостные свойства. Парафин и асфальтены нерастворимы в жидком пропане, поэтому можно ожидать выделения этих составных частей в нефтяном месторождении, если температура в нем не превышает примерно 30°. Обработка нефти жидким пропаном положена в основу технологического процесса депарафинизации нефти или ее продуктов перегонки.

При больших давлениях нефть растворяется в газах. Это явление обратной растворимости в настоящее время привлекается для объяснения образования так называемых газоконденсатных месторождений. Само явление обратной растворимости нефти в газе находит себе объяснение в практической несжимаемости нефти, вследствие чего ее удельный вес с ростом давления изменяется мало. Наоборот, газы сжимаются сильно и выше их критической температуры при давлении, например, в 500 атм занимают объем в 500 раз меньший. Вес одного литра этана равен при нормальных условиях давления и температуры 1,356 г, метана 0,7168 г. При давлении в 500 атм вес одного литра этих газов составляет соответственно 678 и 358 г. Подобным же образом можно подсчитать, что один литр пропана при температуре выше критической весил бы 1009 г, т. е. много больше веса литра нефти среднего удельного веса, т. е. примерно 850 г. Поэтому при высоких давлениях нефть должна раствориться в сжатом пропане или в смесях с пропаном. При давлении в 750 атм нефть должна

раствориться в чистом этане, вес одного литра которого составлял бы около 1017 г.

Таким образом, чем больше вес литра газа, тем при меньшем давлении нефть будет переходить в раствор в сжатом газе. Нефть легко растворяется в удельно тяжелом углекислом газе, а также в метане, если к нему добавлено некоторое количество пентана. В раствор в сжатом газе может перейти вся нефть, за исключением асфальтенов, не растворимых в легких углеводородах, к которым по свойствам приближается смесь сжатых газов. Обратное растворение нефти в газе рассматривается как причина перемещения или миграции нефти в области с меньшим давлением, в которых и происходит разделение смеси на газ и жидкую нефть.

С. П. Максимов, Н. А. Еременко с сотрудниками провели изучение изменения состава попутного ¹ газа в зависимости от возраста вмещающих отложений.

Полученные результаты приведены в табл. 24.

Таблица 24

Изменение состава попутного газа с возрастом вмещающих пород

Возраст вмещающих пород	Количество образцов	Средний состав газа, объемн. %								
		H ₂ S	CO ₂	N ₂	CH ₄	Тяжелые углеводороды	СН ₄ тяжелые углеводороды	n-бутан изобутан	n-пентан изопентан	He Ar
Третичный . . .	196	0,12	1,05	0,03	95,44	3,36	28,5	0,9	0,1	0,03
Меловой	38	0,75	1,50	5,00	89,05	2,30	39,0	0,6	—	0,15
Юрский	32	0,88	1,52	3,34	72,52	21,44	3,4	0,7	0,7	0,18
Пермский	45	0,49	0,56	8,52	63,41	26,58	2,4	1,4	0,8	0,35
Каменноугольный	41	2,48	1,07	11,04	44,65	41,76	1,1	2,4	0,9	0,65
Девонский . . .	31	0,60	0,59	12,87	41,20	45,75	0,9	3,0	1,0	2,50

Конечно, эти данные следует понимать как среднестатистические, которые могут меняться как для разных месторождений, так и в ходе истощения нефтяного пласта. В общем, с увеличением стратиграфической глубины залегания нефтяных залежей в составе попутного газа отмечается следующее.

1. Уменьшение содержания метана и увеличение содержания тяжелых углеводородов.

2. Увеличение содержания азота.

3. Увеличение отношения содержания нормального бутана к содержанию изобутана.

¹ Попутным газом называется не весь газ данного месторождения, а газ, растворенный в нефти и выделенный из нее при добыче.

4. Увеличение отношения содержания нормального пентана к содержанию изопентанов.

5. Увеличение отношения содержания гелия к содержанию аргона.

6. Содержание сероводорода и углекислоты меняется закономерно.

Авторы отмечают, что эта общая тенденция изменения состава не только попутных, но и свободных газов с возрастом вмещающих пород остается в силе.

Рассматривая зависимость между составом природных газов и их геологическим возрастом, В. А. Соколов пришел к заключению, что кроме влияния состава пород, вмещающих газ, какую-то роль играет и возраст пород. Однако нельзя сказать, какая причина является более эффективной. Можно привести много примеров, когда содержание азота в газах довольно велико, несмотря на молодой возраст газового месторождения, но известны примеры обратных отношений. Содержание гелия в газах, как правило, очень невелико, однако зависимость количества гелия и азота в газе очевидна, как показывает извлечение из таблицы, приводимой В. А. Соколовым (табл. 25).

Таблица 25

Состав газов, наиболее богатых гелием, из месторождений США, объемн. %

Местонахождение	Возраст	Глубина, м	CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	N ₂	He
Колорадо	Юра	277	—	—	12,2	79,71	7,18
Канзас	—	152	10,54	1,64	0,13	85,58	2,13
Монтана	Нижний карбон	610	65,60	31,01	0,90	2,14	0,25
Оклахома	Верхний карбон	316	30,33	26,70	0,49	42,12	0,39
Огайо	Силур	762	77,30	7,60	—	14,67	0,43
Техас	Верхний карбон	488	51,3	10,4	0,10	37,20	1,00
Юта	Пермь	950	—	5,7	31,70	62,33	1,31
Юта	Юра	262	5,10	2,3	1,10	84,40	7,16
Уайоминг	Верхний мел	611	70,86	1,12	1,12	26,04	0,86
Онтарио	Силур	137	84,40	3,00	—	12,10	0,80

Если содержание гелия связывать с явлениями радиоактивного распада, то можно принять, что древние породы должны содержать гелия больше, а так как связь между содержанием гелия и азота очевидна, повышенное содержание приходится связывать также с возрастом пород. Весь этот вопрос еще слишком неясен, прежде всего потому, что источники азота в газе неизвестны,

хотя и можно предполагать происхождение его из разрушенных азотистых соединений нефти.

Неоднократно делались попытки связать состав газов и их возраст какими-либо закономерностями. Самая идея подобного взаимоотношения правильна, потому что деградация молекул продолжается в течение всей геохимической истории нефти, хотя и замедляется в конце процесса. Теоретически можно ожидать, что древние газы должны содержать больше ближайших гомологов метана, чем газы начальных этапов превращения. Можно также ожидать, что переход азотистых соединений в азот должен относительно увеличить концентрацию азота в древних газах. Возможно, что подобное положение вещей и удалось бы показать анализами газа, однако на пути решения подобной задачи появляется множество затруднений: во-первых, газ представляет собой подвижную систему углеводородов, смесь которых неизбежно должна менять свой состав в зависимости от давления и температуры, особенно при наличии такого растворителя, как нефть; во-вторых, миграция газа связана с своеобразным хроматографическим разделением компонентов вследствие различий в молекулярном весе и вязкости компонентов; в-третьих, в каждом месторождении можно предполагать частичное удаление наиболее легких компонентов (метана) в силу диффузии и подобных явлений, наконец, нельзя не считаться с тем, что нет практической возможности принимать известным количественное соотношение между газообразными и жидкими углеводородами нефти. Все это приводит к тому, что всякая проба газа, отобранная для исследования, будет случайной, т. е. обособленной от той среды, из которой она взята. Тем не менее изучение состава природных газов иногда позволяет наметить кое-какие закономерности, отражающие действительное положение дела.

Наряду с этими доказательствами связи между составом газа и возрастом его встречаются анализы, явно не обнаруживающие подобной связи. Например, В. А. Соколов указывает, что в одних случаях «общее содержание тяжелых углеводородов, начиная с этана, составляет всего 3—4%, а в других оно достигает 40—50% и превышает содержание метана. Какой-либо зависимости между содержанием тяжелых углеводородов и возрастом не замечается, хотя в палеозойских отложениях среднее содержание тяжелых в среднем несколько выше, чем в третичных». Далее В. А. Соколов отмечает, что содержание углекислого газа невелико и в общем не превышает 7—8%, хотя в некоторых случаях оно резко возрастает. Сравнение палеозойских и третичных месторождений показывает, что содержание углекислоты в палеозойских месторождениях в среднем ниже, чем в третичных. Здесь, пожалуй, можно было бы видеть следствие начальных этапов превращения органического исходного вещества углеводородов, потому что изменения должны были в первую очередь зависеть от потери кислорода в виде воды и

углекислого газа. Если бы углекислый газ не был таким активным компонентом, т. е. не обладал бы способностью растворяться в воде и удаляться вместе с ней и не мог бы уходить в виде водных растворов бикарбонатов, все ожидаемые взаимоотношения выглядели бы эффективнее. Учитывая все эти обстоятельства, падение содержания углекислого газа в палеозойских месторождениях можно объяснить, с одной стороны, исчезновением части углекислого газа и, с другой — относительным падением концентрации в силу несомненного возрастания газовых углеводородных молекул именно в палеозойских месторождениях.

Отмечалась также зависимость состава природных газов от характера заключающих его пород. Если учесть малую химическую активность низших углеводородов и их термодинамическую устойчивость, становится понятным встречающиеся здесь затруднения в установлении каких-либо взаимоотношений. Зато в отношении активных компонентов, таких как углекислый газ и сероводород, можно было бы, казалось, наметить те или иные закономерности. К сожалению, четкую зависимость до сих пор установить не удалось, хотя в некоторых случаях отмечалось, что газ (нефть,) находящийся в контакте с сульфатами, например, с гипсом или сульфидами (пирит), содержит относительно больше сероводорода. Биологический фактор в подобных случаях имел, вероятно, немалое значение. Отмечалось также, что содержание азота выше в тех случаях, когда в газовом месторождении принимают участие известняки и гипсы. Химическая интерпретация в этом случае остается еще не разрешенным вопросом и самое явление едва ли носит достаточно общий характер, чтобы можно было оправдать самую постановку вопроса на основе имеющегося материала.

Газы, растворенные в нефти, полученной из скважины, как и следовало бы ожидать, имеют индивидуальный состав, обратный тому, что мы видим в промышленных газовых массах.

Таблица 26

Состав газов, растворенных в нефтях, вес. %
(по данным С. Н. Павловой)

Наименование нефти	Выход, вес. %	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	изо- C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀
Радаевская	0,53	—	1,5	30,8	14,3	53,4
Якушинская	1,43	1,9	3,6	32,8	11,3	50,4
Яблоновская	0,57	0,4	2,7	32,4	12,1	57,4
Мухановская	1,60	—	—	11,0	12,5	52,4
Покровская	2,30	—	3,3	29,8	13,4	75,6
Серноводская	1,14	—	9,9	16,9	16,3	65,9
Ромашкинская	0,88	2,2	2,4	13,1	22,9	59,4
Бавлинская	1,39	0,5	1,2	16,6	10,0	71,7

Табл. 26 показывает, что основным компонентом являются оба бутана, в меньших количествах содержится пропан, еще меньше этана и метана только следы.

В этой таблице количества газов показаны в весовых процентах и в среднем количества пропана и обоих бутанов составляют: пропана 23, изобутана 14 и нормального бутана 61%. Таким образом, на одну молекулу пропана приходится около 3 молекул смеси бутанов. Такой подсчет был бы верным, если бы имелась уверенность, что в нефти растворены весь пропан и бутан, имевшиеся в нефти. Если это еще можно допустить для бутанов, то вряд ли возможно для пропана. Во всяком случае очень интересно, что изобутана примерно в 4 раза меньше, чем нормального бутана.

ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 17. Общее содержание в нефти

Полиметиленовые углеводороды содержат замкнутую цепь из групп CH_2 и поэтому, несмотря на формулу C_nH_{2n} , отвечающую олефинам, имеют насыщенный характер. Замкнутая цепь может содержать от трех до гораздо большего числа метиленовых групп, образуя неравноценные по устойчивости циклические системы. Терминология полиметиленовых углеводородов не приобрела общепринятого характера, один и тот же углеводород называется разными авторами различно. Так например, гексаметилен, имеющий шестичленный цикл, может быть назван также циклогексаном, гексагидробензолом и гексанафтенем. В последнее время предложено еще называть полиметиленовые углеводороды цикланами (сокращенно от циклоалканов), и для отнесения к тому или иному классу соединений этой большой группы, добавляется слово, обозначающее число углеродных атомов в цикле. Например, гексациклан и его изомер метилпентациклан.

Предложенный В. В. Марковниковым термин нафтенов постепенно выходит из употребления, так как не характеризует цикла. Обычно этот термин удобен в тех случаях, когда речь идет вообще о классах углеводородов и когда вопрос о структуре ядра приобретает второстепенное значение, особенно в случае отсутствия данных об этой структуре. Так например, в групповом анализе нефти речь идет о нафтенах, в понятие о которых включаются и полинафтены, т. е. полициклические полиметиленовые углеводороды.

В органической химии вопрос об устойчивости полиметиленовых углеводородов хорошо разработан на основе представлений Байера и в настоящей книге не рассматривается. Устойчивыми системами являются пентаметиленовые и гексаметиленовые углеводороды, и они же представляют этот класс углеводородов в нефти. Поиски других циклических систем до сих пор не увенчались успехом, хотя известно несколько работ, претендующих

на открытие в нефти семичленного полиметилена, точно, впрочем, не доказанного. Высшие фракции нефти содержат также бициклические и трициклические полиметиленовые углеводороды различного строения (C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4}), главным образом такие, в которых оба цикла имеют два общих углеродных атома (как в нафталине). Кроме того, в нефти найдены углеводороды, представляющие собой различные комбинации пяти- и шестичленных циклов, часто содержащие также ароматический цикл.

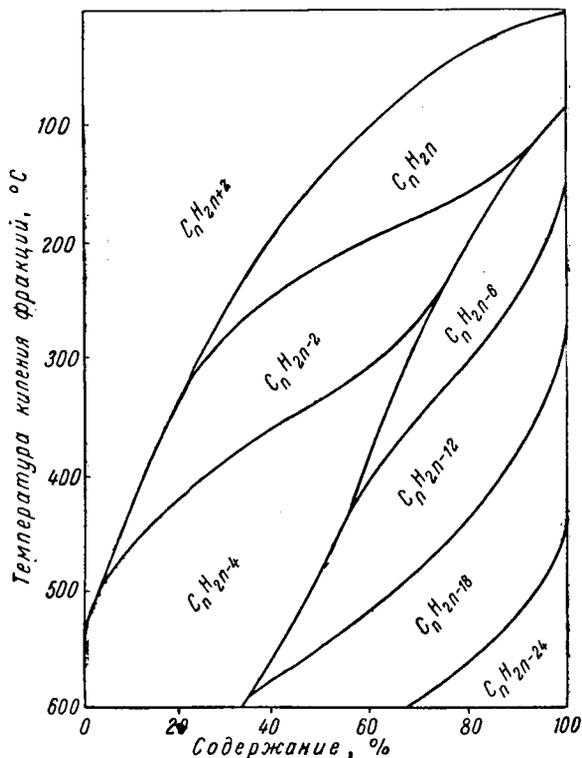


Рис. 11. Схематическое распределение углеводородов различных классов по фракциям нефти.

Распределение моно-, би- и трициклических углеводородов в нефти подчиняется известным законам. Мононафты с длинной цепью углеродных атомов в боковой цепи термодинамически менее устойчивы, чем замещенные двумя или тремя более короткими цепями. В силу этого существует некоторый предел усложнения моноциклических полиметиленовых углеводородов.

На рис. 11 показано примерное распределение в нефти метановых, различных полиметиленовых и ароматических углеводородов. Из этой диаграммы видно, что моноциклические полиметилены исчезают во фракциях, кипящих между 300—350°.

бициклические содержатся во фракциях примерно от 160 до 500°, причем количество их убывает после 400°. Трициклические находятся во фракциях нефти, кипящих выше 350—400°. Это распределение классов углеводородов подвержено значительным колебаниям.

Количественное соотношение классов углеводородов сильно зависит от типа нефти. Еще заметнее эта разница для отдельных видов полиметиленовых и ароматических углеводородов. На рис. 11 показано примерное распределение всех классов углеводородов в средней по составу нефти.

В табл. 27 показано примерное соотношение углеводородов в разных фракциях нефти.

Таблица 27

Распределение типов углеводородов во фракциях нефти, вес. %

Температура выкипания фракций, °С	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-6}	C_nH_{2n-12}	C_nH_{2n-18}	C_nH_{2n-24}
До 100	80	15	—	—	5	—	—	—
100—200	60	20	5	—	10	5	—	—
200—300	30	10	30	5	10	10	5	—
300—400	15	15	10	25	—	20	10	5
400—500	5	—	5	35	—	20	30	5
Выше 500	—	—	—	30	—	10	40	20

В среднем нефти содержат от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов. Легкие метановые нефти содержат, примерно, втрое меньше этих углеводородов, чем нефтяные нефти, где содержание их в некоторых случаях достигает 80% при сильно сокращенном количестве метановых углеводородов.

Удельный вес полиметиленовых углеводородов зависит для одноименных фракций от типа нефти. Легкие нефти содержат полиметиленовые углеводороды с более низким удельным весом.

На рис. 12 наглядно изображены существующие здесь отношения. Данные этой диаграммы не могут, конечно, претендовать на большую точность, так как полинафтены выделялись различными методами, тем не менее порядок величин более или менее соответствует действительности. Какой-нибудь бициклический углеводород ряда C_nH_{2n-2} может содержать несколько метановых радикалов, что должно, конечно, увеличить его температуру кипения, и в то же время при этой же температуре кипения может перегоняться трициклический углеводород, содержащий меньшее количество радикалов и перегоняющийся в тех же пределах, что и бициклический, но обладающий более высоким удельным весом.

Для иллюстрации численных величин и характеристики рядов высших полиметиленовых углеводородов приводится табл. 28, составленная на основе исследования ГрозНИИ.

Эта таблица показывает цикличность полиметиленовых углеводородов в зависимости от класса нефти, из которой эти углеводороды были выделены. Дробные показатели в формулах и ряд углеводородов выведены из элементарного состава и объясняются тем, что исследованные углеводороды могли представлять собой смеси углеводородов различной цикличности.

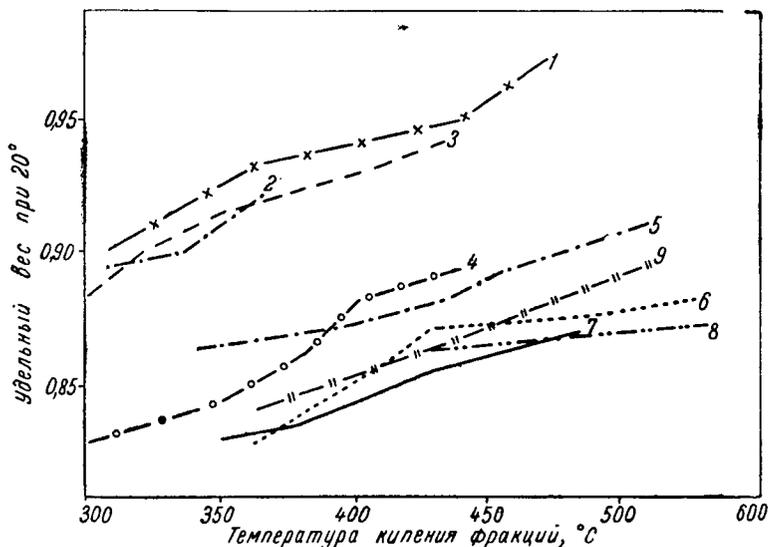


Рис. 12. Удельный вес высших полиметиленовых углеводородов из различных нефтей.

Нефти: 1 — Калифорнии; 2 — Луизианы; 3 — Техаса; 4 — Огайо; 5 — калужская; 6 — Пенсильвании; 7 — грозненская парафинистая; 8 — доссорская; 9 — майкопская.

Распределение полиметиленовых углеводородов по фракциям нефти в процентах показано в табл. 29.

Хотя данные этой таблицы и не вполне точны, тем не менее порядок величин и их последовательность для каждой нефти сохраняют свое значение. Прежде всего следует отметить значительную равномерность содержания полиметиленовых углеводородов по всем фракциям, лишь небольшое повышение их в области самых высококипящих фракций нефти, а также сходство в этом отношении всех типов нефтей; исключение составляют только нефти Второго Баку. Это постоянство содержания полиметиленовых углеводородов объясняется тем, что, как правило, во всех нефтях содержание метановых углеводородов с повышением температуры отбора фракций падает быстро, содержание же ароматических — медленно возрастает. Поэтому, если рассматривать только три типовых компонента нефти, т. е. метановые, полиметиленовые и ароматические, содержание полиметиленовых

Свойства полиметиленовых углеводородов, выделенных из высших фракций некоторых нефтей

Нефть	Фракция, °С	d_4^{20}	Молекулярный вес	Расчетная формула	Ряд, установленный по расчетной формуле
Калужская	333—363	0,864	244	$C_{17,5}H_{33,2}$	$C_nH_{2n-1,3}$
	363—393	0,866	277	$C_{19,9}H_{37,7}$	$C_nH_{2n-2,1}$
	424—453	0,882	341	$C_{24,6}H_{46}$	$C_nH_{2n-3,2}$
	453—483	0,899	390	$C_{28,1}H_{52,2}$	C_nH_{2n-4}
	483—512	0,908	413	$C_{29,8}H_{54,9}$	$C_nH_{2n-4,7}$
Балаханская	328—370	0,851	241	$C_{17,1}H_{33,7}$	$C_nH_{2n-1,3}$
	426—468	0,889	336	$C_{24,1}H_{45,5}$	$C_nH_{2n-2,7}$
	482—526	0,889	400	$C_{18,8}H_{53,6}$	C_nH_{2n-4}
Грозненская парафинистая	320—363	0,826	262	$C_{18,7}H_{37,3}$	C_nH_{2n}
	363—405	0,839	292	$C_{20,9}H_{41,2}$	$C_nH_{2n-0,6}$
	420—461	0,862	363	$C_{26}H_{50,3}$	$C_nH_{2n-1,7}$
	461—504	0,874	392	$C_{28,1}H_{53,7}$	$C_nH_{2n-2,5}$
Майкопская	339—387	0,841	278	$C_{20}H_{37,6}$	$C_nH_{2n-2,4}$
	436—485	0,872	379	$C_{27,3}H_{51,5}$	$C_nH_{2n-3,1}$
	485—526	0,889	437	$C_{31,4}H_{59}$	$C_nH_{2n-3,8}$

Таблица 29

Содержание полиметиленовых углеводородов в последовательных фракциях некоторых нефтей, вес. %

Фракции, °С	Суражаны	Балаханы	Грозный, бес- парафинистая	Грозный, па- рафинистая	Доссор	Ишимбаево	Искине	Шугурово	Искине
95—122	81	68	48	37	63	29	35	23	37
122—150	51	66	45	30	67	24	23	21	30
150—200	66	55	55	29	69	28	33	29	28
200—250	66	74	63	36	72	35	35	42	34
250—300	70	78	59	44	78	28	38	41	44
300—350	70	78	65	54	80	30	38	40	54
350—400	74	76	62	62	83	40	54	—	57
400—450	78	74	57	71	83	33	87	33	44
450—500	81	74	56	70	80	30	86	35	34
500—550	78	76	56	71	82	30	84	28	24

углеводородов получается как разность между 100% и суммой метановых и ароматических углеводородов; концентрация полиметиленовых должна оставаться во всех фракциях более или менее постоянной или медленно возрастать.

§ 18. Физические свойства полиметиленовых углеводородов

По всем физическим свойствам полиметиленовые углеводороды близки к метановым; удельные веса приблизительно являются средними между метановыми и ароматическими углеводородами, температуры плавления для всех низших членов лежат очень низко. Параметр рефракции для моноциклических и полициклических полиметиленов следующий:

Моноциклические	1,0395
Бициклические	1,0326
Трициклические	1,0242

Таблица 30

Свойства полиметиленовых углеводородов

Углеводороды	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Циклопентан	-94,4	49,3	0,7454	1,4064
Метилциклопентан	-142,7	71,9	0,7488	1,4099
Этилциклопентан	-137,9	103,4	0,7657	1,4197
1,1-Диметилциклопентан	-76,4	87,5	0,7523	1,4126
1,2 » , <i>цис</i>	-52,5	99,2	0,7723	1,4276
1,2 » , <i>транс</i>	-120,0	91,9	0,7519	1,4120
1,3 »	-136,7	90,7	0,7456	1,4076
Пропилциклопентан	-120,3	130,8	0,7756	1,4265
Изопропилциклопентан	-112,7	126,8	0,7766	1,4265
1,2-Метилэтилциклопентан, <i>цис</i>		128,2	0,7850	
1,2 » , <i>транс</i>		121,4	0,7691	
1,3 »		120,7	0,7669	1,4210
Бутилциклопентан	-108,2	156,8	0,7843	1,4315
Изоамилциклопентан		169,0	0,784	1,432
Циклогексан	-6,5	80,8	0,7781	1,4264
Метилциклогексан	-126,3	100,8	0,7692	1,4230
Этилциклогексан	-114,4	132,0	0,7772	1,4324
1,1-Диметилциклогексан	-34,1	120,5	0,7840	1,4293
2,2 » , <i>цис</i>	-50,1	128,0	0,7965	1,4333
1,2 » , <i>транс</i>	-89,4	125,0	0,7760	1,4303
1,3 » , <i>цис</i>	-86	121,0	0,7835	1,4260
1,3 » , <i>транс</i>	-79,4	119,0	0,762	1,4254
1,4 » , <i>цис</i>	-85	121,7	0,7671	1,4230
1,4 » , <i>транс</i>	-33,5	119,6	0,7655	1,4205
Пропилциклогексан	-94,5	154,7	0,7932	1,4371
Изопропилциклогексан	-89,8	154,5	0,7992	1,4410
1,2-Метилэтилциклогексан		153,6	0,805	1,4400
1,3 »		155,5	0,791	1,4344
1,4 »		151	0,789	1,4343
Бутилциклогексан	-78,6	179	0,7997	1,4412
Амилциклогексан		204	0,804	1,4428

Однако на параметре рефракции сильно сказывается характер циклов полиметиленов, что не позволяет надежно использовать эту величину в аналитических целях, так как в нефтях в средних фракциях примерно одинаково широко представлены как пента-, так и гексаметиленовые углеводороды.

Главные физические свойства полиметиленовых углеводородов приведены в табл. 30.

§ 19. Химические свойства полиметиленовых углеводородов

Многие химические свойства полиметиленовых углеводородов напоминают свойства метановых.

Крепкая серная кислота практически не растворяет полиметиленовые углеводороды, но дымящаяся частично раскисляется за счет водородных атомов, и поэтому в продуктах реакции можно найти ароматические сульфокислоты, причем замещающие жирные радикалы сгорают. Из диметилциклогексана получается, например, бензолсульфокислота.¹ При обычной обработке нефтяных фракций серной кислотой для удаления ароматических углеводородов полиметиленовые практически не затрагиваются.

Хлорсульфоновая кислота энергично реагирует с полиметиленовыми углеводородами с выделением сернистого газа, причем углеводороды полностью растворяются с образованием ближе не изученных продуктов. Несмотря на несколько работ, аналитическое значение этой реакции для отделения от более инертных метановых углеводородов неясно. Во всяком случае, метановые углеводороды с изостроением реагируют с хлорсульфоновой кислотой почти также энергично.

Действие азотной кислоты на полиметилены изучено довольно хорошо, так как эта реакция много раз применялась для установления их строения. Первичные нитросоединения образуются только при наличии метильной группы в боковой цепи, а так как нитруется она труднее, чем углеродные атомы вторичного характера, выход первичных нитросоединений невысок. Скорость нитрования третичного углеродного атома выше, чем для вторичного, а так как в полиметиленовом углеводороде содержится наряду с третичными атомами углерода много вторичных, обычно получают вторичные и третичные нитросоединения. Одновременно идут реакции окисления с разрывом кольца и образованием двухосновных кислот. Из циклогексана получается этим методом адипиновая кислота. Для получения двухосновных кислот удобнее пользоваться крепкой азотной кислотой (удельный вес 1,40—1,45) при 100°. При этом образовавшаяся адипиновая кислота частично

¹ Эта реакция была исследована Б. Н. Меншуткиным. Реакция протекает сложно: обе метильные группы сгорают, образуя углекислоту и воду, кроме того, окисляются также шесть водородных атомов метилциклогексана. Все это происходит за счет восстановления серного ангидрида до сернистого газа, причем выход сульфокислоты незначителен.

окислиется дальше в глутаровую, янтарную и т. д. С помощью реакции деструктивного окисления не удастся получить надежных данных о содержании полиметиленовых углеводов в смеси. Замещенные моноциклические полиметилены при окислении отщепляют боковые цепи, сгорающие до углекислого газа и воды, поэтому примерно одинаковые выходы адициновой кислоты можно получить также из полиметиленов сложного строения, выделенных из керосиновых фракций.

Окисление воздухом показывает, что стойкость полиметиленовых циклов ниже, чем у ароматических, и еще понижается с увеличением молекулярного веса за счет заместителей. Продуктами окисления являются кислоты и оксикислоты. Дегидрогенизация полиметиленовых углеводов легко протекает с платиновым или палладиевым катализаторами. Предложено также много катализаторов смешанного типа, работающих при температурах более высоких, чем в случае платины, в результате чего, кроме продуктов дегидрирования, получаются в небольшом количестве ароматические углеводороды, образовавшиеся вследствие дегидроциклизации. Смешанный платиново-железный катализатор снижает роль реакций дегидроциклизации. Дегидрирование позволяет количественно перевести шестичленные полиметиленовые углеводороды в ароматические, причем, пятичленные изомеры, а также гемзамещенные остаются незатронутыми. Платиновый катализатор имеет значение не только в аналитической химии, но применяется также в заводских процессах ароматизации средних нефтяных фракций, превращающихся при температуре около 400° в смесь легких углеводов, содержащих большое количество ароматических.¹

Шестичленное ядро полиметиленового углеводорода при повышенной температуре изомеризуется в замещенное пятичленное, что следует из соотношения свободной энергии. Эта изомеризация хорошо изучена для системы циклогексан + метилциклопентан, и установлены равновесные соотношения этих углеводородов при различных температурах. Изомеризация протекает при гораздо более низких температурах в присутствии алюмосиликатных катализаторов и распространяется не только на моноциклические полиметилены с 6 атомами углерода, но и на высшие бициклические полиметиленовые углеводороды.

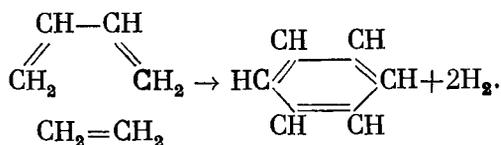
Равновесное превращение шестичленного полиметиленового углеводорода циклогексана в пятичленный метилциклопентан

¹ В связи с вопросом о возможности образования ароматических углеводов из пятичленных замещенных нафтенных интересно исследование Фрайеса, который подвергал дегидрогенизации смесь из метилциклогексана, содержавшего меченый атом C_{14} диметилциклопентана и нормального гептана. Дегидрогенизация велась на алюмомолибденовом катализаторе, который не действовал на гептан в сторону дегидроциклизации. Выяснилось, что только половина полученного толуола образовалась из метилциклогексана, откуда следует, что другая половина могла образоваться только из диметилциклопентана за счет расширения кольца с образованием метилциклогексана.

дало повод А. В. Фросту и С. Н. Обрядчикову рассчитать на основании современного соотношения между этими углеводородами те температуры, при которых происходил процесс превращения нефти. Оказалось, однако, что они не превышали 250—300° С и в некоторых случаях были даже ниже 90°. Один из указанных авторов считает, что нефти можно разделить на два класса: одни образовались при температурах до 150° и в них преобладают гексаметиленовые формы, другие — образовавшиеся при 250—300°, содержат заметные количества пентаметиленовых циклов и нормальные парафиновые углеводороды. Такого рода подсчеты были бы правильными, если можно было бы говорить об отсутствии притока простейших полиметиленовых углеводородов из более высококипящих углеводородов. Между тем очень возможно, что освобождение простейших циклов могло протекать и до температуры изомеризации, а так как высшие полиметиленовые углеводороды содержат главным образом именно пентаметиленовые циклы, появление метилциклопентана могло и не быть результатом изомеризации. Это, конечно, резко нарушает термодинамическую стройность рассуждений и при вычислениях может привести к неверным результатам.

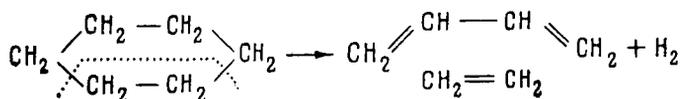
При термическом разложении полиметиленовых углеводородов, при температурах порядка 600—650° происходит расщепление с раскрытием цикла и образованием в качестве устойчивых форм непредельных углеводородов.

Газообразные продукты содержат значительное количество дивинила, падающее с увеличением температуры кипения разрушаемой фракции. Циклогексан может образовать при этом до 20 молекулярных процентов дивинила. Одновременно образуется олефиновый углеводород. Во второй фазе реакции диолефин и олефин конденсируются с выделением водорода и образованием бензола по уравнению:



Согласно этой схеме дивинил и пропилен дают толуол, а бутин — соответственно ксилол, именно ортоизомер, сразу же изомеризующийся в термодинамически наиболее устойчивый метаксилол. Образование ароматических углеводородов при чисто термическом разложении не является ведущей реакцией, и практически одинаковое количество бензола можно получить из углеводородов, не содержащих кольца полиметиленового типа, например из метановых углеводородов, способных также образовать дивинил. Таким образом, полиметилены образуют сравнительно много ароматических углеводородов не потому, что в них содер-

жится кольцевая группировка углеродных атомов, а потому, что они при распаде дают много дивинила, согласно уравнению:



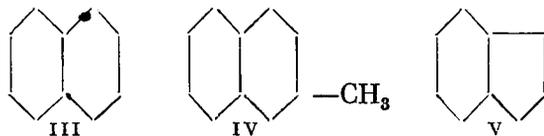
Термокатализ полиметиленовых углеводородов над алюмосиликатным катализатором при температурах до 300° прежде всего приводит к изомеризации шестичленных циклов в пятичленные, причем частично происходит отщепление боковых цепей, если они имелись в исходном углеводороде; также при этом образуются небольшие количества ароматических углеводородов, скорее всего за счет дегидрогенизации. При более высоких температурах, характеризующих каталитический крекинг, полиметиленовые циклы разрушаются с образованием непредельных углеводородов с открытой цепью, превращающихся затем вследствие дипропорционирования водорода в метановые и ароматические углеводороды.

При термокатализе часто наблюдаются реакции изомеризации полиметиленовых замещенных углеводородов с образованием наиболее устойчивых изомеров.

В этом отношении наблюдается некоторый параллелизм в действии алюмосиликатов и хлористого алюминия, причем последний действует при более низких температурах (даже при комнатной в некоторых случаях). Однако, по наблюдениям Туровой-Полляк, метилциклогексан никаким изменениям не подвергается при температурах до 70° (AlCl₃), откуда следует заключить об особенной устойчивости этого углеводорода. И. Е. Соснина нашла, что дициклопентил (I) и дициклопентилметан (II)



с хлористым алюминием при 20—30°, путем расширения пятичленного цикла до шестичленного, превращаются соответственно в декагидронафталин (III) и метилдекагидронафталин (IV)



При этом образуется из (II) *транс*-метилдекагидронафталин. Точно также, как *цис*-гидриндан (V) изомеризуется в трансформу.

Исследования И. Е. Сосниной показали, что изомеризация семи- и десятичленных циклов также приводит к образованию соответствующих декалинов. Хотя дициклопентил (I), дициклопентилметан (II) и тем более циклы с числом атомов углерода в одном цикле больше 6 в нефти не существуют или, во всяком случае, не найдены, декалин и его гомологи распространены широко, что доказывает устойчивость именно бициклических полиметиленов, в которых связь циклов осуществляется через два углеродных атома.

§ 20. Распределение изомеров полиметиленовых углеводородов

Содержание простейших полиметиленовых углеводородов в различных нефтях неодинаково, и метановые нефти вообще содержат меньше полиметиленовых углеводородов. Зато относительное содержание отдельных представителей нафтенов удивительно однообразно (табл. 31).

Во всех нефтях, независимо от геологического возраста или типа нефти, резко выделяются своим содержанием метилзамещенные циклопентана и циклогексана. Затем, на втором месте, находятся соответствующие этилзамещенные. Пропил- и изопропиловые гомологи обоих рядов полиметиленов не играют заметной роли, не говоря уже о гомологах с более длинной цепью. Из двухзамещенных циклопентанов преобладает *транс*-1,3-диметилциклопентан, затем *транс*-1,2-диметилциклопентан, причем содержание первого примерно того же порядка, что и метилциклопентана.

Такая же зависимость заметна и для гомологов циклогексана. После резко преобладающего метилциклогексана среди двухзамещенных наиболее распространен 1,3-диметилциклогексан, затем 1,4-изомер, и на третьем месте 1,2-изомер, хотя для этой группы гомологов и изомеров зависимость не так ярко выражена, как для низших представителей. Имеется еще мало данных для установления подобных же закономерностей для трехзамещенных полиметиленов. По-видимому, преобладает из гомологов циклогексана с тремя метильными группами изомер 1,2,4, тогда как изомер 1,3,5 распространен меньше.

Для гомологов с двумя заместителями, т. е. метилом и этилом, относительно большим распространением пользуется метаизомер. В соотношениях гомологов циклогексана, в общем, намечаются те же тенденции, что и для ряда бензола и его гомологов, как мы увидим ниже.

В табл. 32 помещены некоторые данные по содержанию простейших гомологов циклопентана и циклогексана.

При анализе данных этой таблицы следует иметь в виду, что для советских нефтей в исследование брался бензин с границами кипения до 150°, для американских 36—117°, в частности для нефти Понка — от 40 до 180°, поэтому абсолютные цифры содержания не могут быть сравниваемы.

Таблица 31

Содержание некоторых гомологов циклопентана и циклогексана в бензине до 150° нефтей СССР, вес. %

Углеводороды	Казанбулак	Казанбулак	Сурахань, от- борная	Сурахань, ма- сляная	Туймазы, Девон- ская	Кочерагли	Кара-Чухур	Небит-Дар, центральная	Небит-Дар, западная	Ромашкино
	0,9127	0,8330	0,9528	0,8798	0,8614	0,854	—	0,8761	0,8690	0,8609
Уд. вес, d_4^{20}										
Циклопентан	0,10	0,63	0,06	0,76	0,37	0,32	0,39	1,22	0,80	0,52
Метилциклопентан	0,09	2,03	4,59	2,88	2,44	3,51	1,20	5,03	3,15	1,75
Этилциклопентан	—	+	+	0,39	0,72	0,99	1,35	0,87	+	0,15
Пропилциклопентан	+	—	—	0,79	—	—	0,44	0,37	+	+
Изопропилциклопентан	+	—	—	0,53	—	—	0,22	+	+	+
Циклогексан	0,57	2,21	7,37	4,57	1,71	4,64	2,46	3,93	2,06	0,62
Метилциклогексан	1,58	6,17	19,95	12,53	3,14	13,06	7,99	8,29	4,19	1,08
Этилциклогексан	1,40	3,84	2,23	2,28	0,70	1,89	4,24	4,78	1,61	0,90
Пропилциклогексан	—	—	—	—	—	—	0,41	—	—	—

Содержание гомологов циклопентана и циклогексана в бензине 36—117° нефти США, вес. %

Углеводороды	Конроэ, Техас	Хастингс, Техас	Ольд Океан, Техас	Синьо, Техас	Страун, Техас	Каолина, Калифорния	Дженингс, Луизиана	Сансэг, Голф	Том О'Коннор, Голф	Понка, Оклахома (40—180°)
Циклопентан	0,96	1,23	1,85	1,08	1,25	1,76	0,67	0,73	1,07	0,15
Метилциклопентан	6,51	7,42	5,42	6,40	7,52	10,27	5,01	5,52	6,70	2,90
Этилциклопентан	2,09	3,58	3,48	2,70	3,65	4,38	2,34	4,09	3,22	0,60
Циклогексан	10,40	13,66	7,20	9,64	4,68	17,63	7,13	15,07	10,94	2,30
Метилциклогексан	22,00	32,39	17,20	24,58	12,29	14,55	18,07	37,48	23,02	5,39

Отмеченные эмпирические закономерности содержания отдельных гомологов и изомеров полиметиленовых углеводородов становятся вполне ясными, если обратиться к рассмотрению присущих им величин свободной энергии.

Приращение длины цепи на одну группу CH_2 приводит к возрастанию величины свободной энергии на 2,053 при 300° K и 6,882 ккал на атом углерода при 500° K (табл. 33 и рис. 13).

В соответствии с общим правилом в нефтях, близких к состоянию равновесия, преобладают изомеры с минимальной величиной

Таблица 33

Свободная энергия образования полиметиленовых углеводородов

Соединение	Формула	Свободная энергия, ккал/моль при T° K		
		300	400	500
Циклопентан	C_5H_{10}	9,40	19,06	29,25
Метилциклопентан	C_6H_{12}	8,76	20,59	33,00
Этилциклопентан	C_7H_{14}	10,91	25,08	39,91
1,1-Диметилциклопентан	C_7H_{14}	9,58	24,26	39,58
1-цис-2-Диметилциклопентан	»	11,18	25,67	40,83
1-транс-2-Диметилциклопентан	»	9,42	23,90	39,04
2-цис-3-Диметилциклопентан	»	10,10	24,64	39,78
1-транс-3-Диметилциклопентан	»	9,62	24,10	39,24
n-Пропилциклопентан	C_8H_{16}	12,85	29,41	46,68
n-Бутилциклопентан	C_9H_{18}	15,01	33,94	53,67
n-Децилциклопентан	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	17,17	38,47	60,66
n-Гексадецилциклопентан	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	27,33	60,53	94,96
n-Гексадецилциклопентан	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}$	39,65	87,11	136,25

свободной энергии. Метилциклопентана больше, чем циклопентана, а последнего больше, чем этилциклопентана. Более длинные цепи, чем этильные, не закономерны и в результате перегруппировок переходят в изомерные двух- и трехзамещенные, которые стоят ниже на шкале свободной энергии. Среди двухзамещенных, в строгом соответствии с правилом, преобладают транспроизводные, главным образом в положении 1,3, нежели в положении 1,2.

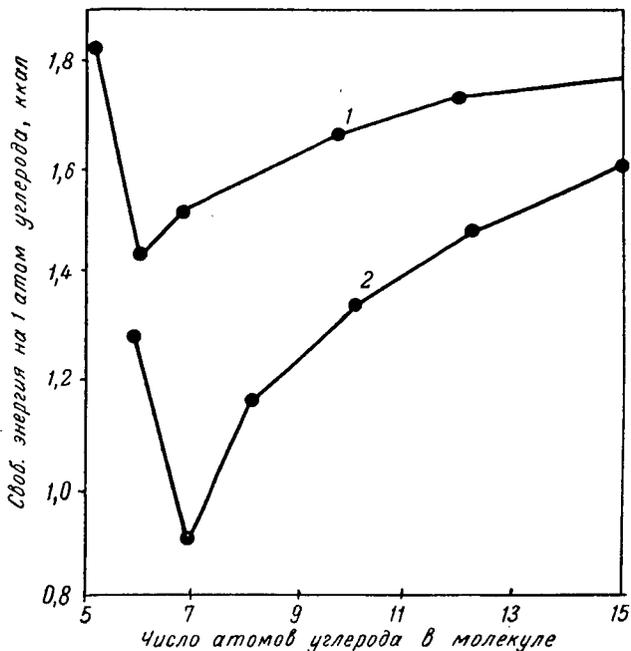


Рис. 13. Свободные энергии гомологов циклогексана (1) и циклопентана (2) в зависимости от числа углеродных атомов.

1 — ряд циклогексана; 2 — ряд циклопентана.

Аналогичные взаимоотношения величин свободной энергии существуют и для углеводородов ряда циклогексана. Так же, как и в ряду циклопентана, свободная энергия метилциклогексана меньше, чем для циклогексана и этилциклогексана, и дальше возрастает с переходом к высшим гомологам. Свободная энергия трансизомеров меньше, чем для циспроизводных.

В соответствии с этим находятся и все закономерности содержания изомеров и гомологов углеводородов ряда циклогексана.

§ 21. Высшие полиметиленовые углеводороды в нефти

Вопрос о строении высших полиметиленовых углеводородов, присутствующих в средних и масляных фракциях нефти, до сих пор решен только приблизительно. Применяя метод экстрагирования

жидким сернистым ангидридом, а затем адсорбцию силикагелем, с последующей тщательной перегонкой и дополнительной экстракцией для получения более однородных фракций, Россини исследовал нефть из Понка и нашел, что 32,2% от взятого в исследование масляного сырья приходилось на различные сложные полиметиленовые углеводороды с боковыми метановыми цепями. Преобладали углеводороды с двумя и тремя циклами (15,7 и 11,2% на масляное сырье). В экстрактах получены различные гибридные углеводороды с двумя, тремя и до пяти циклов, из которых часть принадлежала полиметиленам и часть к сложному ароматическому ряду с различными количествами радикалов.

Ряд вопросов о типе высших полиметиленовых углеводородов еще не получил однозначного решения. Например, нет еще точных данных о том, преобладают ли в высших фракциях пяти- или шестичленные циклы. Не ясно также, как связаны между собой циклы: через один или через два углеродных атома? Представляет интерес и вопрос о длине и числе радикалов в молекулах высших полинафтаенов.

Первый вопрос, по-видимому, решается в пользу пятичленных циклов или, во всяком случае, эти циклы преобладают. Метод дегидрирования шестичленных циклов в ароматические указывает на значительную роль пятичленных циклов, и опубликован-

Таблица 34

Состав фракций нефти из Уэбстера

Химический состав	Пределы кипения фракций, °С				
	204,5— 260,0	260,0— 315,5	315,5— 371,0	371,0— 426,5	426,5— 482,0
Углеводороды, вес. %:					
Ароматические	17	22,5	26	32	35
Метановые	8	7,5	1,5	0,5	—
Полиметиленовые моноциклические	42,5	36,5	31,5	17,5	7
» бициклические	29,5	26,5	30,5	30,0	19
» трициклические	3	7	9,5	13,5	25,5
» тетрациклические	—	—	1	5	8,5
» пентациклические	—	—	—	1,5	7
» гексациклические	—	—	—	—	2
Количество углеродных атомов в боковых цепях на молекулу					
Ароматические	4	4	6	7	10
Метановые	—	—	—	—	—
Полиметиленовые моноциклические	7	10	14	20	28
» бициклические	3	6	9	15	23
» трициклические	—	3	6	12	20
» тетрациклические	—	—	3	9	17
» пентациклические	—	—	—	5	13
» гексациклические	—	—	—	—	9

ные данные позволяют принять это положение как наиболее вероятное.

Вопрос о том, каким образом связаны между собой полиметиленовые циклы, решается не так просто. Спектральные исследования говорят в пользу конденсированных систем, хотя из некоторых нефтей удалось выделить и неконденсированные углеводороды типа дициклогексила.

Роль боковых цепей выясняется исследованием инфракрасных спектров, позволяющих определить среднее число групп CH_3 и CH_2 . Так как наличие метильной группы, во всяком случае, говорит о существовании цепи углеродных атомов, по количеству этих групп можно судить и о числе цепей, если, конечно, принять, что цепи не имеют изостроения. Липкин, Мартин и Хофеккер провели исследование газойля и масляных фракций нефти из Уэбстера и получили результаты, приведенные в табл. 34.

Согласно этим исследованиям оказывается, что в высших фракциях нефти могут присутствовать моноциклические полиметиленовые углеводороды с 28 атомами углерода в цепи. Конечно, это еще не значит, что все углеродные атомы находятся в одной цепи, этого и не может быть, так как подобный углеводород должен быть твердым и при исследовании попасть в парафин. Речь может идти только о нескольких цепях, например, о двух с 14 атомами углерода в каждой или о большем числе более коротких цепей.

Можно привести еще данные (по ГрозНИИ), свидетельствующие, что при близких молекулярных весах и одинаковой температуре кипения фракции тяжелые нефти показывают более высокую цикличность полиметиленов, чем нефти более низкого удельного веса (табл. 35).

Таблица 35

**Сравнение одноименных по температуре кипения фракций
в отношении цикличности**

Нефть	Уд. вес	Молекулярный вес	Ряд
Фракция 500—550°			
Калужская	0,918	427,1	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$
Эмбенская	0,877	469,2	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2,1}$
Фракция 450—500°			
Калужская	0,911	357,8	$\text{C}_n\text{H}_{2n-4,4}$
Эмбенская	0,873	372,4	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2,1}$
Фракция 400—450°			
Калужская	0,898	316	$\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$
Эмбенская	0,867	318,5	$\text{C}_n\text{H}_{2n-1,7}$

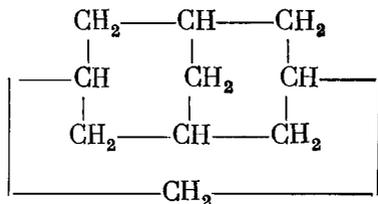
Высшие фракции нефти содержат би- и трициклические углеводороды, замещенные одной или несколькими короткими цепями. Такая структура высших полиметиленов выводится из данных, полученных при помощи структурно-группового анализа, однако ни один полиметиленовый полициклический углеводород из нефти до сих пор не был выделен (исключая декалин и его ближайшие гомологи). Как уже указывалось, эти высшие полиметилены заключают главным образом пятичленные циклы. Не раз делались попытки подойти к решению вопроса путем синтеза высших полиметиленовых и ароматических углеводородов и сравнения их свойств с углеводородами, выделенными из нефти в виде очень узких фракций. Эта громадная работа не оказала существенного влияния на наши представления о строении высших масляных углеводородов, хотя она и была полезна для установления связи между техническими свойствами масел и их структурой.

Эванс, Хиббард и Поуэлл нашли, что в одном авиационном масле число групп CH_3 оказалось от 2 до 4, тогда как число групп CH_2 от 15 до 24. Из этого следует, что в каждой цепи может находиться от 7 до 12 углеродных атомов, если же число цепей было 4 (по максимальному числу метилов), то эти цепи не должны быть в среднем длиннее 6 атомов углерода. Все эти соображения могут иметь значение в вопросе о происхождении парафина путем отщепления уже готовой длинной цепи от циклического углеводорода. Очевидно, этот способ образования парафина исключается. С другой стороны, распространение именно более коротких цепей в самых высококипящих полиметиленах и, наоборот, удлинение этих цепей в полиметиленах из нижекипящих фракций говорит о том, что, например, тетрациклические полиметилены могли бы дать начало трициклическим, а эти последние — бициклическим полиметиленам. Если бы этот процесс раскрытия последовательно одного цикла за другим происходил без отрыва радикалов, т. е. при сохранении молекулярного веса, переход от ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ к ряду C_nH_{2n} должен был сопровождаться именно удлинением цепи при сохранении того же числа метильных групп, как это требуется в соответствии с только что указанными соображениями Эванса и Хиббарда. Во всяком случае в высшей степени интересно, что полиметиленовые углеводороды способны удерживать гораздо более длинные цепи, чем ароматические.

Хотя полученный материал еще и недостаточен для широких обобщений, можно все-таки сказать, что наличие одной длинной цепи в высшем циклическом углеводороде улучшает технические свойства масел по сравнению с углеводородами, содержащими вместо одной длинной цепи несколько коротких с тем же числом углеродных атомов. Природа ядра (циклопентанового или циклогексанового) имеет меньшее значение для индекса вязкости (температурной кривой вязкости). Разветвленная метановая цепь несколько повышает вязкость углеводорода и понижает его температуру плавления. Сравнение тождественных по структуре угле-

водородов, содержащих полиметиленовое или ароматическое кольцо, показывает, что вязкость гидрированных углеводородов выше, чем у негидрированных, замена цикла метановой цепью резко понижает вязкость и т. п. Все эти выводы не могут, однако, считаться установленными твердо, и, во всяком случае, аналогии между нефтяными масляными углеводородами и синтетическими продуктами мало убедительны прежде всего потому, что строение синтетических углеводородов, безусловно, очень далеко от строения нефтяных углеводородов, представляющих собой главным образом полициклические гибридные полиметиленово-ароматические углеводороды с 2—5 циклами и короткими метановыми цепями.

В нефти из Чехословакии обнаружен интересный полиметиленовый углеводород, адамантан, с температурой кипения около 268° , удельным весом 1,07 и показателем преломления 1,568. Углеводород представляет собой комбинацию двух циклогексановых ядер, связанных через три общих углеродных атома с мостиком из одной метиленовой группы. Строение его следующее:

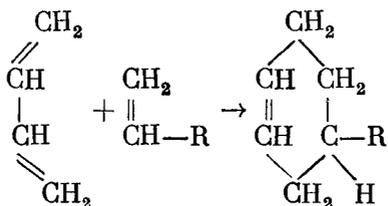


При таком строении в углеводороде нет никакого напряжения связей и модель его имеет шарообразную форму. Формула углеводорода такая же, как у терпенов $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Название свое он получил от слова «адамант» — алмаз, так как имеет решетку алмаза.

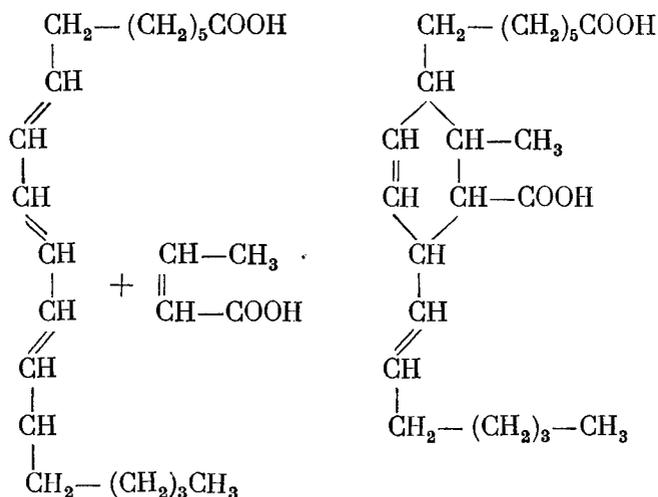
§ 22. Происхождение полиметиленовых углеводородов

Основным материалом для образования полиметиленовых углеводородов нефти являются, во-первых, гибридные полиметиленово-ароматические углеводороды нефти и, во-вторых, продукты синтетических реакций, напоминающие в конечной стадии процессы полимеризации олефинов, по типу реакции Дильса — Алдера.

Например:



где R активированная карбонильная группа. При взаимодействии элеостеариновой и кротоновой кислот можно ожидать образования циклических продуктов, наподобие следующего:



Реакция Дильса — Алдера может протекать и в водной среде. Образовавшиеся кислоты могут отщеплять карбоксильную группу с образованием ненасыщенных углеводородов, восстановление которых в порядке диспропорционирования водорода вполне возможно.

Если бы метановые углеводороды нефти возникали только лишь путем разрушения полиметиленовых циклов, следовало бы ожидать, что сильно превращенные метановые нефти должны содержать мало полиметиленовых углеводородов. Между тем во всех метановых нефтях содержание полиметиленов достаточно высоко. Можно даже рассчитать, что количество простейших полиметиленов в бензиновых фракциях нафтеновых и метановых нефтей, в расчете на нефть, примерно одинаковое, несмотря на то, что метановые нефти содержат гораздо больше бензиновых фракций. Метанизация нефти не является, следовательно, результатом одного только исчезновения полиметиленовых углеводородов. Без сомнения, часть полиметиленов превращается в метановые углеводороды, но при этом протекают реакции, компенсирующие эту убыль. В то же время метановые углеводороды могут возникать и другими путями. Лабораторные исследования и термодинамические расчеты показывают, что при термокатализе полиметилены не могут возникать например из парафина, зато очень много простейших полиметиленов ряда C_nH_{2n} образуются при термокатализе самых высоких фракций нефти, предварительно освобожденных от ароматических углеводородов. В последнем случае очевиден процесс образования полиметиленов из гибридных углеводородов.

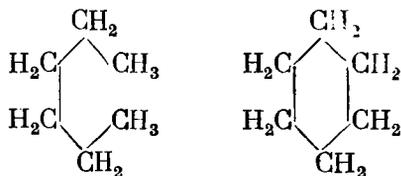
Как мы видели выше, синтез полиметиленов из метановых углеводородов термодинамически невозможен. Кроме того, очень вероятно, что первоначально образующиеся олефины не могут превращаться в полиметиленовые углеводороды еще и по кинетическим причинам, потому что скорость циклизации олефинов в полиметилены ниже скорости гидрирования в метановые углеводороды. Принципиально возможность образования полиметиленовых углеводородов из олефинов не исключается. Имеется много указаний на то, что такие агенты, как серная, фосфорная кислоты, окись алюминия, фторидин и активные глины ускоряют процесс полимеризации простейших олефинов с частичным образованием полиметиленовых и даже ароматических углеводородов. Чистый этилен с хлористым алюминием дает полимерные масла с формулой C_nH_{2n-x} , где x равен 8—15. Деароматизированный продукт имеет состав, явно говорящий о том, что в нем содержится много высших полиметиленовых углеводородов.

Известная аналогия между действием алюмосиликатов и хлористого алюминия открывает широкие возможности для различных предположений. Дегидратация этилового спирта над окисью алюминия при 450° дает в основном этилен, но одновременно образуется небольшое количество гомологов полиметиленовых углеводородов. Пропилен при нагревании до $330-375^\circ$ под давлением образовал жидкие продукты, все фракции которого, кроме низших, содержали полиметиленовые углеводороды. Подобные же наблюдения известны для изобутилена (450° , давление 47 атм, продолжительность реакции от 0,5 до 4 часов). Из продуктов полимеризации выделен 1,1,3-триметилциклопентан. В этом случае полиметилен образовался не из димера изобутилена, и авторы предположили, что сперва образуется своеобразный циклический димер 1,1,3,3-тетраметилциклобутан, который распадается на бивалентный радикал, изомеризующийся в другой, способный циклизироваться в полиметилен. А. И. Богомолов получил полиметиленовые углеводороды термокатализом жирных кислот при 250° над алюмосиликатами.

Таким образом, в определенных условиях нельзя отрицать возможность образования полиметиленовых углеводородов из кислородных соединений с прямой цепью атомов углерода.

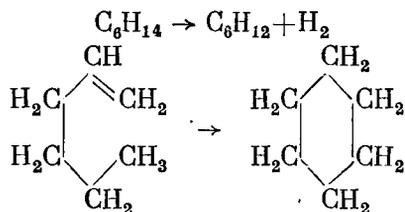
Вместе с тем, очевидно, условия давления и температуры большинства нефтяных залежей не позволяют рассчитывать на прямое превращение метановых углеводородов в полиметиленовые.

В самом деле, прямая реакция дегидроциклизации



становится вероятной, только начиная с температуры в 797° С.

Точно также, баланс свободной энергии для серии процессов, включая предварительное образование олефина из метанового углеводорода и последующую циклизацию в циклометилен



неблагоприятен для всей области температур существования нефтяных месторождений.

В то же время превращения не углеводородов, а кислородных производных метанового ряда, в частности кислот, кетонов и других в полиметилены в широком интервале температур сопровождается снижением свободной энергии. Прямые опыты А. И. Богомолова по термокатализу жирных кислот и термодинамические расчеты процессов подтверждают этот вывод.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 23. Общее содержание в нефти

Под ароматическими углеводородами нефти подразумеваются углеводороды относительно большого удельного веса, растворимые в крепкой серной кислоте, способные давать формолитовую реакцию и имеющие элементарный состав, соответствующий формулам C_nH_{2n-x} , где x не менее 6.

Аналогично нафтеновым, ароматические углеводороды в нефти представлены разными рядами, соответствующими моноциклическим углеводородам ряда бензола, бициклическим ряда нафталина, три- и тетрациклическим. Как общее правило, содержание ароматических углеводородов возрастает вместе с температурой кипения нефтяных фракций и, в среднем, составляет до 25% в самых высококипящих фракциях. Так как во многих нефтях метановые углеводороды выклиниваются в области высших фракций, последние рассматриваются как смеси из полиметиленовых и ароматических углеводородов.

Аналитическое определение, или по крайней мере удаление ароматических углеводородов, возможно несколькими независимыми методами, в силу чего представления о количественном содержании ароматических углеводородов весьма близки к действительному.

По содержанию ароматических углеводородов во фракциях, в процентах на всю нефть, известные к настоящему времени нефти можно разбить на три класса.

Первый класс характеризуется тем, что ароматические углеводороды концентрируются преимущественно в высших фракциях. К этому классу относятся нефти с удельным весом около 0,900. В этих нефтях ароматические углеводороды представлены главным образом полициклическими соединениями.

Второй класс охватывает нефти среднего удельного веса от 0,85 до 0,90. Ароматические углеводороды распределены более равномерно по всем фракциям, причем максимальное содержание приходится на средние фракции 250—450°. Нефти первого

и второго классов относятся главным образом к нефтяным и нефтяно-ароматическим.

Третий класс нефтей характеризуется относительным преобладанием ароматических углеводородов в легких фракциях до 300°. К этому классу относятся в основном метановые нефти. Так как в этих нефтях почти всегда много бензиновых фракций, можно сказать, что для этого класса преобладают моноциклические и бициклические ароматические углеводороды.

Такое распределение ароматических углеводородов по фракциям нефти не является только результатом возрастания количества легких фракций в удельно-легких нефтях. Оно глубоко связано и с природой неароматической части нефти. Одноименные деароматизированные фракции нефтей разного типа имеют различные удельные веса и, следовательно, различное распределение метановых и полиметиленовых углеводородов. Например, удельно-тяжелые нефти содержат соответственно более тяжелый, т. е. содержащий больше полиметиленовых углеводородов бензин. То же самое относится и к другим фракциям нефти. Если бы высшие ароматические углеводороды имели не первичный характер и получались бы в результате каких-то других реакций (окисление, бактериальная деятельность, дегидрогенизация и т. п.), указанная только что зависимость не могла бы иметь места.

В табл. 36 показаны отношения количеств ароматических углеводородов во фракции 400—450° к фракции 200—250°, все в расчете на нефть.

Обобщая данные таблицы 36, можно показать, что отношение содержания ароматических углеводородов во фракции 400—450° к таковому во фракции 200—250° по группам нефтей меняется следующим образом:

Группа	Уд. вес	Отношение
1	0,86—0,93	2—11
2	0,84—0,87	0,7—1,5
3	0,82—0,85	0,2—0,6

Величины отношения высших ароматических углеводородов к низшим говорят о том, что по мере разукрупнения молекул собственно ароматические ядра из высших нефтяных фракций как бы переходят в низшие. Ввиду того, что ароматическое ядро не способно распадаться и может только сохраняться без изменений или принимать участие в образовании сложных продуктов конденсации, понятно, что разукрупнение молекулы высших ароматических углеводородов идет исключительно по пути отщепления различных групп, замещающих в них водородные атомы. Такими группами могут быть не только жирные радикалы ряда метана, но также и полиметиленовые группировки, примыкающие к ядру через один или через два углеродных атома. Действительно, опыты показывают, что при термokatализе ароматических углеводородов, выделенных из нефтяных высших фракций,

Отношение содержания ароматических углеводородов во фракции 400—450°
к фракции 200—250°

Нефть, местонахождение	Уд. вес при 20°	Отношение
Калужская	0,955	2,3
Кулсары	0,930	5,8
Косчагыл	0,920	3,4
Сахалин	0,911	10,0
Ухта	0,911	4,0
Женгельды	0,901	11,0
Макат	0,900	3,0
Косчагыл	0,900	3,3
Сагиз	0,900	10,0
Искине	0,900	2,2
Биби-Эйбат	0,865	2,3
Сагиз	0,860	7,9
Оха	0,930	3,7
Грозный, беспарафиновая	0,862	1,0
Балаханы	0,876	1,0
Доссор	0,862	0,7
Ким	0,853	0,7
Оха	0,867	0,7
Байчунас	0,880	0,9
Косчагыл	0,845	0,9
Искине	0,843	0,8
Аламашик	0,837	1,4
Шор-Су	0,832	0,2
Сураханы	0,848	0,3
Джаксымай	0,843	0,4
Искине	0,824	0,6
Грозный, парафинистая	0,814	0,2

рассчитанное количество свободных ароматических ядер не уменьшается и лишь слабо увеличивается за счет новообразования из метановых.

Очевидно также, что поскольку наращивание особенно полиметиленовых неароматических групп в ароматических углеводородах в процессах преобразования нефти невозможно, простейшие ароматические углеводороды являются главным образом вторичными продуктами и что высшие ароматические углеводороды являются одним из начальных этапов превращения материнского органического вещества в нефть.

В связи с этим вопросом не лишен интереса подсчет удельного значения ароматических ядер в нефтяных ароматических углеводородах. Такой подсчет можно сделать, исходя из приближенных представлений о том, что примерно до 200° в нефти содержатся гомологи бензола, от 200 до 350° гомологи нафталина и от 350 до 500° гомологи трехядерных углеводородов, %:

150—200°	65
200—350°	55
350—500°	45

Смешанные полиметиленово-ароматические углеводороды в природных продуктах жизнедеятельности распространены гораздо слабее, чем в нефтях. Подобные углеводороды не обладают большой устойчивостью и в условиях восстановления переходят

в чисто полиметиленовые или ароматические. Таким образом, они имеют промежуточный характер. Значительных концентраций гибридные углеводороды достигают в высших фракциях нефти и являются одним из первых углеводородных продуктов превращения органического исходного вещества. Гибридные углеводороды являются, следовательно, одним из главных источников всех отдельных углеводородов меньшего молекулярного веса.

Ранее приведенные диаграммы распределения ароматических углеводородов по фракциям нефти ясно показывают зависимость от удельного веса нефти. Такую зависимость можно предполагать и в отношении выхода легких фракций и содержания в них ароматических углеводородов. Неуничтожаемость ароматического ядра допускает возможность достаточно глубокого превращения гибридных углеводородов, поэтому между выходом легких фракций и содержанием в них ароматических углеводородов должна существовать простая зависимость.

На диаграмме рис. 14 показано содержание ароматических углеводородов в процентах на фракцию и выход фракции 150—200° на нефть. Эта фракция выбрана потому, что более легкие фракции летучи и могут теряться еще в нефтяном пласте. Хотя выход фракции

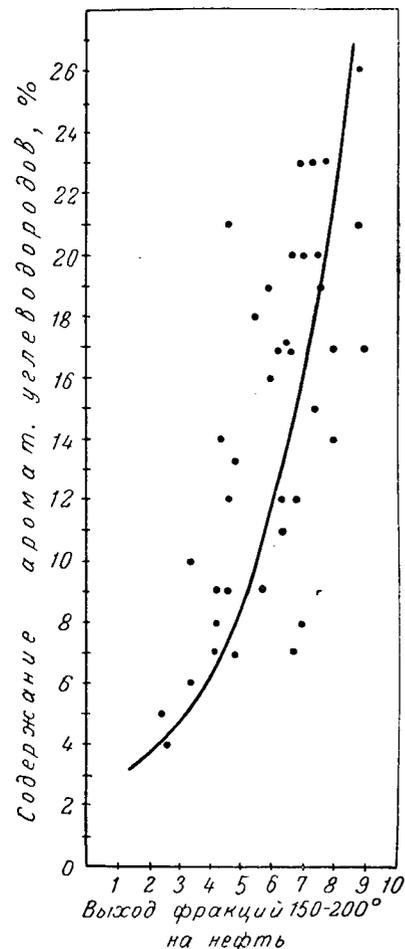


Рис. 14. Соотношение между выходом фракции 150—200° на нефть и содержанием в ней ароматических углеводородов.

150—200° определяется с относительной точностью, тем не менее зависимость очевидна. Слабое превращение нефти дает небольшие выходы фракции, тогда как глубокие его формы неизбежно переводят в легкие фракции часть ароматических углеводородов, ранее представлявших собой крупные молекулы.

Термодинамически процесс распада сложных молекул с расщеплением полиметиленовых циклов, дальнейшим отщеплением длинных метановых цепей и образованием низкомолекулярных гомологов бензола при любых температурах является принципиально допустимым. Чем более сложна исходная молекула, тем благоприятнее баланс свободной энергии и тем больше возможная глубина превращения.

Точные подсчеты для высокомолекулярных соединений пока еще невозможны, однако экспериментально установленная легкость термокаталитических превращений говорит за термодинамическую закономерность и невысокую энергию активации этих процессов. Таким образом, и термодинамические и кинетические факторы являются весьма благоприятными для развития процессов деструктивного превращения высших углеводородов с ароматическими циклами в условиях существования нефтяных залежей.

§ 24. Физические свойства ароматических углеводородов

Физические свойства ароматических углеводородов связаны с их элементарным составом. Высокое содержание углерода в цикле приводит к тому, что только первые члены ароматических рядов обладают максимальными удельными весами. Все гомологи, образованные алкильными цепями, богатыми водородом, обладают меньшими удельными весами. Для гомологов бензола, содержащих 8 углеродных атомов в боковых цепях и меньше, удельный вес колеблется в довольно узких пределах 0,85—0,87, за исключением особых случаев строения и расположения радикалов. Удельный вес всегда выше у тех гомологов, в которых одинаковые радикалы занимают смежное положение (1, 2, 3 или 1, 2, 3, 4 и др.). Точно также наибольший удельный вес имеют ортозамещенные и самый низкий — симметрические.

Ароматические углеводороды плавятся тем выше, чем симметричнее расположены замещающие радикалы. Параксилोल, например, плавится при $+13,2^\circ$, тогда как метаксилол при $-47,6$ и ортоксилол при $-25,0^\circ$. В ряду трехзамещенных углеводородов наблюдается такая же правильность (табл. 37).

Ароматические углеводороды резко отличаются от других углеводородов довольно сильно выраженной селективностью растворения в некоторых веществах. К числу таких растворителей относятся метиловый спирт, насыщенный на холоду сернистым ангидридом, сам сернистый ангидрид, диметилсульфат, хлорекс, ацетон, анилин и многие другие вещества, чем пользуются в технике для выделения ароматических углеводородов, а также при анализе углеводородных смесей.

Ароматические углеводороды легко адсорбируются количественно силикагелем, алюмогелем и т. п. веществами, что позволяет выделить их из смеси с другими углеводородами, не нарушая

Физические свойства ароматических углеводов

Углеводороды	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензол	5,51	80,09	0,8789	1,5012
Толуол	—95,5	110,8	0,8670	1,4969
<i>o</i> -Ксилол	—25,0	144,0	0,8801	1,5055
<i>m</i> »	—47,6	137,0	0,8641	1,4970
<i>p</i> »	13,2	138,4	0,8610	1,4962
Этилбензол	—94,4	136,1	0,8669	1,4959
<i>n</i> -Пропилбензол	—99,2	158,6	0,8628	1,4919
Изопропилбензол	—96,9	152,4	0,8581	1,4922
<i>o</i> -Метилэтилбензол		164,9	0,8810	1,5042
<i>m</i> »		161,4	0,8690	1,4975
<i>p</i> »		162,4	0,8619	1,4946
1,3,5-Триметилбензол	—52,7	165,0	0,8653	1,4990
1,2,4 »	—44,9	169,4	0,8762	1,5048
1,2,3 »	—25,4	176,2	0,8944	1,5130
<i>n</i> -Бутилбензол	—88,5	182,6	0,8668	1,4880
<i>втор</i> -Бутилбензол	—82,7	173,5	0,8618	1,4901
<i>трет</i> -Бутилбензол	—58,1	168,9	0,8669	1,4925
<i>n</i> -Амилбензол	—78,2	204,5	0,8618	1,4920
1,2,3,4-Тетраметилбензол	—6,9	204,5	0,9014	1,5185
1,2,3,5 »	—24,2	196,0	0,8906	1,5104
1,2,4,5 »	79,5	196,0	—	—
Пентаметилбензол	—13,6	210,0	0,8890	1,5075

структуры. Для высокомолекулярных ароматических углеводов различных рядов адсорбция и обратное вымывание из силикагеля происходит с неодинаковой легкостью, что позволяет разделить ароматические углеводороды на несколько групп.

Некоторые данные по термодинамическим свойствам ароматических углеводов представлены в табл. 38 и 39 и на рис. 15.

В ряду замещенных бензола минимальные значения свободной энергии приходятся на 1,2,4-триметилбензол. При переходе от бензола к толуолу наблюдается довольно значительное снижение свободной энергии. Этилбензол стоит уже выше толуола.

В ряду двухзамещенных метилированных бензолов минимум свободной энергии приходится на метаизомер, в ряду трехзамещенных — на 1, 2, 4-триметилбензол. Удлинение боковой цепи приводит к росту энергетического уровня в среднем на 1,5 ккал на каждую группу CH_2 . Изомеризация замещающего радикала, вместе с накоплением метильных групп, приводит к снижению свободной энергии.

Интересно отметить, что с повышением температуры для самого бензола и его метилированных двухзамещенных гомологов наблюдается не рост величины свободной энергии, как для углеводов

Таблица 38

Физические и термодинамические свойства углеводородов ряда бензола

Соединение	Формула	Температура кипения, °С	Уд. вес	Свободная энергия при T° С, ккал/моль			
				300°	500°	700°	на 1 атом С
Бензол	C ₆ H ₆	80,1	0,879	22,62	13,12	17,15	3,79
Толуол	C ₇ H ₈	110,8	0,866	21,37	18,28	17,27	3,06
Этилбензол	C ₈ H ₁₀	136,2	0,867	22,84	21,22	20,89	2,86
1,2-Диметилбензол	»	144,0	0,881	21,36	20,48	20,46	2,67
1,3-Диметилбензол	»	139,3	0,867	20,80	20,06	20,13	2,60
1,4-Диметилбензол	»	138,5	0,861	21,20	20,42	20,48	2,65
n-Пропилбензол	C ₉ H ₁₂	159,5	0,862	24,03	24,02	24,43	2,67
Изопропилбензол	»	152,5	0,862	23,99	24,24	24,77	2,66
1-Метил-2-этилбензол	»	164,3	0,882	22,96	23,38	23,97	2,55
1-Метил-3-этилбензол	»	158,9	0,869	22,15	22,82	23,53	2,46
1-Метил-4-этилбензол	»	162,5	0,862	22,20	22,96	23,73	2,46
1,2,3-Триметилбензол	»	176,1	0,894	21,50	22,75	23,73	2,39
1,2,4-Триметилбензол	»	169,3	0,876	20,47	22,02	23,12	2,27
1,3,5-Триметилбензол	»	164,6	0,865	20,67	22,39	23,57	2,29
n-Бутилбензол	C ₁₀ H ₁₄	183,1	0,862	25,36	26,92	28,08	2,53
n-Децилбензол	C ₁₆ H ₂₆			34,30	44,94	50,36	2,13
n-Гексадецилбензол	C ₂₂ H ₃₈			43,22	62,99	72,67	1,95

Таблица 39

Термодинамические свойства бензола и полициклических ароматических углеводородов

Соединение	Формула	Свободная энергия при 298° С		
		ккал/моль	ккал на 1 атом С	ккал на единицу молекулярного веса
Бензол	C ₆ H ₆	22,71	3,78	0,29
Нафталин	C ₁₀ H ₈	47,41	4,74	0,37
Антрацен	C ₁₄ H ₁₀	62,95	4,50	0,35
Фенаптрел	C ₁₄ H ₁₀	63,77	4,56	0,36
Стильбен	C ₁₄ H ₁₀	66,59	4,75	0,37
Дибензил	C ₁₄ H ₁₀	62,15	4,44	0,35
Дифенил	C ₁₂ H ₁₀	61,26	5,10	0,40
Дифенилметан	C ₁₂ H ₁₂	66,12	5,09	0,39
Пирен	C ₁₆ H ₁₀	64,25	4,02	0,32
1,3,5-Трифенилбензол	C ₂₄ H ₁₈	119,7	4,99	0,39
Графит	—	0	0	0

метанового и полиметиленового рядов, а снижение, довольно значительное для первых членов ряда и постепенно уменьшающееся с накоплением метильных групп. Для полизамещенных бензолов, а также с ростом углеводородной цепи, начиная с бутилбензола, повышение температуры приводит уже к увеличению свободной энергии.

В расчете на один атом углерода накопление метильных групп при ароматическом ядре, начиная с бензола, систематически снижает уровень свободной энергии.

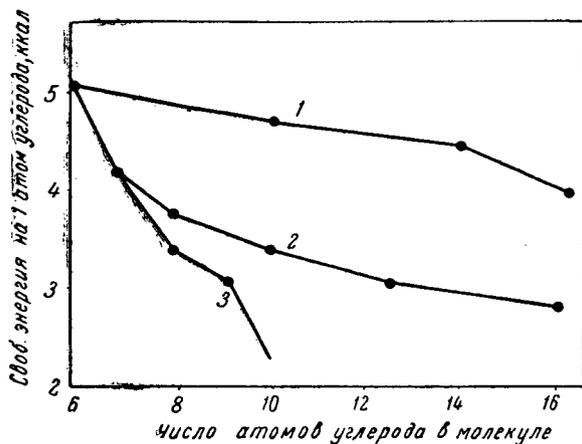


Рис. 15. Свободные энергии ароматических углеводородов.

1 — ряд: бензол—нафталин—антрацен; 2 — ряд: бензол—бутилбензол; 3 — ряд: бензол—ксилол—триметилбензол.

Так как метановые углеводороды обладают более низким уровнем свободной энергии, чем ароматические, то удлинение боковой цепи в расчете на атом углерода приводит к снижению энергетического уровня. Постепенно углеводород приобретает «метановый» характер за счет снижения роли ароматических атомов углерода в гибридной молекуле. В то же время в расчете на всю молекулу величина свободной энергии возрастает.

Для метановоароматической молекулы с одним большим замещающим радикалом свободная энергия молекулы почти в точности равна сумме энергии метановой цепи и ароматического ядра. С переходом к более коротким цепям это правило уже не соблюдается, и молекула в этих случаях имеет уровень энергии, близкий к бензолу.

Для углеводородов, содержащих более одного ароматического ядра на молекулу и связанных между собой через один атом углерода, например, в ряду:

Бензол → Дифенил → Трифенилбензол
наблюдается значительный рост свободной энергии на молекулу.

В расчете на один атом углерода энергия резко возрастает при переходе от бензола к дифенилу и дальше остается приблизительно на одном и том же уровне.

Если связь между ароматическими циклами осуществляется через два соседних углеродных атома, например в ряду:

Бензол → Нафталин → Антрацен (Фенантрен) → Пирен → Графит, то свободная энергия на молекулу все время возрастает, а в расчете на один атом углерода растет только от бензола к нафталину, а в дальнейшем постепенно падает, достигая для графита нулевых значений.

§ 25. Химические свойства ароматических углеводов

Ароматические углеводороды хотя и являются ненасыщенными, с точки зрения содержания числа атомов водорода на один атом углерода, тем не менее эта ненасыщенность резко отличается от ненасыщенности, например, олефинов. Ароматические углеводороды поэтому более склонны к реакциям замещения, чем присоединения. Подробности по этому вопросу относятся к органической химии и здесь не рассматриваются.

Серная кислота растворяет ароматические углеводороды, переводя их в сульфокислоты. Метильная группа направляет действие серной кислоты в пара- и ортоположение, при этом замещение водорода в ортоположении происходит труднее, чем в пареоложении, и если оно занято, как например, в параксилоле, сульфирование происходит труднее. Углеводороды, в которых находятся шесть заместителей, вовсе не сульфорируются. Из первых членов ряда легче всего сульфорируются толуол и мезитилен (1, 3, 5-триметилбензол). Сульфокислоты при перегонке с водяным паром снова превращаются в исходные углеводороды, однако более или менее гладко эта реакция протекает только с метаксилолом и некоторыми другими гомологами, поэтому аналитической ценности этот метод не имеет.

Легко действует на ароматические углеводороды нитрующая смесь из азотной и серной кислот, причем получают мононитропроизводные, а при избытке смеси, или при повышении концентрации взятых кислот, образуются ди- и тринитропроизводные. Так как строение молекулы влияет на легкость нитрования, обработка смеси гомологов бензола дает и моно- и динитропроизводные, вследствие чего аналитическое значение метода нитрования невелико.

Окисление гомологов бензола хромовой кислотой и марганцево-калием калием в щелочной или кислой среде приводит к образованию соответствующих фталевых кислот, которые легко характеризовать соответствующими метиловыми эфирами по температуре плавления.

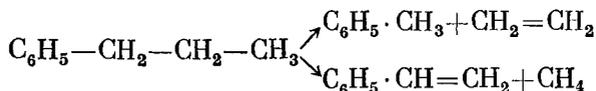
В присутствии платины и некоторых других катализаторов ароматические углеводороды гидрируются до гомологов циклогексана.

Легкость гидрирования находится в обратной зависимости от молекулярного веса.

С формалином и серной кислотой все ароматические углеводороды, имеющие хотя бы один незамещенный водородный атом, образуют так называемые формолиты — высокомолекулярные продукты конденсации, не растворимые в ароматических и других углеводородах. Количественное значение этой реакции невелико, зато для качественного открытия ароматических углеводородов, независимо от их молекулярного веса, формолитовая реакция является наиболее удобной и убедительной.

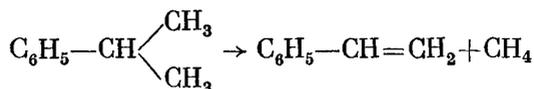
При термическом разложении ароматических углеводородов, при высоких температурах (650—750°) происходит прежде всего изомеризация, преимущественно в метаположение для двухзамещенных гомологов бензола. При этом для гомологов с цепями длиннее метила наблюдается отщепление цепей и образование бензола. Это направление не является преобладающим вследствие развития реакций конденсации, причем образуются би- и трициклические, свободные от радикалов ароматические углеводороды. Превращение гомологов бензола изучено довольно подробно, при этом установлены следующие закономерности.

1. Замещенные бензолы, содержащие прямую боковую цепь, разлагаются таким образом, что получается толуол и стирол. Например, пропилбензол образует главным образом толуол и стирол:

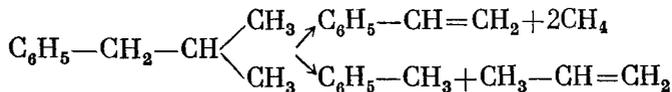


Этилбензол образует также толуол и стирол. Очевидно, боковая цепь при этом частично распадается.

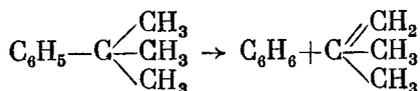
2. Бензолы, замещенные изоцепью, например изопропилбензол, при пиролизе образуют главным образом стирол за счет отщепления одной метильной группы:



При удлинении боковой изоцепи, например в случае изобутилбензола, образуются толуол и стирол почти в равных количествах:



3. Третичный радикал отщепляется с образованием бензола и соответствующего изоолефина:



Таким образом, для гомологов бензола характерно образование толуола и стирола. Один из промышленных способов получения стирола, необходимого для синтеза специальных сортов каучука, состоит в пиролизе этилбензола над хромовым катализатором и при пониженном давлении.

Бензол и нафталин при высоких температурах образуют соответственно дифенил и динафтил. Гомологи нафталина малоустойчивы и при пиролизе довольно легко отщепляют боковые цепи с образованием затем динафтила.

Каталитический распад под влиянием алюмосиликатов при низких температурах, порядка 300° , идет не так, как при пиролизе. Основное направление реакции состоит в перераспределении радикалов, причем из двух молекул замещенного бензола, и в меньшей степени — нафталина, получается одна молекула низшей степени замещения и одна — высшей степени замещения. Толуол, например, образует бензол и ксилол:



и таким же образом ксилол дает толуол и триметилбензол. Эта схема реакции сохраняет значение для всех замещенных бензола, содержащих радикал не длиннее амила. Более высокие гомологи отщепляют боковые цепи с образованием метановых или олефиновых углеводородов. Так как скорость реакции диспропорционирования радикалов гораздо ниже скорости отщепления или расщепления их при высоких температурах, высокотемпературный крекинг гомологов бензола дает совсем другие продукты.

Реакция диспропорционирования радикалов ароматических углеводородов является одним из частных случаев одного из наиболее общих законов, управляющих процессами в органической химии. Этот закон может быть сформулирован следующим образом: реакции самопроизвольного превращения органических молекул, без участия посторонних соединений, всегда идут в сторону накопления в одной части системы максимально обуглерожженных молекул или частей молекулы, а в другой — соединений или частей молекулы, обогащенных водородом, кислородом, серой и азотом; органическая молекула стремится к состоянию минимального уровня свободной энергии, перестраивая свою структуру в направлении возникновения группировок атомов, близких к углекислоте, воде, метану, графиту, сероводороду, аммиаку и другим веществам, т. е. к соединениям с минимальным уровнем термодинамического химического потенциала.

Эти процессы могут происходить как внутри одной молекулы, так и межмолекулярно и сопровождаются общим снижением свободной энергии исходной системы.

В силу кинетических причин процессы диспропорционирования атомов и энергии могут задержаться на ближайшем уровне и материализуются в виде кинетически устойчивых соединений в условиях реакции.

При изменении внешних условий в системе вновь могут возникнуть процессы, стремящиеся перевести ее в состояние энергетического минимума вплоть до распада с образованием наиболее устойчивых соединений. Характер этих конечных соединений определяется составом исходной молекулы. При наличии кислорода обязательно образуются окислы углерода и вода, избыток водорода выделится в виде метана, а излишек углерода перейдет в состояние графита.

Сера образует сероводород, окислы серы, сероуглерод, элементарную серу; азот дает аммиак, простейшие амины или выделится в виде элементарного. Углеводороды дают только метан и графит.

Одним из следствий общего закона является принцип неуничтожаемости метильных групп и ароматических циклов при химических превращениях органических веществ. Исключения из этого принципа очень редки и всегда находят свои объяснения.

§ 26. Распределение изомеров ароматических углеводородов

В нефтях найдены все гомологи бензола, кончая C_9 , т. е. с алкильными группами в виде одной, двух или трех цепей. Найдены также один или два бутилбензола. По-видимому, гомологи, содержащие в одной цепи более 4 атомов углерода, не играют в нефти значительной роли. Ксилолы представлены в нефти главным

Таблица 40

Содержание изомеров ксилолов в некоторых нефтях, % на сумму C_8

Нефть, местонахождение	Этил-бензол	Ксилолы		
		мета	орто	пара
Казанбулак, тяжелая	60	18	22	—
Казанбулак, легкая	44	50	6	—
Сурахань, отборная	45	31	5	19
Сурахань, масляная	28	37	20	15
Туймазы	29	45	21	15
Ишимбай	34	42	19	5
Косчагыл	5	52	24	19
Ромашкино	21	43	21	15
Нефтяные Камни	40	25	15	20
Небит-Даг	21	43	22	14
Понка, Оклахома	18	48	25	9
Восточный Техас	18	48	25	9
Бредфорд, Пенсильвания	8	57	19	16
Гриндаль, Мичиган	16	51	21	12
Винклер, Техас	25	26	10	39
Мидуэй, Калифорния	23	39	22	16
Конроз, Техас	56	19	16	9

образом метаизомером. Ранее опубликованные данные по соотношению изомеров, подтвержденные и более современными данными, не позволяют отметить какие-либо закономерности в распределении орто- и параизомеров ксилола, зато содержание этилбензола всегда довольно высоко. Табл. 40 содержит некоторые данные по этому вопросу.

Преобладание метаксилола в большинстве исследованных нефтей объясняется устойчивостью этого изомера и частичным переходом в него орто- и параизомеров.

Из числа моно- и бициклических алкилированных ароматических углеводородов в нефти обнаружены некоторые представители, но так как исследований в этом направлении мало, нет возможности установить в этом отношении какие-либо закономерности. Так например, найдены:

1,2,3-Триметилбензол
1,2,4-Триметилбензол
1,3,5-Триметилбензол
1,2,3,4-Тетраметилбензол
1,2,3,5-Тетраметилбензол
Нафталин
 α -Метилнафталин
 β -Метилнафталин
1,6-Диметилнафталин
1,2-Диметилнафталин
1,7-Диметилнафталин
2,6-Диметилнафталин
1,3,7-Триметилнафталин
1,2,6-Триметилнафталин
1,6,7-Триметилнафталин
1,4,5,7-Тетраметилнафталин
1,2,5,6-Тетраметилнафталин
1,2,6,8-Тетраметилнафталин
2,3,6,7-Тетраметилнафталин
Этилнафталин

Многие дву- и тризамещенные нафталины встречаются в нефтях наряду со своими гидрированными формами того же строения. Большинство замещенных нафталинов обнаружено в виде пикратов или спектральным методом без учета количественного содержания их в нефти.

Закономерности в распределении ароматических углеводородов в настоящее время можно проследить только на низкомолекулярных представителях, как так индивидуальная природа углеводородов из высших фракций неизвестна.

Прежде всего следует отметить, что распределение первых представителей ароматического ряда мало зависит от степени превращения нефти, а целиком подчиняется общей термодинамической вероятности. Во всех нефтях бензола содержится меньше, чем толуола, а общее количество всех трех ксилолов превышает содержание толуола.

В табл. 41 приведены данные для сопоставления количеств отдельных ароматических углеводородов, но так как

Содержание некоторых ароматических углеводов в нефтях, вес. %

Нефть, местонахождение	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	Ксилолы			Этил-бензол
			орто	мета	пара	
Казанбулак, тяжелая	0,20	0,11	0,07	0,06	—	0,20
Казанбулак, легкая	0,45	1,42	0,19	1,62	—	1,42
Сураханы, отборная	0,04	0,20	0,03	0,20	0,13	0,30
Сураханы, масляная	0,88	1,00	0,32	0,59	0,25	0,45
Туймазы	0,53	1,85	0,59	1,26	0,42	0,53
Косчагыл	0,04	0,54	0,54	1,18	0,42	0,12
Понка, Оклахома	0,46	1,53	0,80	1,53	0,29	0,56
Восточный Техас	0,21	1,73	0,88	1,93	0,50	0,68
Бредфорд, Пенсильвания	0,19	1,52	0,63	1,83	0,50	0,26
Гриндаль, Мичиган	0,63	1,77	0,52	1,20	0,28	0,36
Винклер, Техас	0,13	0,26	0,09	0,24	0,30	0,23
Мидуэй, Калифорния	0,20	1,28	0,63	1,08	0,44	0,66
Конроэ, Техас	1,28	7,37	2,04	6,10	1,78	0,93
Нефтяные Камни	0,78	0,79	0,19	0,23	0,14	0,38
Эхаби	0,6	1,7	0,4	0,8	0,7	0,7
Ромашкино	0,28	0,98	0,40	0,82	0,30	0,40
Небит-Даг	0,28	2,22	0,85	1,65	0,55	0,83
Кара-Чухур	1,03	5,62	1,96	3,93	1,37	2,46
Кзыл-Тумшук	3,67	5,48	1,02	1,02	0,25	2,29

исследовались бензиновые фракции, отобранные в разных температурных пределах, абсолютные цифры содержания сопоставлять нельзя.

Россини с сотрудниками нашли, что количественные соотношения ароматических углеводов с 8 и 9 атомами углерода показывают сходство для различных нефтей и приблизительно соответствуют условиям равновесия при 455°.

В табл. 42 приводятся данные по содержанию некоторых изомеров C₉ ароматического ряда, а последняя графа содержит данные, вычисленные для равновесия при 455°К. Хотя семь нефтей, к которым относятся эти данные, весьма различны по степени превращения, тем не менее во всех случаях преобладание 1-метил-3-этилбензола, 1, 3, 5-триметилбензола и 1, 2, 4-триметилбензола очевидно. Точно также хорошо видна незначительная роль разветвленного третичнобутилбензола. Интересно, что средние цифры распределения изомеров одного порядка с теоретически вычисленными цифрами.

При рассмотрении данных этой таблицы может появиться идея, что боковые цепи углеводов представляют собой осколки тех радикалов метанового или полиметиленового ряда, из которых и произошли указанные углеводороды, и что распределение радикалов в кольце имеет, так сказать, унаследованный характер, косвенно

Относительное содержание C_9 -алкилбензолов и трет-бутилбензола в бензинах, вес. % от общего содержания алкилбензолов

Углеводороды	Понка, Окла- хома	Восточный Техас	Бредфорд, Пенсильвания	Гриנדаль, Мичиган	Винклер, Техас	Мидуэй, Ка- лифорния	Конроу, Техас	Вычислено
Изопропилбензол . .	6,4	4,3	3,4	7,3	10,0	9,5	4,8	1
<i>n</i> -Пропилбензол . .	8,4	9,5	5,9	8,1	5,8	10,3	6,5	3
1-Метил-3-этилбензол	15,0	19,0	16,8	20,2	3,8	12,4	21,0	19
1-Метил-4-этилбензол	5,5	8,6	6,1	7,3	15,3	8,1	6,9	11
1-Метил-2-этилбензол	8,5	8,0	3,3	9,6	1,8	8,1	4,5	7
<i>tert</i> -Бутилбензол	1,0	0,8	0,2	0,7	0,7	0,7	0,7	—
1,2,4-Триметилбензол	45,0	39,2	42,3	34,7	44,2	35,6	36,5	43
1,3,5-Триметилбензол	10,2	10,7	22,0	12,1	18,4	15,3	19,1	16

указывая на ранее существовавшие связи ароматического кольца с полиметиленовыми ядрами. Однако едва ли это так, потому что в ряду гомологов бензола очень легко проходят различные перегруппировки и диспропорционирование радикалов, причем строение новой молекулы отвечает, с одной стороны, принципу наименьших изменений, а с другой — образованию термодинамически наиболее устойчивого углеводорода. Поэтому не всегда можно судить о структуре исходной молекулы до ее разрушения по строению образовавшегося простейшего ароматического углеводорода. Так например, в опытах по термокаталитическому превращению толуола легко можно обнаружить образование преимущественно метаксилола, как наиболее устойчивого изомера, и обоих триметилбензолов (1, 3, 5 и 1, 2, 4). С другой стороны, известно, что пара- и ортоксилоты при высоких температурах изомеризуются в метаксилоты, и, вероятно, эта же реакция протекает при более низких температурах в присутствии катализаторов силикатного типа. С этой точки зрения становится понятным соответствие между вычисленными данными и экспериментально найденными в нефтях, так как в условиях пребывания нефти в недрах ее углеводородный состав должен был достигнуть состояния равновесия, определяемого внешними условиями. Хотя вычисленные теоретически взаимоотношения изомеров относятся к 455°К, т. е. к температуре, воздействию которой нефть никогда не подвергалась, тем не менее кажется возможным распространять это же равновесие и на более низкие температуры, хотя бы в пределах порядка величин. Например, показано, что диспропорционирование изопропилбензола на бензол и диизопропилбензол протекает уже при 100°С при длительном нагревании с катализатором и еще легче происходит для третичнобутилбензола.

Значительные отклонения теоретических величин констант равновесия объясняются другим направлением преобразования ароматических углеводородов. Наряду с передвижением части ароматических циклов из тяжелых в легкие нефти другая часть подвержена самопроизвольной конденсации с образованием полициклических соединений, ускользающих при анализе легкой углеводородной части нефти. В результате в легких фракциях недостает ароматических циклов, и этот дефицит, при расчете констант равновесия, приводит к кажущемуся увеличению температуры образования данной системы.

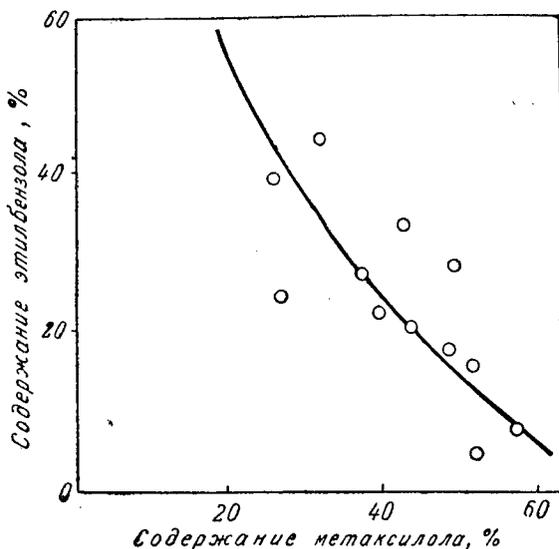


Рис. 16. Соотношение между метаксилолом и этилбензолом в некоторых нефтях.

Установленные эмпирические закономерности находят себе исчерпывающие объяснения при сопоставлении термодинамических свойств ароматических соединений.

Как видно из табл. 38, рост метановой цепи в замещающем радикале сопровождается возрастанием величины свободной энергии. Очевидно, что рано или поздно должен наступить кинетический предел устойчивости усложняющейся молекулы в существующих условиях. За этим пределом сложная молекула путем внутримолекулярных перегруппировок или межмолекулярного взаимодействия может принять энергетически более выгодную конфигурацию.

Если обратиться к данным табл. 41, где представлены содержания этилбензола и изомерных ксилолов, то можно видеть, что эти величины связаны обратной зависимостью. Особенно наглядно

это представляется на кривой рис. 16, составленной по тем же данным.

Очевидно, в условиях существования нефтяных залежей эти изомеры в общем связаны между собой равновесными генетическими соотношениями. Этилбензол имеет свободную энергию при $300^{\circ}\text{C} + 22,84$ ккал/моль, а метаксилол $+20,80$ ккал/моль. Очевидно, что равновесие должно быть сдвинуто в сторону метаксилола. Если же в нефти преобладает этилбензол, то это значит, что количество этого изомера пополняется из какого-то источника и равновесие еще не установилось. Анализ геологических условий мог бы дать много интересного для изучения геохимической истории нефтей приведенных в табл. 41 месторождений.

В связи с этим отсутствие в нефтях амилбензолов и малое содержание бутилбензолов говорит о том, что между ними проходит граница кинетической устойчивости метаново-ароматических углеводородов для нефтей.

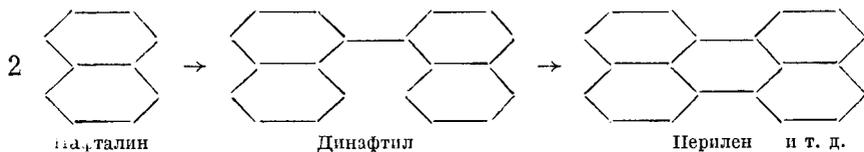
Среди ксилолов метаизомер обладает наименьшей величиной свободной энергии, что не может не приводить к его относительному накоплению в общей массе ксилолов. Орто- и параксилолы близки друг к другу по энергетическому уровню, в силу чего их соотношения должны носить случайный характер, что и подтверждается фактическим материалом.

§ 27. Высшие ароматические углеводороды в нефти

Высшие ароматические углеводороды из нефтяных фракций представлены различными циклическими системами. Их можно выделить из более или менее узких нефтяных фракций при помощи хроматографических методов. После пропускания раствора масел или самих масел через силикагель все углеводороды, содержащие ароматические ядра, поглощаются и затем могут быть выделены вытеснением растворителями. Если пользоваться в качестве вытесняющей жидкости легким бензином, не содержащим ароматических углеводородов, и собирать последовательные порции ароматических углеводородов, можно, удалив легкий бензин, убедиться в том, что свойства выделенных ароматических углеводородов последовательно изменяются. Сперва идет фракция, называемая легкими ароматическими углеводородами, обладающая удельным весом от 0,87 до 0,89 и показателем преломления от 1,485 до 1,498. Следующая фракция — средних ароматических углеводородов — имеет удельный вес от 0,89 до 0,96 и показатель преломления от 1,500 до 1,540. Наконец, последней извлекается фракция удельного веса 0,97 до 1,03, с показателем преломления от 1,55 до 1,59. Эти пределы колеблются в зависимости от сорта нефти и температуры кипения исследуемой фракции и приведены здесь только в качестве иллюстрации. Очевидно, что ароматические углеводороды имеют совершенно различную структуру и переменное содержание боковых цепей метановой или полиметиленовой природы.

Содержание незамещенных ароматических углеводородов в нефти совершенно ничтожно, за исключением нафталина, который не раз выделялся из тех или иных фракций нефти. Так были выделены методом пикратов сам нафталин и его различные метилированные гомологи с одним или двумя метильными группами, и, может быть, с одной этильной группой. Антрацен и фенантрен в нефти не были обнаружены.

В последнее время из некоторых нефтей были выделены и более сложные полициклические углеводороды, например перилен, и получены предварительные указания на наличие еще более сложных структур, изучаемых Л. Д. Меликадзе. Образование их можно представить, как последовательную конденсацию нафталина или его производных:



Пикратный метод для выделения высших ароматических углеводородов из нефти неприменим, так как эти углеводороды пикратов не образуют. Хроматография, во всяком случае, позволяет выделить из нефтяных фракций чистые ароматические углеводороды, особенно при повторном хроматографировании. Анализ этих углеводородов показывает, что с ростом температуры кипения цикличность увеличивается с 2 до 4, чаще до 3. Элементарный состав также показывает постепенный рост содержания углерода, что наряду с определением молекулярного веса позволяет отнести выделенные углеводороды к классам от C_nH_{2n-12} до C_nH_{2n-18} . Как правило, получаются эмпирические формулы с дробными показателями, например, $C_nH_{2n-17,1}$ или $C_nH_{2n-19,5}$ и т. п., так как хроматографирование в его общепринятой форме не позволяет сразу выделить индивидуальные вещества или даже вещества одного ароматического ряда. Всегда можно предполагать, что полученная узкая фракция представляет собой смеси близких классов, например нафталина и антрацена в переменных отношениях.

Реакции гидрогенизации и дегидрогенизации позволяют вполне определенно говорить о том, что высшие ароматические углеводороды имеют в большинстве случаев гибридный характер, т. е. представляют собой комбинацию ароматических колец с нафтеновыми, преимущественно пятичленными. Кроме того, в молекуле найдены еще метановые цепи. Таким образом, эти углеводороды лишь формально могут быть отнесены к ароматическому классу, например, по растворимости в серной кислоте. В действительности же, собственно ароматических углеродных атомов в них может быть меньше, чем вместе взятых полиметиленовых и метановых.

Гибридные углеводороды сравнительно легко теряют те углеродные атомы или часть их, которые образуют неароматическую часть всей молекулы. Уже упомянутое упрощение состава высших ароматических углеводородов при превращении нефти и надо понимать в смысле повышения концентрации углеводорода, в которых происходит относительное обогащение ароматическими углеродными атомами. Это, очевидно, возможно за счет снижения молекулярного веса, что и заставляет собственно ароматические циклы части молекул как бы передвигаться из высших фракций нефти в средние или низшие. Это равносильно допущению, что простейшие ароматические углеводороды являются продуктами изменения высших гибридных углеводородов.

Другая часть ароматических циклов в результате процессов уплотнения переходит в полициклические системы, типа перилена и его гомологов, вплоть до графита, и тем самым выводится из состава нефти.

Характер связи отдельных ароматических ядер в гибридных углеводородах не решается современными методами исследования. Неизвестно, например, имеет ли связь в бициклических ароматических углеводородах из высших гибридных фракций тип нафталина или дифенила, связывает ли оба ароматических цикла пятичленное кольцо и т. п. Нафталин и его ближайшие гомологи, а также тетралин с гомологами много раз определялись в нефтях, в их средних фракциях. Есть указания на присутствие фенилциклогексана, дифенила и 3-метилдифенила. Наличие антрацена и фенантрена в продуктах пиролиза нефти, даже с учетом высокой прочности этих трициклических систем, ничего не доказывает, потому что эти же углеводороды могут быть получены пиролизом даже бензиновых фракций, т. е. они явно имеют вторичное происхождение.

Согласно современным представлениям, высшие фракции нефти содержат главным образом гибридные углеводороды при совершенно незначительном содержании свободных метановых и изометановых. Структура этих гибридных углеводородов может быть различной в зависимости от типа нефти. В качестве иллюстрации можно привести, например, состав фракции ароматических углеводородов 227—563°, полученных из западнотехасской нефти (табл. 43).

В одной из американских нефтей (Понка) масляная фракция, отвечающая содержанию углеводородов C_{25} — C_{35} была разделена на рафинат и экстракт (сернистым ангидридом), после чего экстракт был разделен на большое количество фракций. Результаты исследования показали, что около половины приходится на гомологи полиметиленовых углеводородов и около 25% на гибридные углеводороды, заключающие ароматические кольца (табл. 44).

Эти данные относятся к парафинистой нефти, в которой содержалось много парафина и церезина (т. е. твердых метановых углеводородов). Несомненно, в нефтях нафтенового типа

**Структура ароматических углеводородов из фракции 227—563°
западнотехасской нефти**

Тип углеводородов	Степень конденсации ядер	% от суммы всех ароматических углеводородов
Гомологи бензола	1 кольцо не конденсированное	30
Гомологи нафталина	2 конденсированных кольца	30
Гомологи фенантрена	3 конденсированных кольца	20
Гомологи хризена, бензфенантрена, пирена и бензантрацена	4 конденсированных кольца	10
Гомологи высококонденсированных углеводородов	5 колец и более	10

Таблица 44

Содержание различных гибридных углеводородов в нефти Понка

Тип углеводородов	Вес. %
Метановые и изометановые	22,7
1 нафтеновое кольцо	5,3
2 нафтеновых кольца	29,3
3 нафтеновых кольца	11,2
2 нафтеновых и 1 ароматическое кольцо	5,5
2 нафтеновых и 2 ароматических кольца	8,1
1 нафтеновое и 3 ароматических кольца	6,6
Асфальтовые вещества	11,3

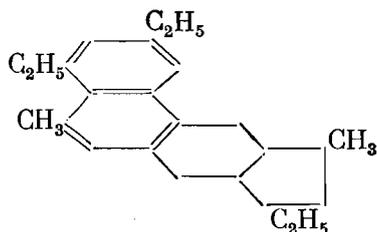
распределение по типам углеводородов было бы иным. Так например, по исследованиям Р. С. Сергиенко, большинство нефтей метанового типа из Заволжья показало цикличность метанонафтеновых углеводородов от 0,3 до 1, тогда как нефти из Небит-Дага и гюрджанская отвечали величине 2,4.

В связи с этим содержание углерода в метановых цепях в этих двух последних нефтях оказалось гораздо ниже, чем для всех прочих исследованных нефтей Заволжья.

Ввиду невозможности выделить индивидуальные гибридные углеводороды нафтеново-ароматического типа некоторые авторы вынуждены были подойти к решению задачи о природе этих углеводородов другим путем, а именно синтезом множества углеводородов, преимущественно заключающих нафталиновое ядро. В большинстве случаев синтезировались гомологи нафталина, в

которых ядро связано с метановой цепью, несущей тот или иной циклический радикал. Практически совсем не синтезировались настоящие гибридные углеводороды, в которых ароматическое и полиметиленовое ядра имеют один или два общих углеродных атома. Между тем все говорит в пользу именно такой структуры высших гибридных углеводородов. Поэтому большинство синтезированных углеводородов, хотя и позволяет подметить некоторые закономерности, главным образом технического значения, вроде вязкости и индекса вязкости, мало помогает пониманию структуры нефтяных компонентов.

После тщательной перегонки одной масляной фракции и дробного экстрагирования ее ацетоном Россини удалось выделить ряд фракций, достаточно близких к индивидуальным веществам. Всесторонним анализом этой фракции по методу *M-d-n* и другими физическими методами было установлено, что в этой фракции находится углеводород, содержащий два ароматических цикла, один циклогексановый, конденсированный с ароматическим ядром, и один циклопентановый, конденсированный с ядром циклогексана. Остальные углеродные атомы принадлежали метановым радикалам. Так как сколько-нибудь длинные метановые радикалы в высших углеводородах нефти, имеющих циклическую структуру, мало вероятны, Россини предложил изображать структуру этого углеводорода формулой:



Из этой формулы видно, что упрощение ее состава могло бы дать в конечном итоге после превращения смесь самых разнообразных углеводородов: нафталин и его простейшие гомологи, циклопентан и его гомологи и ряд более или менее сложных метановых углеводородов изостроения в случае раскрытия циклопентанового и циклогексанового кольца. Очень интересный расчет, проведенный Россини, показывает, что во многих случаях возможно получить более или менее точное представление о структуре углеводорода, если известны главные его физические константы (молекулярный и удельный вес, показатель преломления, вязкость) и элементарный состав. Эти подсчеты показали также, что почти вся масса ароматических углеводородов относится к соединениям гибридного типа, т. е. что ароматические углеводороды, не содержащие полиметиленовых циклов, в нефти практически не встречаются.

Преобладание нафталиновой структуры в высших ароматических углеводородах подтверждается высокими выходами при

пиролизе нефти — именно $C_{10}H_8$, а не трициклических углеводородов, среди которых, между прочим, антрацен не играет заметной роли, в противоположность фенантрону. Между тем стойкость трициклических углеводородов должна была бы сказаться на количественном распределении высших ароматических полициклов.

Не лишено интереса то обстоятельство, что ни конденсированные, ни связанные через один углеродный атом ароматические сложные углеводороды не способны обособлять бензольную структуру ни при пиролизе, ни при термочувствительном гидрировании, и это делает особенно интересным вопрос о происхождении нафталиновой структуры, рассматриваемый в главе о происхождении ароматических углеводородов. Реакции сопряженного гидрирования, в результате которых одно из ароматических колец превратилось бы в полиметиленовое (что могло бы при превращении нефти дать бензол из полициклических ароматических углеводородов), еще слишком мало изучены на примерах сложных углеводородов, и в настоящее время нет возможности привлекать эту реакцию к объяснению некоторых относящихся сюда вопросов.

Чарлет, Ланио и Джонс нашли среди конденсированных ароматических углеводородов, кроме нафталина и его гомологов, гомологи фенантрена, хризена, бензфенантрена, бензантрацена и пирена. Все эти углеводороды относятся к классу конденсированных через 2 общих углеродных атома, и хотя в нефти были найдены дифенил и 3-метилдифенил, связанные через 1 углеродный атом в каждом кольце, однако углеводороды этого типа не играют в нефти большой роли.

Исследования Хиббарда показали, что в газойлевой фракции некоторых исследованных нефтей находились ароматические углеводороды с 2—3 группами CH_3 при 3—4 CH_2 -группах, откуда следует, что сами цепи были не длиннее этила. Чарлет, Ланио и другие исследователи также нашли, что наибольшее число C-атомов в боковых цепях характерно для гомологов бензола (от 3 до 12 в сумме всех цепей), тогда как с кольцом нафталина связано не более 2—7 атомов углерода и в полициклических ароматических углеводородах от C_1 до C_4 .

Эти наблюдения как бы подтверждают предположение, что частичное гидрирование одного из колец с его последующим расщеплением может снизить степень цикличности ароматической молекулы за счет образования новых цепей из остатков разрушенного цикла по схеме:

	Число групп CH_3	Число групп CH_2	Число ато- мов С в цепях
$C_{14}H_8 (CH_3)_3 \dots\dots\dots$	2	0	2
$C_{10}H_8 (CH_2CH_3)_2 \dots\dots\dots$	2	2	4
$C_6H_4 (CH_2CH_2CH_2CH_2)_2 \dots\dots\dots$	2	6	8

Гидрирование трехкольчатых ароматических углеводородов при высокой температуре подтверждает возможность перехода трициклического углеводорода в бициклический и, наконец, в моноциклический, но этот процесс, как идущий при высоких температурах, не способствовал сохранению вновь образовавшихся цепей, которые отщеплялись по мере их возникновения. Вопрос о возможности сохранения всех цепей при низких температурах гидрирования остается еще открытым.

Интересно, что многие выделенные различными способами высшие ароматические углеводороды часто показывают некоторое содержание серы и кислорода в виде соединений, не выделяемых хроматографическим исследованием на силикагеле. Из нефти Гбелы в Чехословакии были выделены ароматические углеводороды, состав которых приведен в таблице 45.

Таблица 45

Элементарный состав ароматических углеводородов из Гбелы, вес. %

Формула	Молекулярный вес	С	Н	О
$C_{23}H_{30}O_{0,56}$	316	87,34	9,57	3,09
$C_{21}H_{32}O_{0,43}$	291	86,56	11,08	2,36
$C_{23}H_{40}O_{0,06}$	317	87,01	12,72	0,27

Цербе и Фолькенс также нашли кислород во всех фракциях ароматических углеводородов, выделенных экстракцией сернистым ангидридом. Содержание кислорода падало с температурой кипения фракции от 5,9 до 1,3%, содержание же серы росло с 2,1 до 4,1%.

Работники ГрозНИИ выделяли ароматические углеводороды раствором сернистого ангидрида в метаноле и тоже находили в ароматических углеводородах из фракций 300—550° от 3 до 5% кислорода, причем содержание его повышалось с ростом температуры кипения фракции.

Молекулярный вес и элементарный состав высших ароматических углеводородов часто показывают большую близость к составу смолистых веществ (табл. 46).

Этот кислород можно рассматривать, как остаток тех гетерогенных соединений, из которых произошли высшие ароматические углеводороды, или как продукт окисления этих углеводородов. Первое предположение увязывается с общей концепцией, что низшие углеводороды в нефти происходят из высших, а высшие генетически связаны с исходным веществом нефти. Второе предположение, очевидно, связывается с весьма популярной гипотезой окисления нефти в недрах. В настоящее время эти вопросы пока не находят разрешения.

Сопоставление элементарного состава ароматических углеводородов и смолистых веществ

Нефть	Ароматические углеводороды	Молекулярный вес	Смолистые вещества	Молекулярный вес
Бакинская	$C_{20,63}H_{24,53}O_{0,96}$ $C_n H_{2n-11,7} O$	292,7	$C_{23}H_{23}O$ $C_n H_{2n-120}$	295
Грозненская	$C_{19}H_{27,52}O_{0,7}$ $C_n H_{2n-10,4} O_{0,7}$	267	$C_{29,22}H_{29,76}O_{0,71}$ $C_n H_{2n-10,7} O_{1,7}$	—

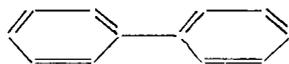
§ 28. Происхождение ароматических углеводородов нефти

Ароматические углеводороды нефти могут иметь различное происхождение. Во-первых, ароматические группировки содержатся уже в самом сапропелитовом материале на более или менее глубоких стадиях его изменения. В керогене эстонских сланцев Х. Т. Раудсепи нашел до 26% ароматических систем, конечно еще не углеводородного характера, а так как ароматические кольца не уничтожаются, они переходят из одного класса органических соединений в какой-то другой класс и в конце концов в ароматические углеводороды. Постоянное содержание кислорода (часто и серы) в ароматических углеводородах, выделенных из нефти физическими методами, является возможно признаком, унаследованным от исходного материала. Последний мог содержать ароматические системы лигнина водных растений. Попадавшие в сапропелевые илы в виде растительного детрита остатки наземной флоры также могли повлиять на ресурсы ароматических структур. Значительное содержание ароматических углеродных атомов в гумусовых углях, несмотря на то что клетчатка их не содержит, иллюстрирует возможность значительного содержания ароматических систем и в исходном материале нефти. Во всяком случае речь может идти только о полициклических ароматических системах, а, следовательно, и об углеводородах этого ряда. С этой точки зрения содержание кислорода именно в высших членах ароматического ряда, выделенных из нефти, показательным в том отношении, что эти углеводороды ближе к начальному веществу нефти, чем углеводороды прочих рядов, особенно среднего и низкого молекулярного веса. Вместе с тем подкрепляется положение, что во всех нефтях близость группового состава характерна именно для высших фракций высокого молекулярного веса. Различные типы нефти в основном зависят от позднейших ее превращений. Разукрупнение высших гибридных углеводородов

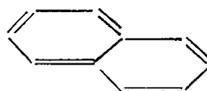
дает в конце концов более мелкие молекулы ароматических углеводородов, распределяющиеся по всем фракциям нефти.

Другим источником ароматических углеводородов могли быть реакции диспропорционирования водорода, а также реакции полимеризации олефинов и, наконец, прямое замыкание цепи метановых углеводородов. Последняя реакция протекает, как известно, минуя стадии полиметиленовых углеводородов, термокаталитическое же превращение этих последних в ароматические углеводороды протекает в такой слабой степени, что едва ли возможно видеть значительный источник ароматических углеводородов в реакциях дегидрогенизации. Этот вопрос еще не может считаться решенным окончательно. Вторичным источником высших ароматических углеводородов являются различные типы конденсации простейших представителей в высшие. Эта реакция обычна в случае термокатализа различных нефтяных фракций. Например из керосина, при температуре 300° был получен с алюмосиликатом антрацен. Все эти вторичные ресурсы ароматических углеводородов, по-видимому, не являются такими крупными, как происхождение из исходного материала нефти.

Полицикличность высших ароматических углеводородов может быть различной в зависимости от того, связаны ли кольца через один углеродный атом или через два. Углеводороды первого типа называются сочлененными, второго типа — конденсированными. Примерами могут служить нафталин и дифенил.

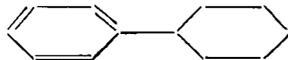


Циклы сочлененные



Циклы конденсированные

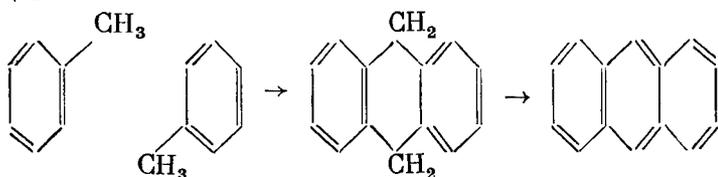
В нефти преобладают циклы конденсированные, в особенности такие, в которых один или несколько циклов относятся к полиметиленовому ряду. Интересно, что при низких температурах термокатализа сочлененные углеводороды, в которых ядра связаны непосредственно, не подвергаются никаким изменениям, что без сомнения говорит о прочной связи углерод — углерод. Однако если одно кольцо относится к полиметиленовому ряду, например в случае циклогексилбензола, превращение между кольцами



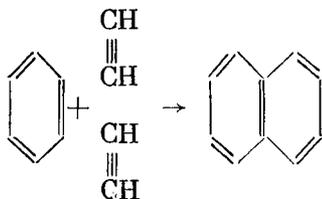
происходит легко с образованием дициклогексилбензола или продуктов его изомеризации. Сочлененные углеводороды типа дифенила образуются в результате приложения энергии высокого потенциала. Так например, дифенил легко получается при шролизе бензола (при температурах порядка 800°). Поэтому подобные углеводороды не играют заметной роли в нефти. Конденсированные углеводороды также характерны для пиролитических

продуктов и их также мало в нефти. Отсюда следует, что высшие ароматические углеводороды нефти могут относиться только к классу гибридных углеводородов. Эти вещества настолько восприимчивы к действию температуры, что являются неустойчивыми даже в условиях низкотемпературного катализа, не говоря уже о температурах крекинга или пиролиза. Все это говорит, что гибридные углеводороды есть низкотемпературное образование, и то, что их в нефти много — является одним из доказательств тому, что нефть в природе и образовалась и превращалась при невысоких температурах. В связи с этим представляет интерес происхождение в нефти нафталина.

Происхождение полициклических ароматических углеводородов обычно рассматривается как результат диорто-конденсации гомологов бензола. Так например, толуол мог бы образовать антрацен:

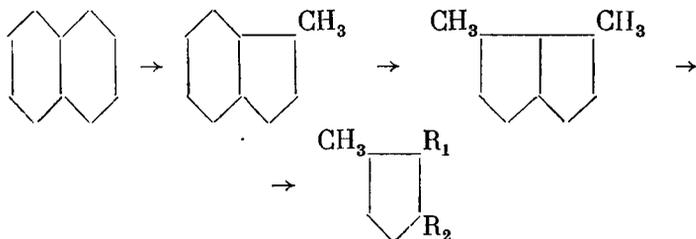


Подобные реакции несомненно имеют место при высоких температурах пиролиза нефти, каменного угля, горючих сланцев и т. п. Однако возможность подобной же реакции для объяснения образования нафталинового ядра сильно ограничена, хотя именно нафталиновое ядро является в нефти примером наиболее распространенной полициклической системы. Нафталин легко образуется при конденсации бензола с дивинилом, ацетиленом и даже с этиленом, и эта реакция вошла во все учебники:



Однако в случае нефти подобные реакции, требующие высокой температуры, невозможны. Часто нафталин рассматривается как продукт дегидрогенизации уже готовых бициклических структур полиметиленового ряда. В этом случае декалин и тетралин могли бы служить источником нафталина. Проверка дегидрогенизации этих углеводородов при низких (до 250°) температурах в присутствии алюмосиликата показала, что ни декалин, ни тетралин в действительности нафталина не образуют. К. П. Лавровский получил все же нафталин из тетралина и декалина, но при гораздо более высоких температурах порядка 450°, когда

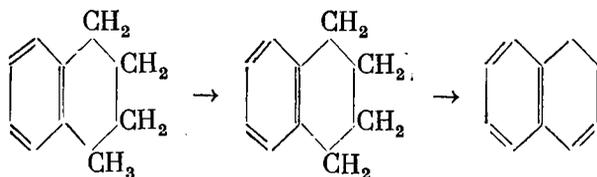
становятся возможными различные реакции глубокого превращения. Невозможность подобного превращения при низких температурах объясняется, вероятно, возможностью предварительной изомеризации шестичленной структуры в замещенную пятичленную, после чего ароматизация становится невозможной как первичный процесс:



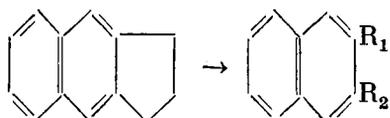
Действительно, при нагревании декалина с алюмосиликатом при низких температурах наблюдается изомеризация его в гидриндан, несущий метильную группу, или даже в диметилбициклооктан. Аналогичную реакцию можно принять и для тетралина, что доказывается образованием при расщеплении одного из циклов различных гомологов бензола:



Реакция примыкания боковой цепи своим концом к ароматическому ядру изучена плохо. Возможность образования, например, нафталина из бутилбензола, хотя и была описана в литературе, однако эту реакцию не удалось воспроизвести при повторении опыта.

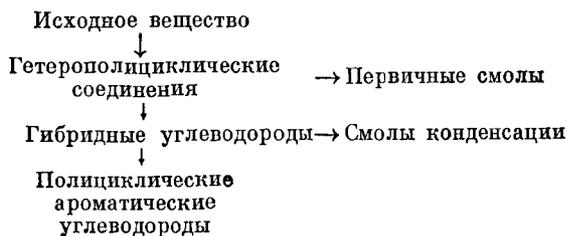


Таким образом, в настоящее время наиболее вероятным источником нафталина является обособление его группировки, содержащейся в различных гибридных полиметиленово-ароматических углеводородах, например по схеме:



В этом случае представляется возможность распространения этой реакции и на образование трициклических ароматических углеводородов, не играющих, впрочем, такой роли в нефти, как углеводороды ряда нафталина. Самое образование гибридных углеводородов приходится относить на ранние этапы превращения исходного органического вещества, причем нет необходимости допускать источником уже готовые углеводородные системы, так как различные гетеросоединения в условиях контактного нефтеобразования также могли бы дать сложные гибридные углеводороды. Постоянное содержание кислорода в высших нефтяных ароматических углеводородах может быть является унаследованным признаком органического исходного вещества, каким могли быть лигнин, различные стеариновые вещества, гуминовые кислоты и другие циклические компоненты растений. Подобные превращения едва ли мыслимы без образования также и высокополимеризованных молекул, образующих первичные нефтяные смолы, близость которых именно к ароматическим углеводородам нефти давно уже была подмечена. На стадии превращения уже углеводородных полициклических систем в частности и гибридных углеводородов возможно образование смол другого типа, не содержащих гетерогенных элементов. Эти смолы, смешанные со смолами, о которых только что шла речь, и образуют природные смолистые компоненты нефтей. Это и дает основание рассматривать смолистые вещества нефти как отход нефтеобразовательного процесса, а вовсе не как продукт невероятного окисления нефти в недрах кислородом воздуха. Будучи отходом нефтеобразовательного процесса, смолы уже не могут образовать значительных количеств более просто построенных углеводородов, по крайней мере при низких температурах.

Таким образом, общая схема превращения исходного вещества нефти, уже подвергшегося соответствующей предварительной обработке в условиях накопления органического вещества, может быть представлена следующим образом:



Глава VII

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 29. Общее содержание

Элементарный анализ нефти почти всегда показывает, что сумма углерода и водорода составляет меньше 100%. Это происходит потому, что в нефти часто содержатся сера и кислород, а также азот. Если не считать серу, то на долю кислорода приходится значительная доля разницы между 100% и суммой углерода и водорода. Обыкновенно этот кислород относится за счет нефтяных кислот, что, однако, неправильно, так как в действительности смолистые вещества являются главным носителем кислорода.

В табл. 47 приведены некоторые данные по этому вопросу.

Таблица 47

Распределение кислорода в нефтях, вес. %

Нефть, местонахождение	Вычисленное содержание кислорода		Сумма	Найденное количество кислорода
	в кислотах	в смолах		
Балаханы	0,17	0,25	0,42	0,44
Биби-Эйбат	0,12	0,50	0,62	0,45
Бинагады	0,15	0,58	0,73	0,54
Грозный	0,12	0,45	0,57	0,74

Кислородом всегда относительно богаты нефти, содержащие много смолистых веществ, в которых заключается до 6—7% кислорода. Кроме смолистых веществ ближе не определенной природы, кислород может присутствовать в виде нефтяных и жирных кислот, воскообразных соединений и фенолов. Часть кислорода, несомненно, присутствует в виде примеси к ароматическим углеводородам высокого молекулярного веса, некоторое количество которого, возможно, попадает в результате окислительных реакций при аналитической обработке ароматических углеводородов.

Среднее содержание кислорода в кислородных соединениях следующее, %:

Нафтеновые кислоты	10
Фенолы	5
Смолы	6

Отсюда можно рассчитать, принимая среднее содержание нафтенных кислот 0,5%, фенолов 0,05 и смол 15%, что в среднем 95% кислорода приходится на смолы.

Нередко значение кислорода при элементарном анализе оказывается преувеличенным, так как он определяется по разности, и, следовательно, на него падают все ошибки анализа. Одним из главных источников аналитических ошибок является неполное сгорание метана, образующегося при разложении сжигаемой при анализе нефти.

§ 30. Нафтеновые и другие кислоты

Нафтеновые кислоты практически содержатся во всех нефтях, в переменных количествах. Ввиду различного молекулярного веса число нейтрализации еще не дает реального представления о содержании собственно нафтенных кислот, поэтому приходится условно приравнивать их к кислоте среднего молекулярного веса. Существуют довольно сложные методы подсчета содержания нафтенных кислот, но они все же носят условный характер.

В табл. 48 приведено содержание нафтенных кислот в некоторых советских нефтях; в табл. 49 приведены аналогичные данные в отношении некоторых американских нефтей.

Табличные данные показывают, что за некоторыми исключениями содержание нафтенных кислот падает вместе с падением удельного веса нефтей и с уменьшением их смолистости. Падение удельного веса нефтей связано с появлением в них парафина, и, следовательно, можно сказать, что нафтенные кислоты характерны главным образом для нафтенных нефтей. Как известно, акцизные смолы в какой-то степени отображают содержание в нефтях ароматических углеводородов в высших фракциях, а так как это содержание падает в случае метановых нефтей, понятно, что между ароматическими высшими углеводородами и нафтенными кислотами существует какая-то зависимость.

Сырая нефть, несомненно, содержит уже готовые нафтенные кислоты, но количество их гораздо ниже, чем количество кислот, полученных из дистиллятов тех же нефтей. Высказывались предположения, что в нефти часть нафтенных кислот присутствует в виде ангидридов, которые гидратируются при перегонке нефти с перегретым водяным паром. Кроме того, известно, что нафтенные кислоты, выделенные из нефти без перегонки, имеют более высокий молекулярный вес, чем кислоты, полученные из дистил-

Содержание нафтеновых кислот в некоторых нефтях СССР

Нефть, местонахождение	Уд. вес	Нафтеновые кислоты, вес. %	Парафин, вес. %	Акцизы е. смолы, объемн. %
О-в Артема	0,9241	1,9	0,62	38
Балаханы, тяжелая	0,9190	1,76	0,62	38
Биби-Эйбат, тяжелая	0,8927	1,18	0,70	25
Бинагады	0,9115	1,61	0,34	30
Лок-Батан	0,9018	1,50	0,98	27
Грозный, беспарафинная	0,8625	1,00	0,50	24
Борислав, беспарафинная	0,9055	1,00	0,58	—
Калужская	0,9580	0,80	—	72
Доссор	0,8620	0,80	0,20	5
Биби-Эйбат, легкая	0,8716	0,78	0,50	18
Сабунчи	0,8700	0,73	0,93	14
Сходница	—	0,47	—	—
Майкоп	0,8931	0,40	0,60	20
Раманы, тяжелая	0,8680	0,40	1,17	12
Сураханы, отборная	0,8528	0,28	4,1	8
Сураханы, парафинистая	0,8682	0,25	3,0	10
Грозный, парафинистая	0,8432	0,20	9,0	12
Сураханы, масляная	0,8798	0,20	0,90	13
Грозный, слабопарафинистая	0,8354	0,18	2,3	16
Кала	0,8732	0,13	1,4	15
Роянка	—	0,12	—	—
Шор-Су	0,8686	0,10	3,5	32
Борислав, парафинистая	—	0,07	—	—

Таблица 49

Содержание нафтеновых кислот в американских нефтях

Нефть, местонахождение	Нафтеновые кислоты, вес. %
Пенсильвания	0,03
Джиллис Сайдинг, Канада	0,07
Босвелл, Канада	0,16—0,46
Петролия, Канада	0,11
Мид Континент	0,03
Смековер, Арканзас	0,03
Калифорния, Сан-Джоакин	0,1—0,3
Венесуэла	1,0
Побережье залива, Мексика	0,6
Хустон, Луизиана	0,7

лятов нефти. Отсюда возникает предположение, что при перегонке нафтеновые кислоты, сохраняя карбоксильную группу, подвергаются расщеплению, в результате которого молекулярный вес падает. Все эти вопросы еще ждут разрешения.

Таблица 50

Содержание нафтеновых кислот в дистиллятах нефти, вес. %

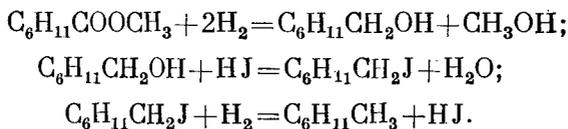
Нефть, местонахождение	Сырая нефть	Керосиновый	Соляровый	Газойлевый	Веретенный	Вазелиновый	Машиный	Цилиндровый
Балаханы, тяжелая	1,76	0,69	2,48	1,60	2,98	—	2,68	1,90
Грозный	1,0	1,6	—	4,10	4,00	—	—	3,0
Биби-Эйбат	0,78	0,5	—	0,80	1,10	—	—	1,10
Грозный, парафинистая	0,20	0,01	—	0,02	0,04	0,05	—	0,06
Сураханы, масляная	0,20	0,15	—	0,15	0,16	0,17	—	0,26
Калужская	0,80	0,60	—	2,60	5,30	4,30	—	3,20
Доссор	0,80	—	—	0,80	1,10	2,70	—	4,60

Распределение нафтеновых кислот по дистиллятам нефти (табл. 50) показывает, что главная масса их приходится на соляровые масла и дистилляты легких масел. Бензин практически не содержит кислот, в керосине их также мало, но в соляровых дистиллятах количество их достигает 2% и больше. Последующие дистилляты содержат все меньшие количества нафтеновых кислот, хотя в гудроне еще можно найти до 0,3%. Опубликованные данные о содержании нафтеновых кислот в дистиллятах еще не говорят о действительном распределении кислот, так как не приводятся данные о выходах самих дистиллятов. Однако, несомненно, что с увеличением температуры кипения содержание кислот падает, может быть вследствие разрушения при высоких температурах перегонки. Нафтеновым кислотам приписывалось различное строение, высказывались даже предположения, что они не являются настоящими карбоновыми кислотами, так как их некоторые производные будто бы не соответствовали производным карбоновых кислот. Общая формула нафтеновых кислот $C_nH_{2n}O_2$, и если выделить в ней карбоксильную группу, получается формула $C_nH_{2n-1}COOH$. Радикал кислоты соответствует, таким образом, углеводороду C_nH_{2n} , что при насыщенности нафтеновых кислот прямо говорит о полиметиленовой природе. Полиметиленовая природа нафтеновых кислот уже давно была доказана рядом производных, например аминов, хлорангидридов и др. Оставалось неясным лишь строение самого радикала кислот.

В этом отношении большое значение имели работы Асхана, получившего из кислоты с 8 атомами углерода восстановлением

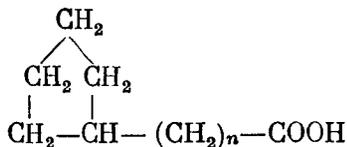
иодистым водородом углеводород C_8H_{16} , не присоединявший брома и поэтому имевший предельный характер, т. е. циклическую группировку. Однако теоретически возможно существование около 20 формул для такого углеводорода, и вопрос о точном строении Асхану решить не удалось. Неоднократно делались попытки синтезировать простейшую нафтеновую кислоту, имеющую формулу $C_6H_{11}COOH$, т. е. гексагидробензойную, которая, как оказалось, сильно отличается от природной нафтеновой кислоты с той же формулой. Таким образом, пришлось отказаться от идеи существования в кислоте гексаметиленового кольца и оставалось только предположение, что вместо шестичленного в кислоте содержится метилциклопентановое кольцо, а это допускало возможность или метилциклопентанкарбоновой кислоты строения $CH_3C_5H_8COOH$ или циклопентилуксусной строения $C_5H_9CH_2COOH$. Обе кислоты также были синтезированы и оказались отличными от природной кислоты из нефти, хотя причины расхождения в настоящее время установить трудно. Во всяком случае, вторая формула оказалась, как выяснилось позже, правильной.

Н. Д. Зелинский восстановил метиловый эфир кислоты $C_6H_{11}COOCH_3$ металлическим натрием в спирту и получил соответствующий спирт, который был затем переведен в иодид, а последний восстановлен в углеводород по уравнениям:



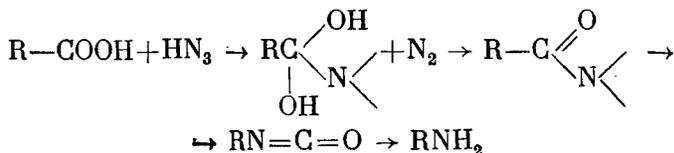
Полученный углеводород при дегидрогенизации над платиной не дал ожидаемого ароматического углеводорода (толуола), откуда можно было сделать вывод, что ядро исходной кислоты не содержало шестичленного кольца. Этот вывод, вообще говоря, не очень строгий, потому что в процессе восстановления иодистым водородом шестичленное кольцо могло изомеризоваться в пятичленное с выносом одного углеродного атома в боковую цепь. Иными словами, нафтеновая кислота заключает замещенное пятичленное полиметиленовое ядро и цепь, в которой между ядром и карбоксилем находятся один или несколько углеродных атомов, что определяет гомологию первых членов ряда нафтеновых кислот. Например, в случае деканафтеновой кислоты можно рассуждать следующим образом: из десяти атомов углерода на пятичленное кольцо приходится 5 атомов углерода и на карбоксильную группу один, и еще один на связь между ядром и карбоксилем. Остается еще три атома углерода, которые распределены в ядре в виде радикалов, но возможно 16 вариантов строения, отвечающего кислоте, и выбор между ними можно сделать только на основе исследования самого ядра окислением и другими

Окончательное решение вопроса о строении нафтеновых кислот принадлежит Брауну, который установил прежде всего, что нафтеновые кислоты построены таким образом, что карбоксильная группа примыкает не непосредственно к полиметиленовому циклу, а отделена от него метиленовыми группами, образующими мост между карбоксилем и ядром по типу:

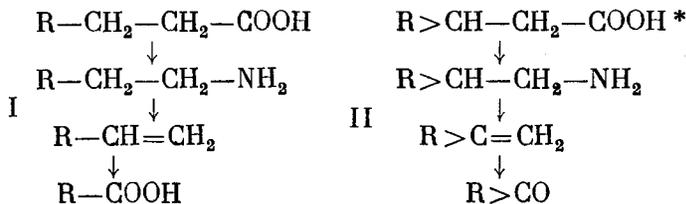


Браун пользовался тремя методами доказательства, из которых здесь приводятся только два наиболее важных — аминолефиновый и способ постепенного расщепления цепи, несущей карбоксил.

Аминоолефиновый метод. Нафтеновая кислота обрабатывается азотисто-водородной кислотой, причем получается амин, в котором содержится на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте:



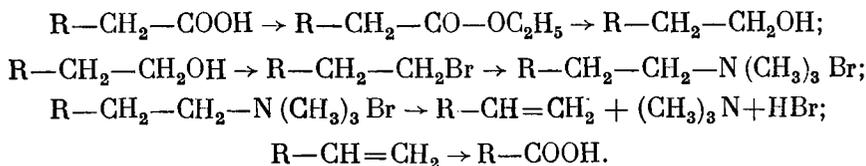
Исчерпывающим метилированием его можно перевести, после разложения, по Гофману, в олефин. При окислении олефина озоном получается кислота, в которой число атомов углерода на два меньше, чем в исходной. В зависимости от длины цепи может получиться также кетон, в котором тоже на два атома углерода меньше, чем было в кислоте:



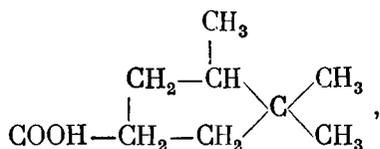
Так как разделение кетона от кислоты не представляет труда, вопрос решается просто. Возможно, однако, одновременное получение и кетона и кислоты, что говорит о смеси кислот в исходном веществе.

* Здесь R > соответствует части цикла.

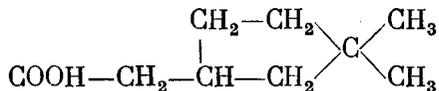
Метод постепенного расщепления. Способ заключается в том, что проводится постепенное расщепление боковой цепи с карбоксилем, причем получается кислота, содержащая на один атом углерода меньше. Исходная кислота прежде всего этерифицируется в этиловый эфир, который далее восстанавливается натрием в соответствующий спирт с тем же числом атомов углерода. Затем спирт переводится в бромид обычными способами, и бромид обрабатывается триметиламином. Полученное четвертичное основание разлагается с образованием триметиламина, олефина и бромистого водорода. Полученный олефин окисляется в кислоту, содержащую на один атом углерода меньше. Кислоту можно снова обработать по описанной схеме и получить, в конце концов, или новую кислоту или циклический кетон; в последнем случае получается доказательство, что между карбоксилем и ядром было две метиленовые группы:



Пользуясь этими методами, Браун показал, что низшие нефтяные кислоты из нефти западной части УССР принадлежат к группе моноциклических кислот с формулой $C_8H_{15}COOH$. Из этих кислот выделена была кислота $C_7H_{14}CH_2 \cdot COOH$, строения:



а также в большом количестве ее изомер



В высших фракциях румынских нефтяных кислот содержится бициклическое ядро $C_{12}H_{22}$, точная структура которого неизвестна. Брауну удалось также синтезировать одну из нефтяных кислот, для чего автор исходил из 3,3,4-триметилциклопентана-1.

Таким образом, было показано, что большинство исследованных нефтяных кислот заключало одно ядро, в некоторых найдены два ядра. Бициклические кислоты могут содержать или одно бициклическое ядро со связью между ядрами через два углерод-

ных атома, или два ядра, связанные через один атом углерода в каждом (в первом случае, например, по типу декалина, во втором — по типу дициклогексила). Браун склонен считать более вероятной вторую структуру.

Удельный вес нафтеновых кислот с повышением молекулярного веса падает, как это видно из табл. 51, где приведены данные для кислот, выделенных из технических фракций нефти.

Таблица 51

Характеристика нафтеновых кислот из различных дистиллятов нефти

Дистиллят	Уд. вес при 15 °С	Иодное число	Кислотное число
Керосиновый	0,9650	0,9	55
Соляровый легкий	0,9513	2,42	170
Вазелиновый	0,9471	—	152
Соляровый тяжелый	0,9418	2,50	136
Вертепный	0,9358	6,17	108
Машинный	0,9350	7,18	87
Цилиндровый	0,9294	11,36	32

Исследование нафтеновых кислот, выделенных из различных нефтей, показывает, что в некоторых случаях их удельный вес с повышением температуры кипения не падает, а повышается, но ближайшие причины этого неизвестны, и само явление требует еще проверки.

Температура застывания нафтеновых кислот очень низка, около — 80°. Так же низко плавятся и метиловые эфиры кислот.

Растворимость в воде очень низка: для кислот, выделенных из газойля, керосина и солярового масла, при 20° в одном литре воды растворяется соответственно 37, 22 и 7 мг, откуда следует, что высшие кислоты в воде практически не растворимы. Оптическая деятельность кислот равна нулю.

Химические свойства нафтеновых кислот довольно близки к свойствам жирных кислот, но их соли гидролизуются значительно труднее. Нафтеновые кислоты способны образовать все характерные производные, например галоидангидриды, амиды, ангидриды, сложные эфиры и т. п. Метиловые эфиры особенно часто применяются для очистки сырых нафтеновых кислот, потому что они кипят примерно на 40—50° ниже, что позволяет пользоваться фракционированной перегонкой, особенно при пониженном давлении.

Соли нафтеновых кислот, как правило, не кристаллизуются и имеют коллоидный характер, некоторые соли имеют даже мазеобразную консистенцию.

Соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, на чем основано применение нафтеновых кислот в мыловарении для замены пищевых жиров и для разрушения нефтяных эмульсий. В бензине щелочные соли растворимы мало.

Щелочноземельные соли кислот довольно хорошо растворяются в нефтяных дистиллятах, образуя коллоидные растворы. В таких растворах легко диспергируются минеральные масла.

Соли алюминия и железа, а также хрома в водной среде реакцией обменного разложения с натровыми солями нефтяных кислот образуют только основные соли. Эти соли не растворимы в воде, но набухают в минеральных маслах, сообщая им большую вязкость, имеющую, впрочем, только структурный характер.

Медные соли, ярко-зеленого цвета, применяются для пропитки тканей канатов и других материалов с целью сделать их не поддающимися воздействию бактерий, но ядом для последних является только медь.

Соли цинка применяются в различных противонагарных присадках к маслам, а также для антикоррозионных покрытий в смеси с очищенным и нейтральным вазелином.

Нафтеновые кислоты, подобно жирным, подвергаются кетонизации при повышенных температурах в присутствии катализаторов. Кетоны, имеющие общую формулу $C_nH_{2n-1}COCH_3$ были получены Н. Д. Зелинским и Е. Ряхиной при совместном катализе уксусной и нафтяных кислот.

Сложные эфиры нафтяных кислот имеют фруктовые, но неприятные запахи. Сами кислоты также обладают прилипчивым запахом, свойственным, может быть, продуктам окисления кислот; во всяком случае, хорошо очищенные кислоты не имеют неприятного запаха, но приобретают его при стоянии.

Различные качественные реакции, предложенные для характеристики нафтяных кислот, при углубленном изучении оказались не специфичными. Например, растворимость медной соли нафтяных кислот вовсе не типична, потому что жирные кислоты, начиная с валерьяновой, также образуют медные соли, растворимые в углеводородных жидкостях.

Новейшие исследования нафтяных кислот с точки зрения их химической структуры в общем подтвердили прежние представления о полиметиленовой структуре содержащего в них ядра, но расширили наши представления о самой природе ядра. Так например, стало известно, что в кислотах может существовать два, три или даже четыре ядра, отвечающих декалину, или вообще связанных через два углерода. Из венесуэльской нефти выделены бициклические нафтяные кислоты с формулами для ядра C_nH_{2n-4} до C_nH_{2n-8} . Дегидрогенизация углеводородов, восстановленных литий-алюминийгидридом из эфиров кислот показала, что большинство кислот, по-видимому, содержит мало полиметиленовых циклов, способных превращаться в ароматические углеводороды. Выход последних не превышал 5—8%. Возможно присутствие гибридных циклов, связанных с различными радикалами и карбоксильной группой.

Кроме нафтяных кислот, многие авторы указывали на присутствие в нефти также жирных кислот. Обыкновенно этих кис-

лот бывает больше в тяжелых, смолистых нефтях, так что имеется некоторый параллелизм в содержании жирных и нафтеновых кислот, хотя генетические отношения пока неясны. В свое время Энглер показал, что при длительном взаимодействии с воздухом тщательно нейтрализованная нефть приобретает кислый характер, однако это нельзя приписывать только образованию именно жирных кислот. Низшие кислоты, вроде муравьиной и уксусной, часто находили в продуктах перегонки и крекинга нефти, особенно окислительного крекинга, и вряд ли можно сомневаться во вторичном происхождении этих кислот. Вместе с тем в нефти найдены в незначительных количествах некоторые высшие кислоты. Не все нефти одинаково хорошо изучены в этом отношении, однако не имеется достаточных оснований думать, что жирные кислоты, выделенные из одной нефти, не будут найдены и в какой-нибудь другой, поэтому в настоящее время приходится удовлетворяться простым перечислением найденных в разных нефтях кислот. Особенное значение в этом смысле имеют работы Лохте и сотрудников, обнаруживших в калифорнийской нефти следующие кислоты:

Муравьиная	<i>n</i> -Валерьяновая
Уксусная	3-Метилвалерьяновая
Пропионовая	3-Метилкапроновая
2-Метилпропионовая	4-Метилкапроновая
<i>n</i> -Капроновая	5-Метилкапроновая
2-Метилкапроновая	<i>n</i> -Энантовая
3-Метилмасляная	<i>n</i> -Каприновая
<i>n</i> -Масляная	<i>n</i> -Ундециловая

Другие авторы указывают на содержание в японской нефти миристиновой, стеариновой и пальмитиновой кислот с преобладанием последней. Сумма этих кислот составляла около 8% от всех кислот в нефти, и, следовательно, содержания собственно жирных кислот не могло превышать сотых долей процента. Интересно, что в сланцевой генераторной смоле жирных кислот практически нет, зато из тоннельной смолы, получающейся при низких температурах (не выше 450—500°), найдено много жирных кислот от низших до кислот с 16—18 атомами углерода. Однако имеющиеся сведения не говорят о присутствии каких-либо кислот изостроения. Не доказано также отсутствие кислот с нечетным числом атомов углерода. Лохте с сотрудниками находят, что в исследованной ими калифорнийской нефти преобладали кислоты с четным числом атомов углерода, причем нормальные преобладают над изокилотами. Найдена, между прочим, метилмалеиновая кислота в виде ангидрида. Вопрос с ароматическими кислотами еще неясен из-за недостатка проверенных данных.

Происхождение жирных кислот, по крайней мере высших, обыкновенно связывается с жирами, которые предположительно содержались в исходном материале нефти, и с этим предположением хорошо согласуется факт присутствия жирных кислот

в первичных или малопревращенных нефтях и практического отсутствия их в метановых нефтях, где они, по-видимому, разделили участь гетерогенных соединений.

Имеющиеся в литературе сведения не позволяют даже в самой отдаленной степени рассматривать высшие кислоты как вещества, способные на каком-то этапе превращения нефти образовать твердые метановые углеводороды. Это в равной степени относится и к воскообразным соединениям нефти, практически почти неизученным. Содержание этих воскообразных соединений во всяком случае гораздо ниже содержания свободных жирных кислот.

Указывалось также, что некоторые жирные кислоты могли иметь не только жировое, но и белковое происхождение, за счет дезаминирования аминокислот.

Весь этот вопрос о жирных кислотах имеет большой теоретический интерес, и возможно, что эти кислоты действительно являлись источником твердых углеводородов нефти (и не только твердых метановых), но для этого приходится допускать особый характер исходного материала нефти (жирового). В этом случае надо еще объяснить, почему метановые нефти, содержащие много парафина, практически не содержат жирных кислот, остатки которых могли бы пользоваться значительно большим распространением.

Восковые соединения в нефти определялись главным образом по числу омыления, между тем этот метод по существу неправилен, так как омыляться способны не только эфиры, но также ангидриды кислот и лактоны.

Фенолы также найдены в нефтях смолистого типа (Калифорния, японские нефти и т. п.). В меньших количествах они присутствуют и в метановых нефтях, где они составляют менее одной десятой доли от содержания нафтеновых кислот. Фенолы часто открывались в продуктах крекинга нефти, где они имеют, несомненно, вторичный характер и образуются в результате взаимодействия с воздухом, попадающим при перегонке с водяным паром, всегда содержащим воздух.

Из нефтей выделены главным образом фенолы среднего молекулярного веса. Найдены следующие гомологи:

o-Крезол
m-Крезол
n-Крезол
1,2,4-Ксиленол
1,3,5-Ксиленол
1,3,4-Ксиленол
1,2,3-Ксиленол
o-Этилфенол
Диэтилфенол
2-Нафтол

В литературе имеется так мало данных о количественном содержании изомеров, что нет возможности установить какие-либо закономерности. Если принять первичное происхождение

фенолов, источником их могли бы быть белковые вещества. Высказывались также довольно сырые идеи о происхождении фенолов из полиметиленовых спиртов типа циклогексанола или даже из кетонов, однако подобные реакции можно воспроизвести в лаборатории, в условиях, которые невозможно распространить на природную обстановку.

§ 31. Происхождение нафтеновых кислот

Когда стало известно, что нафтеновые кислоты содержат пентаметиленовое ядро с характерной группировкой замещающих метильных групп (1,1- или гемзамещенных), возникло предположение, что кислоты могли образоваться окислением соответствующих углеводов. Углеводороды с таким строением известны в нефтях: были изолированы, например, 1,1,3-триметилциклопентан, 1,1,2-триметилциклопентан, 1,1-диметилциклогексан и др. Таким образом, углеводороды с подходящим строением в нефти существуют.

Кнотнерус, изучая нафтеновые кислоты из венесуэльской нефти, нашел даже, что строение кислот сходно со строением тех углеводородных масел, из которых кислоты были выделены. Однако окисление нефти в недрах представляется вообще маловероятным, тем более, что для получения нафтеновой кислоты необходимо направить окисляющее действие его на менее уязвимый участок молекулы. Прямые опыты окисления керосина и других нефтяных продуктов воздухом показали, что при этом, при низких температурах, получаются какие-то кислоты, названные К. В. Харичковым асфальтогеновыми и не показавшие сходства с нафтеновыми. Окисление в присутствии щелочи, без которой оно вообще совершается слишком медленно, дало в случае более легких дистиллятов какие-то кислоты, содержащие, однако, 4 атома кислорода. Б. Тютюнников, окисляя нефтяные фракции, также получил кислоты, которые, по его мнению, являются эстолидами оксикислот, хотя автор и допускал возможность возникновения нафтеновых кислот при осторожных условиях окисления. В литературе имеется не мало указаний на возможность образования нафтеновых кислот окислением, но ни в одном случае это не было доказано в сколько-нибудь убедительной форме.

Распространение нафтеновых кислот в нефтях различного типа позволяет высказать предположение, что содержание кислот, несомненно, как-то связано с типом нефти. С. Р. Сергиенко приводит по этому поводу интересные данные (табл. 52).

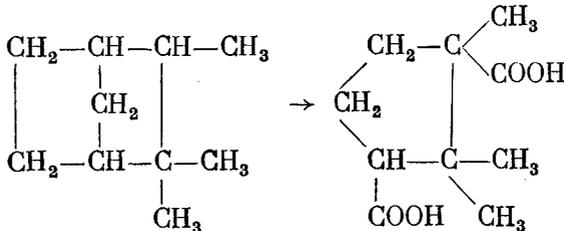
Из этой таблицы видно, что нафтеновые кислоты распространены в тяжелых нефтях нафтенового типа, тогда как типичные метановые нефти практически почти лишены нафтеновых кислот. Таким образом, кислоты приурочены к нефтям молодого геологического возраста. Сторонники окисления нефти считают поэтому, что нефти менее глубокого залегания имели больше возможностей

Содержание кислот в различных нефтях

Группа	Нафтеновые кислоты на нефть, вес. %	Месторождение нефти
1	Меньше 0,1	Борислав, парафинистая, Техас (Ховард и Ранелс).
2	0,11—0,50	Мичиган, Пенсильвания, ФРГ, Волкенроде, Ирак, Перу, Эквадор. Библ-Эйбат, Раманы, Сураханы, Грозный, смешанная, Румыния, парафинистая, Техас (Винклер), Арканзас (Смаковер), ФРГ (Нпенхаген и Пехельброн), Польша, Перу (Лобитос), Эквадор, Венесуэла.
3		Балаханы, Бинагады, о. Артема, Луизиана, Калифорния, Колумбия, Перу, Польша, Потомак.
4	Больше 1	Балаханы, Борислав, Румыния, асфальтовая, Калифорния (Кетлмен-Хиллс), Венесуэла.

подвергнуться окислению. С другой стороны, нафтеновые кислоты относятся к гетерогенным соединениям нефти, которыми всегда бедны метановые нефти, что находит себе объяснение в относительно малой устойчивости гетерогенных соединений, быстро исчезающих в процессе метанизации нефти. Нафтеновые кислоты должны испытать, очевидно, ту же судьбу.

Типичная структура нафтеновых кислот, возможно, указывает на то, что в происхождении их принимали участие сравнительно редкие вещества растительного мира, чем объясняются незначительные концентрации нафтеновых кислот в нефтях. В связи с этим в «Геохимии нефти» мы указывали на интерес, который представляют ядра группы камфана и изокамфана, раскрытие одного из циклов которого могло бы дать типичную для нафтеновых кислот структуру. С. Р. Сергиенко развил этот взгляд, указав, что камфора при окислении образует камфорную кислоту, которая, теряя карбоксильную группу, в положении 3 дает 1,2,2-триметилциклопентанкарбоновую кислоту, идентичную с кислотой, выделенной из калифорнийской нефти:



СМОЛИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

§ 32. Общее содержание

Нефтяные смолы представляют собой высокомолекулярные вещества темно-бурого цвета, коллоидно распределенные в нефти и практически не переходящие в ее дистилляты при перегонке. Смолы присутствуют во всех нефтях и количество их может достигать в некоторых случаях 25% и выше, но в некоторых случаях может быть связанных с фильтрацией нефти, содержание смол может падать до нескольких процентов. Смолы всегда содержат кислород, серу и азот, в переменных количествах, в силу чего не могут быть отнесены к углеводородам. Так как указанные гетерогенные элементы присутствуют в нефтях в связи с очень тяжелыми углеводородными радикалами, то при достаточно высоком содержании смолистых веществ нельзя считать нефть только углеводородной смесью.

Высокий молекулярный вес смолистых веществ приводит к тому, что при перегонке почти все смолы остаются в неперегоняющемся остатке — гудроне. Гетерогенные элементы содержатся в смолистых веществах в виде соединений неизвестной структуры. При перегонке смолы разрушаются и образуют соединения, представляющие собой измененные осколки исходных сложных молекул. Собственно они и известны под названиями сернистых и азотистых соединений нефти. Процесс самопроизвольного разукрупнения смолистых веществ в общем случае мог происходить еще в недрах.

Несомненно, смолы представляют собой смесь из многих веществ, сходство которых определяется общим планом строения и высоким молекулярным весом. Среди смолистых веществ находятся вещества с молекулярным весом больше 1000 наряду с более низкомолекулярными. В силу этого растворимость смолистых компонентов различна, чем пользуются для условного разделения смол на несколько групп. В химическом отношении смолистые вещества неактивны, что не позволяет разделять их с помощью функциональных реактивов. В то же время довольно высокие

полярные свойства смол дают возможность адсорбировать их силикагелем и другими поверхностно-активными веществами.

Для разделения смолистых веществ в сравнительных целях применяется следующая методика. Сперва навеска нефти растворяется в легком бензине (нефтяном эфире или пентане), не содержащем ароматических углеводородов. Количество нефтяного эфира должно быть не менее чем в 20 раз больше навески. При стоянии из раствора выпадает нерастворимая часть, так называемые асфальтены, которую можно отфильтровать и взвесить. В фильтрате оказываются все углеводороды нефти и часть смол, не осаждаемая нефтяным эфиром. После этого смолы из раствора поглощаются силикагелем, алюмогелем или активными глинами. Силикагель является более подходящим, потому что на холоду не вызывает существенных изменений в смолах. Поглотитель со смолами хорошо промывается нефтяным эфиром от захваченных углеводородных масел, после чего смолы могут быть вытеснены из силикагеля спиртобензолом. После испарения растворителя получаются так называемые нейтральные смолы, резко отличающиеся по свойствам от асфальтенов. Эта принципиальная методика подвергалась усовершенствованиям, главным образом в части осаждения асфальтенов. Было установлено, что количество выделяющихся асфальтенов прямо связано с природой осадителя. Точно также для десорбции нейтральных смол с силикагеля пользуются не только спиртобензолом, но и другими растворителями, извлекающими дробные фракции смолистых веществ. При этом четкого разделения, однако, не получается и выделенные фракции обладают переходящими признаками. Иногда различными растворителями обрабатываются уже выделенные спиртобензолом нейтральные смолы. Некоторые исследователи ошибочно приписывают этим аналитическим фракциям генетические взаимоотношения, что обычно заводит в тупик всю проблему генезиса смолистых веществ нефти.

Существует еще один способ определения смолистых веществ в нефти. Он получил название акцизного, так как применялся раньше для характеристики нефти или ее дистиллятов в целях взимания налога (акциза). Способ состоит в том, что в специальном мерном сосуде определенный объем нефти, смешанный с постоянным объемом бензина или керосина, обрабатывается стандартным объемом серной кислоты. После встряхивания и отстаивания смолистые вещества переходят в раствор в серной кислоте, отчего объем последней увеличивается. Это увеличение объема, выраженное в процентах, принимается за величину, характеризующую количественное содержание смолистых веществ в нефти. Этот способ в настоящее время оставлен, так как он не позволяет выделить смолистые вещества в неизменном состоянии. В лучшем случае, величина выхода акцизных смол только пропорциональна истинному содержанию смолистых веществ.

В табл. 53 приведено содержание различных смол в некоторых советских нефтях.

Таблица 53

Содержание смолистых веществ в некоторых нефтях СССР, вес. %

Нефть	Уд. вес	Нейтральные смолы	Асфальтены	Сумма	Акцизные смолы, объемн. %	Отношение акцизных смол к сумме смол
Беной	0,821	2,0	0	2,0	5,0	2,5
Ачи-Су	0,829	6,15	0,5	6,65	14,0	2,1
Грозный, слабopафинoвая	0,835	6,1	1,2	7,3	16,0	2,2
Грозный, парафинистая	0,844	4,5	0,9	5,4	12,0	2,2
Сураханы	0,848	4,0	—	4,0	8,0	2,0
Майкоп легкая	0,848	6,5	0,3	6,8	14,0	2,1
Краснокамск	0,857	10,8	0,6	11,4	23,0	2,0
Биби-Эйбат	0,865	9,0	0,3	9,3	18,0	1,9
Ишимбаево	0,869	—	—	12,8	29,0	2,2
Ишимбаево	0,870	—	—	13,6	30,0	2,2
Шор-Су	0,872	13,0	1,6	14,6	30,0	2,0
Сабунчи	0,872	4,9	Следы	5,0	12,0	2,4
Доссор	0,873	4,7	»	4,7	9,0	1,9
Балаханы	0,876	6,4	0,5	6,9	13,6	2,0
Раманы	0,878	8,8	Следы	8,9	15,5	1,8
Ставрополь	0,881	14,5	2,5	17,0	34,0	2,0
Грозный, беспарафинoвая	0,887	10,0	2,0	12,0	24,0	2,0
Ишимбаево	0,894	12,0	1,8	13,8	28,0	2,0
Магат	0,905	5,0	Следы	5,0	11,0	2,2
Бинагады	0,918	11,9	0,6	12,5	30,0	2,4
Бугуруслан	0,920	16,5	3,9	20,4	45,0	2,2
О. Артема	0,924	15,8	0,5	16,3	38,0	2,3
Сахалин, Оха	0,933	17,5	1,3	18,8	40,0	2,1
Кирмаку	0,948	10,0	0,5	10,5	24,0	2,3
Хаудаг	0,952	28,4	2,8	31,2	69,0	2,2
Чусовская	0,954	18,0	5,4	23,4	54,5	2,3
Калужская	0,955	20,0	0,5	20,5	44,0	2,1
Уч-Кзыл	0,962	34,8	3,9	38,7	92,0	2,4

Среднее 2,1

Из этой таблицы видно, что, во-первых, количество асфальтенов не находится в каком-либо отношении к нейтральным смолам, может быть потому, что асфальтены легче адсорбируются породами при миграции нефти; во-вторых, количество акцизных смол в среднем в два раза превышает количество нейтральных смол и асфальтенов. Это особенно ясно свидетельствует о приближенности акцизного метода. Далее, констатируется возрастание количества смолистых веществ по мере увеличения удельного веса нефти, что совершенно понятно, потому что удельный вес нефти определяется, в числе других факторов, и количеством

удельно-тяжелых смолистых веществ. Постоянство отношения количества акцизных смол к сумме силикагелевых смол и асфальтенов иногда объясняется тем, что по методу адсорбции на силикагеле выделяются не все смолистые вещества, а только примерно половина. Такое предположение совершенно невероятно, так как масла, полученные после обработки адсорбентами, смолистых веществ вообще не содержат; более вероятно, что акцизные смолы извлекают из нефти не только смолистые, но еще и какие-то другие вещества. Это скорее всего могли бы быть ароматические углеводороды, для полного растворения которых недостаточно тех количеств серной кислоты, которые применяются в акцизном способе, но которых вполне хватает для конденсации смолистых веществ с ароматическими углеводородами. Возможно также, что серно-кислотный раствор смолистых веществ избирательно извлекает часть ароматических углеводородов.

§ 33. Нейтральные смолы

Нейтральные смолы имеют вид густых жидкостей или вязких продуктов в зависимости от того, из какой нефти или фракции нефти они получены. Нефтяные нейтральные смолы обычно имеют бурый цвет различной интенсивности. Смолы из нефтяных дистиллятов светлее и подвижнее, однако едва ли можно говорить о тождестве суммы смол из нефти и из ее дистиллятов, так как смолистые вещества термически неустойчивы, и, вероятно, незначительное количество смол, переходящих при перегонке, не представляет собой фракции природных смол нефти. Удельный вес нейтральных смол составляет около 1,1. Молекулярный вес в среднем 600—800, иногда выше.

Нейтральные смолы, несомненно, представляют собой смесь различных веществ, и поэтому всякое изменение в составе тех растворителей, при помощи которых эти смолы извлекаются из силикагеля, сказывается на составе смолы. Даже углеводороды в этом отношении ведут себя по-разному. Брей показал, что жидкий этан осаждает больше всего смолистых веществ, но в них большую роль играют некоторые углеводороды. Выделенные этаном смолы имеют жидкую консистенцию. Пропан осаждает меньше, а высшие гомологи еще меньше. Пентан выделяет мало смолистых веществ, но зато они получают практически свободными от примесей углеводородов и представляют собой вещества, плавящиеся иногда выше 100°.

Исследование нейтральных смолистых веществ в сумме не эффективно, и поэтому смолы последовательно извлекаются теми или иными растворителями, что приводит к получению фракций с различными молекулярными весами и элементарным составом. Например, часто пользуются набором таких растворителей, как четыреххлористый углерод, ацетон, бензол, спиртобензол и др. Иногда полученные экстракты дополнительно обрабатываются

фенолом и т. п. Едва ли можно сомневаться в том, что все эти растворители не обладают резко селективным действием и потому полученные экстракты обладают переходящими признаками. Это хорошо видно из табл. 54.

Можно, например, заметить, что кислородсодержащие растворители, такие как ацетон и спиртобензол, извлекают из смол фракции, относительно обогащенные кислородом и серой и, следовательно, менее богатые углеродом. Удельный вес этих фракций выше. Что же касается молекулярного веса, то здесь нельзя заметить каких-либо закономерностей.

Следует еще указать, что фракции нейтральных смол, выделенные теми или иными растворителями при повторной адсорбции силикагелем и вымывании бензолом или другими растворителями, дают вещества, отличающиеся от исходных, по-видимому, вследствие большой склонности смол к фиксации кислорода воздуха и к полимеризации.

Весовые количества фракций, извлекаемых разными растворителями из суммы нейтральных смол, различны (табл. 55).

Спиртобензольная смесь извлекает меньше всего, и это приводит к тому, что свойства спиртобензольной фракции заметно отличаются от других экстрактов, так что в отношении спиртобензола еще можно говорить о какой-то аналитической селективности. На втором месте в этом отношении стоит ацетон.

Нейтральные смолы не содержат химически активных групп, хотя имеются указания на небольшое содержание активного водорода, открываемого по методу Церевитинова-Чугаева. Нейтральные смолы легко подвергаются действию крепких кислот, света и повышенной температуры, переходя при этом частично в асфальтены. Неоднородность нейтральных смол видна не только из элементарного состава фракций, выделенных разными растворителями, но и из того факта, что при недостатке силикагеля в качестве поглотителя адсорбируются только наиболее твердые смолы с повышенным содержанием кислорода. Вторая адсорбция дает уже совсем не такие смолистые вещества. Отсюда следует, что при анализе необходим избыток силикагеля. При таких условиях едва ли следует переоценивать эмпирические формулы не только для суммарных смол, но даже и для фракций. Все это чрезвычайно затрудняет химическую интерпретацию веществ этого класса.

При гидрировании нефтяных смол, содержащих до 8% гетероэлементов, получают продукты, практически лишенные гетероатомов, причем молекулярные веса снижаются незначительно. Поэтому можно думать, что сера, кислород и азот входят в циклы молекул, а не в боковые цепи или алифатические группировки. Это следует поставить в связь с химической неактивностью смолистых веществ.

При обсуждении вопроса о химическом характере смолистых веществ прежде всего надо иметь в виду ароматический характер

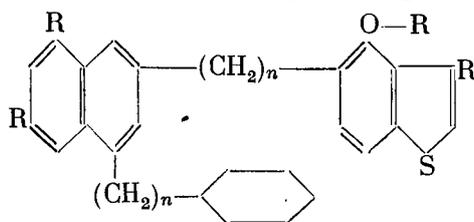
Свойства нейтральных смол некоторых нефтей СССР
(по данным С. Р. Сергиенко)

Нефть	Свойства при вымывании из силикагеля растворите- лями	Растворители			
		CCl_4	C_6H_6	CH_3COCH_3	Спирто- бензол
Ильская	Мол. вес	532	512	566	612
	Уд. вес	—	—	—	—
	C, %	83,83	81,83	80,41	77,09
	H, %	10,26	10,05	10,17	10,24
	S, %	1,61	1,61	2,79	4,83
	O, %	4,30	5,1	6,63	7,89
	Формула	C_{2n-20}	$\text{C}_n\text{H}_{2n-19}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-17}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-16}$
Битков- ская	Мол. вес	510	989	878	897
	Уд. вес	1,0214	1,0364	1,0311	1,0423
	C, %	84,30	84,78	84,76	80,71
	H, %	10,36	10,16	10,06	10,11
	S, %	2,79	2,19	3,44	2,93
	O, %	2,55	3,08	4,74	6,25
	Формула	$\text{C}_n\text{H}_{2n-19}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-39}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-31}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-30}$
Небит- дагская	Мол. вес	594	644	733	465
	Уд. вес	—	—	—	—
	C, %	85,57	84,99	81,37	78,73
	H, %	9,79	9,98	11,02	10,90
	S, %	1,15	0,82	1,28	2,24
	O, %	3,49	4,21	6,33	8,13
	Формула	$\text{C}_n\text{H}_{2n-27}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-27}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$
Туйма- зинская	Мол. вес	725	889	643	—
	Уд. вес	1,042	1,058	1,048	—
	C, %	84,1	82,7	79,9	—
	H, %	9,8	9,5	10,2	—
	S, %	4,0	4,0	5,3	—
	O, %	2,1	3,8	4,6	—
	Формула	$\text{C}_n\text{H}_{2n-32}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-38}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-21}$	—
Сагай- дакская	Мол. вес	769	1221	922	877
	Уд. вес	1,0334	1,0376	1,0425	—
	C, %	86,4	86,83	83,4	82,79
	H, %	10,01	10,15	10,36	9,97
	S, %	1,8	0,83	2,63	2,31
	O, %	2,31	2,19	3,61	4,93
	Формула	$\text{C}_n\text{H}_{2n-32}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-38}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-21}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-34}$

Выход фракций нейтральной смолы, извлекаемых
разными растворителями, вес. %
(по данным С. Р. Сергиенко)

Нефть	CCl ₄	C ₆ H ₆	Ацетон	Спирто-бензол
Ильская	33,0	47,0	16,0	4,0
Битковская	22,6	32,1	42,0	3,4
Небит-дагская	20,2	47,5	27,3	5,0
Туймазинская	45,7	33,0	17,9	3,1
Сагайдакская	7,7	58,0	32,0	2,3

углеродных атомов. Спектры нейтральных смол близки к таковым для ароматических углеводородов нефти и, как уже указывалось, связь между этими соединениями близка и, вероятно, имеет генетический характер. Структурно-групповой анализ ясно говорит о наличии в смолах 3—4 ароматических циклов, от 1 до 2 нафтеновых и метановых цепей. По-видимому, основными структурными элементами смолистых веществ являются конденсированные циклические системы из ароматических и нафтеновых колец, а также гетероциклических систем, связанных друг с другом короткими алифатическими цепями. В литературе можно найти несколько примеров подобных формул, в которых принимают участие из гетерогенных элементов сера и кислород. Хотя эти формулы строения не могут быть доказаны, тем не менее в них содержатся все структурно-групповые компоненты природных смолистых веществ. Для схемы, приводимой ниже, вычисленный молекулярный вес составляет 750; элементарный анализ близок к реальным смолам: С — 83,20%, Н — 10,40%, сера 4,27%, кислород — 2,13%; гомологический ряд C_nH_{2n-26}:



Для этой формулы на 4 радикала R и на 2 соединительных цепи приходится около 32 атомов углерода или, в среднем, по 3—5 атомов углерода в радикалах и цепях.

§ 34. Асфальтены

Асфальтены не играют большой роли в составе нефти. Обычное содержание их составляет менее одного процента и только в сильно смолистых, тяжелых нефтях достигает 2—4%. По внешнему виду

асфальтены сильно отличаются от нейтральных смол черным цветом, часто хрупкой консистенцией.

Асфальтены растворимы в бензоле, высших углеводородах нефти, в хлорорганических растворителях и в сероуглероде, но нерастворимы в легкокипящих метановых углеводородах, которыми осаждаются из растворов в маслах. Таким образом, асфальтены лиофильны по отношению к одной группе растворителей и лиофобны — к другой. В лиофильных растворителях асфальтены сперва набухают, как каучук, затем диспергируются по всей массе растворителя, образуя коллоидный раствор. Возможно, что переменное содержание асфальтенов в нефтях связано с плохой растворимостью в метановых углеводородах и вообще большой физико-химической сложностью строения растворов асфальтенов. Во всяком случае нет никакой зависимости между типом нефти и содержанием в ней асфальтенов. Легкая грозненская нефть удельного веса 0,84 содержит до 1,5% асфальтенов, тогда как смолистая нефть с удельным весом около 0,90—0,95% только 0,5%.

Бензольные растворы асфальтенов на свету выделяют нерастворимый осадок, так как изменяется самая природа асфальтенов. Нет также зависимости между содержанием в нефти нейтральных смол и асфальтенов, но последних в нефтях всегда гораздо меньше, примерно в 5—15 раз.

Асфальтены не плавятся без разложения и около 300° вспучиваются, выделяют газы и превращаются в хрупкий кокс.

Молекулярный вес асфальтенов зависит от примененного при криоскопии растворителя. Некоторые из них вызывают явления ассоциации молекул. Например, асфальтены из нефти Венесуэлы показали молекулярный вес в бензоле методом криоскопии от 2000 до 4000, по понижению упругости пара около 12 000, по другим методам еще выше. Молекулярный вес в камфаре оказался для этого образца порядка 600, в нитробензоле около 800. С. Р. Сергиенко нашел, что более или менее постоянные величины получаются в широком интервале концентраций в нафталине (от 1 до 15%). Величина найденного по этому методу молекулярного веса асфальтенов из ромашкинской нефти лежала в пределах от 2075 до 2236, т. е. примерно в два-три раза выше, чем у нейтральных смол.

Элементарный состав асфальтенов и содержание их в некоторых нефтях приведено в табл. 56.

Подобно нейтральным смолам асфальтены не представляют собой индивидуальных веществ и дробное осаждение смесями гептана и толуола в различных соотношениях дает вещества с различным элементарным составом, а также меняющимися температурами плавления.

Превращение нейтральных смол в асфальтены происходит при нагревании, под действием света, активных адсорбентов, крепких кислот и т. п. Все это говорит в пользу прямой генетической связи между смолами и асфальтенами. Так как молекулярный вес

**Содержание и элементарный состав асфальтенов
из некоторых нефтей и асфальтов**

Местонахождение	Вес. %	Элементарный состав, %				
		C	H	S	N	O *
Нефть:						
Венесуэла *		83,1	7,6	4,6	0,4	1,8
Ирак *		83,5	7,3	7,3	0,6	0
Мексика *		84,4	8,0	8,3	0,6	0,6
Мексика *		80,4	7,9	8,3	0,9	1,5
Грозненская беспарафиновая		85,2	7,4	0,7	6,7	
Ильская	1,6	83,70	8,38	1,33	0,91	5,68
Кзылтумшукская	5,7	79,48	9,00	7,81	0,83	2,40
Бавлинская	2,0	83,50	7,76	3,78	1,15	3,81
Ромашкинская	3,8	83,61	7,87	4,52	1,19	2,76
Туймазинская	3,9	84,40	7,87	4,48	1,24	2,04
Битковская	2,2	85,97	8,49	1,65	0	3,99
Сагайдакская	0,2	85,52	9,37	1,38	0	3,73
Небит-дагская	1,3	86,36	8,50	1,13	1,45	2,56
Норийская	1,6	83,04	7,44	0,56	0	8,96
Асфальты:						
Нешельброн		81,7	7,3	1,9	9,1	
Тринидад		82,0	7,8	10,2	(O + N + S)	
Мексика		79,6	7,8	8,1	3,9	
Мексика		81,5	7,5	0,7	8,6	
Гильсопит		85,5	7,5	0,5	3,7	
Грозный, окисленный гудрон		85,3	6,4	0,6	7,7	

асфальтенов, как уже указывалось, в 2—3 раза выше, чем у смол, можно думать, что асфальтены являются продуктом конденсации примерно двух-трех молекул смол. Однако, содержание кислорода в асфальтенах не ниже, чем в смолах и можно предполагать, что конденсация происходит не по углеродным атомам, связанным с кислородом. Связь смол с ароматическими углеводородами позволяет наметить генетический ряд:

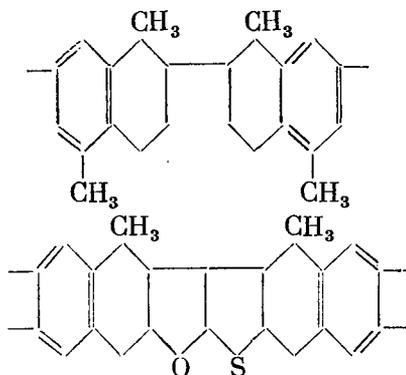
Ароматические углеводороды — Смолы — Асфальтены.

Таким образом, асфальтены можно считать вторичным продуктом превращения смол, что же касается собственно смол, то их можно рассматривать и как продукт превращения ароматических углеводородов, и как продукт, дающий эти углеводороды.

Некоторые предположения о химической структуре асфальтенов были высказаны Хиллменом и Барнетом, исходившим из, несомненно, полициклической структуры основных элементов молекулы асфальтенов. Сравнительно высокое содержание водорода заставило этих авторов предположить в асфальтенах наличие

* Дополнение до 100% соответствует минеральным примесям.

гибридных циклических систем, связанных через углеродные атомы, а также через атомы серы и кислорода. Вообще плохая растворимость высококонденсированных ароматических систем в бензоле и хорошая в случае асфальтенов как будто говорит о том, что в последнем случае степень конденсированности ароматических ядер не должна быть слишком высокой. Авторами были предложены схематические структуры асфальтенов:



Так же как и для смол, эти структуры представляют собой только наиболее вероятные фрагменты сложной молекулы и еще не могут претендовать на всеобщее признание.

Асфальтогеновые кислоты являются наименее изученным классом смолистых соединений нефти. Эти кислоты получают экстракцией при помощи спирта осадка от осаждения смолистых веществ нефтяным эфиром или пентаном. При этом асфальтены в раствор не переходят. Природа асфальтогеновых кислот практически не изучена. Предполагается, что в них содержатся три активные группы, скорее всего гидроксильные, но одна из них, возможно, имеет кислотный характер. Асфальтогеновые кислоты имеют высокий молекулярный вес (до 800). Искусственно вещества подобного рода были получены К. В. Харичковым при окислении воздухом керосина в присутствии щелочи, однако приводимая им формула говорит о гораздо меньшем молекулярном весе, так же как и формула Гольде. Асфальтогеновые кислоты характерны не столько для нефтей и их смол, сколько для асфальтов, образующихся в природе путем испарения и окисления нефти на поверхности, поэтому возможно, что кислоты из асфальтенов происходят в результате окислительных процессов, что не позволяет, впрочем, отождествлять их с кислотами, выделенными из нефтяных смол. Асфальтогеновые кислоты дают сложные эфиры с уксусным ангидридом, что во всяком случае говорит о наличии в них гидроксильной группы, при нагревании осмоляются и превращаются в асфальтообразные вещества. Свойства солей этих кислот далеки от свойств солей нефтяных кислот.

Следует обратить внимание на повышенную чувствительность смолистых веществ к элементарному кислороду. Попытки П. Ф. Андреева получить бескислородные смолы при термokatализе чистых метаново-нафтяных углеводородов, в условиях максимального предохранения от воздействия воздуха, не достигли цели.

Усложнением аппаратуры и методики проведения термokatализа и разделения продуктов реакции удалось снизить содержание кислорода в смолистых веществах только до величины, немного меньшей 1%. Очевидно, возникшие в бескислородной среде смолистые вещества обладают какими-то активными центрами, быстро присоединяющими к себе кислород при первом же контакте с воздухом, например, при подготовке к элементарному анализу и других операциях.

Особая склонность ароматических систем и смолистых веществ к взаимодействию с окислителями подтверждена тем же автором методом взаимодействия со слабыми водными растворами перманганата калия.

§ 35. Асфальты

Под асфальтами подразумеваются черные, смолообразные и твердые вещества, встречающиеся в природе обыкновенно в очевидной связи с выходами нефти. В большинстве случаев асфальты пропитывают пористую осадочную породу, но встречаются и концентрированные виды, заполняющие пустоты и трещины в породах (жилиный асфальт). Несмотря на твердую консистенцию асфальты отличаются высокой пластичностью, позволяющей им в некоторых случаях принимать форму тех пустот, которые они заполняют.

Большинство крупных асфальтовых месторождений находится в отложениях третичной и меловой системы, и это подчеркивает родство асфальтов с нефтями, из которых они несомненно образовались путем испарения нефти. Этот процесс становится более вероятным в местах выхода нефти на поверхность. Так как почти всякая нефть содержит в своем составе различные высокомолекулярные смолистые вещества, не обладающие способностью испаряться, асфальт можно рассматривать как продукт испарения нефти. Но это, по-видимому, не единственный способ образования асфальта, потому что окислительные реакции тоже имеют место при испарении нефти и эти реакции, с одной стороны, увеличивают количество асфальта, а с другой — сообщают асфальту новые свойства, не присущие самим нефтяным смолам, например, кислотность.

Асфальты содержат также порфириновые вещества и то или иное количество углеводородов, оставшихся после испарения главной их массы.

По химическому составу асфальты, в особенности освобожденные от маслянистых углеводородов, представляют собой

полициклические углеводородные соединения, содержащие часто кислород, азот и серу, т. е. все те соединения, которые характерны и для нефтяных смолистых веществ.

Асфальты отличаются самыми разнообразными температурами плавления: существуют так называемые мальты, полужидкие вещества, но есть и твердые асфальты, плавящиеся только при нагревании до 80—100° и выше. Наконец, есть виды асфальтов, которые плавятся с разложением уже при 150°, что говорит о термической неустойчивости входящих в асфальт соединений.

Классификация асфальтов до сих пор не установлена и в большинстве случаев основывается на температуре плавления или на растворимости в тех или иных органических растворителях, главным образом, в бензоле или сероуглероде. Элементарный состав асфальтовых веществ не позволяет провести такие различия, которые могли бы лечь в основу классификации. Групповой анализ по различной растворимости асфальтовых компонентов показывает, что для асфальтов характерно содержание асфальтенов (веществ, не растворимых в нефтяном бензине, выкипающем до 75°). Температуры плавления асфальтов тем выше, чем выше содержание в них асфальтенов, как это видно из табл. 57.

Таблица 57

Основные свойства минералов асфальтовой группы

Свойства	Минералы				
	Асфальт	Гильсонит	Греемит	Импсонит	Альбертит
Твердость	0—1	2	2—3	2—3	2—3
Температура плавления, °С	0—110	110—175	175—320	разлагается	разлагается
Удельный вес d_4^{20}	0,9—1,0	1—1,1	1,1—1,2	1,1—1,2	1,1—1,2
Асфальтены, вес. %	30—40	40—70	70—90	80—95	80—95
Растворимость в сероуглероде, %	до 100	до 100	45—100	4—6	0—5

Элементарный состав асфальтовых минералов приведен в табл. 58.

Таблица 58

Элементарный состав асфальтовых минералов

Минералы	С	Н	О	S	N
Асфальты	84—87	10—12	0—0,8	1—10	0,5—1
Гильсониты	82—85	8,5—9,5	0,5—7	0,5—7	1—2
Греемиты	80—85	7—8	2—8	0,5—7	1—2
Импсониты	87—91	5—6	2—7	0,1—3	1—2
Альбертиты	84—87	7—10	2—9	1—3	1—2

Сравнивая обе таблицы 57 и 58, можно сделать заключение, что асфальты являются продуктами, наиболее близкими к нефтям, из которых они образовались. Все остальные асфальтовые минералы показывают постепенное падение содержания водорода и возрастание содержания кислорода и должны рассматриваться как продукты дальнейшего испарения и окисления асфальтов, причем этот процесс по-видимому сопровождался различными реакциями полимеризации и конденсации.

§ 36. Происхождение смолистых веществ

Обычные представления относительно образования смолистых компонентов нефти сводятся к окислительной гипотезе. Несомненно, что нефть, находящаяся в контакте с атмосферой, теряет свои легкие составные части в результате чисто физического процесса. Кроме того, несомненно, протекают и химические процессы дегидрирования, а также внедрения кислорода в молекулы углеводородов, преимущественно высокомолекулярных. Технические методы получения асфальта из нефтяных остатков являются примером подобного процесса, правда, идущего при температурах порядка 250—300°. Окисление нефтяных дистиллятов при обыкновенной температуре также приводит к частичному образованию кислородных соединений, вначале перекисного, а в дальнейшем преимущественно кислого характера. Естественные выходы нефти на поверхность часто сопровождаются твердыми или полутвердыми массами, близкими по внешним признакам к асфальтовым веществам, хотя и не имеется ни одного анализа, который показал бы, что это внешнее сходство распространяется и на химическую близость к нефтяным смолам.

Окисление нефти в недрах, на больших глубинах, атмосферным воздухом маловероятно, потому что нефть, всегда залегающая в условиях восстановительной среды. Если бы воздух мог проходить толщу прикрывающих нефть пород, кислород его израсходовался бы еще до попадания в самую нефть на различные окислительные реакции минерального характера и на окисление рассеянного органического вещества, всегда содержащегося в осадочных породах. В связи с этим интересно, что выветривание каменного угля, сказывающееся, например, на потере теплотворной способности, не распространяется глубже 50 м, даже в случае выхода пласта угля на поверхность. Известно также, что в поверхностных слоях почвы наблюдается полное отсутствие кислорода на совершенно незначительных глубинах. Осадочные породы являются своего рода фильтром, не пропускающим кислород воздуха в более глубокие слои. Все эти хорошо известные обстоятельства заставили искать иные пути заноса кислорода в недра, хранящие нефть. Много внимания уделялось в этом плане бактериальной деятельности. Предполагается, что некоторые виды анаэробных бактерий, живущие в недрах, заимствуют необходимый им кислород из

сульфатов. Это доказанное положение встречается, однако, с некоторыми затруднениями. Если бактериям нужен кислород, то совершенно непонятно, каким образом и зачем они передают этот с трудом полученный кислород углеводородам нефти.

Это затруднение обходится тем, что принимается без всяких доказательств, что бактерии вырабатывают смолистые вещества отбросного характера, в которые попадает некоторая часть кислорода. Однако прямые опыты показывают, что в лабораторной обстановке, насколько возможно приближенной к естественным условиям, бактерии вырабатывают смолистые вещества слабо. С другой стороны, в области краевых вод нефтяных месторождений много раз отмечалось на небольшую глубину по нефтяному пласту осмоление и повышение удельного веса нефти. Исходя из этих довольно скудных и противоречивых фактов, гипотезу окисления нефти в результате микробиологической деятельности многие считают вероятной.

На какие объекты распространяется разрушительная деятельность бактерий? По этому вопросу нет единого мнения.

Некоторые авторы полагают, что такими объектами являются метановые углеводороды и, в частности, твердые парафиновые углеводороды. Другие считают, что в биологическом процессе принимают участие ароматические углеводороды, но весь этот вопрос экспериментально хотя и проверялся, тем не менее определенного ответа, подтверждающего ту или иную точку зрения, не получено.

Откуда бы ни приходил в нефтяные недра кислород, необходимый для образования смолистых веществ нефти, естественно предполагать, что содержание смолистых веществ является мерой этого окислительного действия. Нефти, очень богатые смолами, считаются поэтому более окисленными. Это положение обычно иллюстрируется большим сходством ароматических углеводородов нефтяных фракций со смолистыми веществами. Постоянное присутствие кислорода не только в нейтральных смолах, но и в ароматических углеводородах высших нефтяных фракций, как будто указывает на особую восприимчивость именно этих углеводородов к фиксации кислорода. Практически все гетерогенные соединения нефти сконцентрированы именно в неперегоняющихся остатках, т. е. в ее смолистых веществах. Однако в смолах присутствует не только кислород, но и азот и сера, в частности порфириновые комплексы. Поэтому, в случае окисления атмосферным кислородом, присутствие в смолах азота надо объяснить или фиксированием этого азота, что невероятно с химической точки зрения, или допустить, что азот в смолах не связан с атмосферным азотом. В последнем случае азот приходится рассматривать как вещество, унаследованное от исходного материала нефти. Если стать на эту точку зрения, гораздо логичнее допустить такое же происхождение и связанного кислорода в смолах, т. е. придется отказаться от гипотезы внедрения кислорода в смолы уже после формирования

углеводородной части нефти и рассматривать кислород тоже как унаследованный от исходного материала компонент.

Нередко можно встретить в литературе указания на «тяжелую, окисленную» нефть. Этот термин часто применяется по адресу нефтей высокого удельного веса, содержащих мало легких фракций и большое количество смолистых веществ. Это как бы предполагает возможность для всякой нефти при соответствующих условиях превратиться в тяжелую нефть.

В действительности дело вовсе не так просто. В тяжелой нефти высок не только ее удельный вес, но также и всех ее фракций.

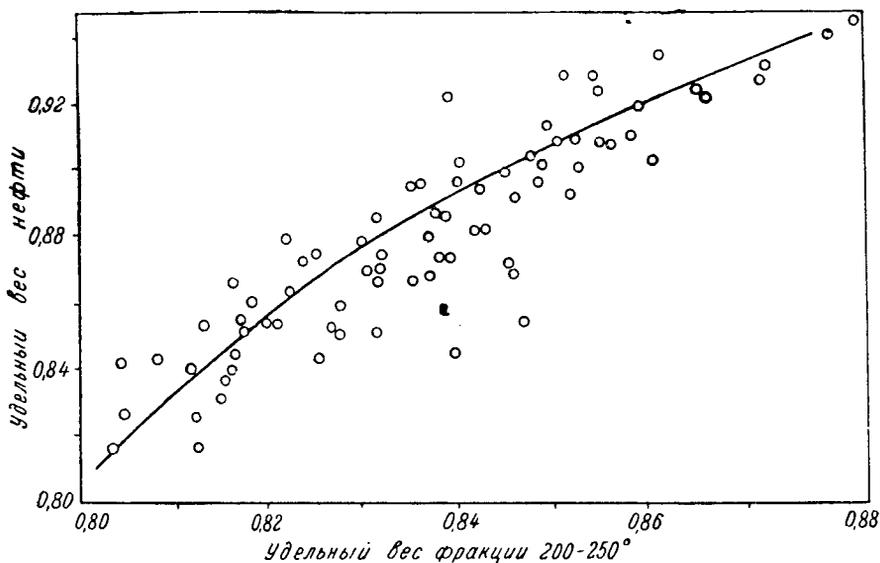


Рис. 17. Удельный вес фракции 200—250° в зависимости от удельного веса нефти.

На рис. 17 показана зависимость удельного веса фракции 200—250° от плотности нефти. Эта фракция выбрана потому, что она не отличается большой склонностью к испарению. Рис. 17 ясно показывает, что в случае тяжелых нефтей приходится констатировать и высокий удельный вес фракции 200—250°. В случае тяжелых нефтей, в этой фракции преобладают удельно-тяжелые полинафтеновые углеводороды. Так как удельный вес нефти в значительной степени зависит от ее смолистости, можно также сделать заключение, что удельный вес фракции 200—250° растет параллельно с содержанием смол. С точки зрения сторонников окислительной гипотезы образования смолистых веществ, окисление нефти приходится распространить на все ее фракции и, в первую очередь, принять за реальный процесс исчезновение метановых углеводородов, причем этот процесс неразрывно связан

с появлением и смолистых веществ. Последние, таким образом, приобретают вторичный характер. Так как в тяжелых нефтях всегда гораздо больше гетерогенных соединений, чем углеводородов, то причину их появления тоже приходится связывать с окислением, хотя механизм их образования и предполагаемые источники совершенно неизвестны.

К тому же нельзя предполагать, что метановые углеводороды исчезают во фракциях тяжелых нефтей в силу чисто физических процессов вроде испарения, причем остаются другие углеводороды, кипящие при тех же температурах. Ясно, что в этом случае речь может идти или о химическом исчезновении метановых углеводородов, или о том, что их вообще было мало в этих фракциях с самого начала образования нефти. Кроме того, невозможно допустить проникновение атмосферного воздуха в нефтяной горизонт, в котором находится газ под большим давлением. Если бы воздух проникал к нефти по каким-то неведомым каналам, то почему, спрашивается, по этим же каналам нефтяной газ не ушел в атмосферу?

В противоположность окислительной гипотезе образования смолистых веществ была выдвинута другая гипотеза, которая рассматривает часть имеющихся в наличии смолистых веществ как первичный продукт нефтеобразования.

Смолистые вещества, согласно этому взгляду, есть, так сказать, еще недоработанная нефть, или растворимые остатки нефтематеринского вещества. Многие неясные вопросы решаются в общем плане с принятием этой точки зрения достаточно просто. Присутствующие в нефти гетерогенные соединения, кислородсодержащие ароматические углеводороды, гибридные формы углеводородов являются продуктами ранних стадий превращения органического вещества, а высокие удельные веса нефтяных фракций, равным образом и оптическая деятельность, свидетельствуют о неполной завершенности процессов превращения органического вещества. Высокомолекулярные соединения смолистых веществ в ходе процессов разукрупнения молекул образуют углеводородные вещества циклической структуры, переходящие из высших фракций в средние и низшие, вследствие чего бензиновые и керосиновые фракции тяжелых нефтей имеют высокие удельные веса. Таким образом, эта характеристика фракций непосредственно связана с природой смолистых веществ. Принцип наименьшего изменения молекул не позволяет думать, что разукрупнение молекул смолистых веществ сразу дает только удельно легкие осколки, которые могли бы образовать фракции с теми низкими удельными весами, которые характерны для нефтей значительного превращения.

Против гипотезы испарения легких фракций нефти, в результате чего образуется тяжелая нефть, говорит также то, что можно подобрать целый ряд пар нефтей резко различного удельного веса, но дающих одинаковые выходы одноименных фракций. Чем выше

удельный вес исходных нефтей, тем больше и плотность одноименных фракций. Это явление иллюстрируется данными табл. 59.

Таблица 59

Сравнение удельных весов одноименных фракций нефтей различного удельного веса

Нефти	Уд. вес	Уд. вес. фракций 200—250°	Выход на нефть фракции 200—250°
О. Артема	0,9241	0,8396	6,9
Туймазы	0,8990	0,8164	7,0
Сулу-Тепе	0,9115	0,8510	9,4
Раманы	0,8598	0,8274	9,8
Лок-Батан	0,9261	0,8530	8,0
Ишимбаево	0,8540	0,8282	8,0
Кара-Чухур	0,8510	0,8350	9,9
Искине	0,786	0,7957	10,4
Бинагады	0,9115	0,8530	8,2
Мирзааны	0,8850	0,8308	8,2
Сураханы	0,8680	0,8371	11,2
Джаксымай	0,8400	0,8162	11,5
Оха	0,9490	0,8990	12,6
Сураханы	0,8737	0,8407	13,1
Шубаны	0,9233	0,8580	7,5
Шор-Су	0,8700	0,8322	7,2
Сураханы	0,9100	0,8529	6,9
Шор-Су	0,8700	0,8322	7,2

Никакое окисление нефти не в состоянии объяснить, почему одноименные фракции тяжелых и легких нефтей имеют совершенно различные удельные веса, всегда более высокие в случае тяжелых нефтей. Окисление, например, метановых углеводородов никогда не может дать молекулы полинафтаенового и тем более, гибридного характера, во всяком случае подобные реакции в органической химии неизвестны.

Гипотеза физического испарения нефтей также бессильна объяснить, почему тяжелые нефти содержат всегда очень мало метановых углеводородов (табл. 60).

Невозможно представить себе, чтобы из нефти испарялись только метановые углеводороды, тем более, что другие нефти тех же районов содержат их достаточное количество. Точно так же характерно, что тяжелые нефти не содержат парафина, что с точки

Некоторые свойства и групповой состав тяжелых нефтей

Нефть, местонахождение	Уд. вес	Выход мазута, вес. %	Групповой углеводородный состав, %		
			метано- вые	нафтен- вые	аромати- ческие
Оха, 7 горизонт	0,929	62	0	65	35
Калужская	0,955	66	0	70	30
Гульд, Техас	0,936	78	0	75	25
Кирмаку	0,948	70	1	74	25
Бинагады	0,921	65	11	63	26
Макат	0,905	75	10	78	7

зрения сторонников окислительно-испарительной гипотезы совершенно необъяснимо, тем более, что искусственное окисление нефтяных остатков, как это показали грозненские химики, а в последнее время и опыты по бактериальному окислению нефти, не уменьшает содержания парафина, так как кислород расходуется прежде всего на окисление наиболее восприимчивых к нему углеводородов, а парафиновые углеводороды не относятся к числу таковых. Установлено также, что биохимическое окисление парафина не дает смолистых веществ. Наконец, окислительная гипотеза не в состоянии объяснить того факта, что если тяжелые нефти и дают некоторое количество бензина, то этот бензин исключительно богат изометановыми углеводородами и нафтенами. Гипотеза самопроизвольного распада смолистых компонентов нефти и тяжелых гибридных углеводородов легко может объяснить это явление отрывом радикалов изостроения и освобождением полиметиленовых ядер в результате термодинамически закономерного упрощения сложных молекул.

Изучение спектров поглощения в инфракрасной области показывает значительную близость между спектрами высших ароматических углеводородов и смол, не подвергавшихся ни окислению, ни термическим воздействиям. Наблюдаются максимумы, отвечающие би-, три- и более циклическим ароматическим углеводородам. С другой стороны, максимум, отвечающий карбонильной группе, практически отсутствует в природных нефтяных смолах и ароматических углеводородах, но он вполне резко отмечается для окисленных продуктов, долгое время подвергавшихся действию кислорода воздуха и освещению. С. Р. Сергиенко нашел, что нефтяные продукты, не подвергавшиеся окислительным процессам, не показывают максимума, характерного для группы $C=O$. Фукс и Нетесгейм также нашли, что различные образцы явно окисленного асфальта, разделенные растворителями на фракции, показали резкое усиление полосы, соответствующей группе $C=O$. Было также показано, что всякие термические воздействия вносят

существенные измерения в спектры, говорящие об увеличенной циклизации. Следует поэтому иметь в виду, что выделение нефтяных смол не холодным путем не может дать правильного представления о химическом характере этих веществ.

Различия в характере природных смол и полученных окислением нефти на воздухе достаточно велики и легко обнаруживаются инфракрасными спектрами, несмотря на большую близость химического состава, некоторых физических свойств и т. д. Поэтому нельзя говорить о тождестве природных нефтяных смол и выделенных из продуктов аэрации нефтепродуктов и тем более нельзя говорить о том, что нефтяные смолы образовались из углеводородов путем их окисления в условиях подземного нахождения нефти в залежах. Природные нефтяные смолы и смолы, полученные аэрацией углеводородов, представляют собой различные вещества.

Наконец, нельзя не обратить внимания, что поверхностное окисление нефти не дает объяснения образованию порфириновых веществ, которых и не оказывается в таких окисленных продуктах. С другой стороны, постоянное содержание порфиринов в природных нефтяных смолах с точки зрения подземного окисления малообъяснимо, так как невозможно предполагать, что сперва бессмольная нефть содержала уже порфириновые вещества и впоследствии обогатилась смолистыми веществами в результате окисления. Наоборот, все говорит в пользу того, что порфирины генетически связаны с первичными смолами.

Содержащиеся в сырых нефтях смолистые вещества могут иметь, в общем случае, двойственную природу. Часть из них, несомненно, является промежуточным продуктом на пути превращения органического вещества в нефть.

Другая часть представляет собой смесь продуктов, образовавшихся, с одной стороны, из первичных смол в результате отщепления углеводородных продуктов. В существующих условиях они уже утратили потенциальную способность к генерации углеводородов, но при интенсификации внешних условий еще в состоянии дать известные количества продуктов обогащенных водородом.

С другой стороны, в состав вторичных смол входят и продукты обуглероживания сложных гибридных углеводородов, содержащих ароматические циклы. Тенденцией развития этих веществ является дальнейшее уплотнение их до структуры графита с постепенной потерей водорода. При этом атомы водорода не переходят в молекулярное состояние, а расходуются внутри системы на гидрирование полиметиленов до метановых углеводородов.

Глава IX

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 37. Содержание в нефтях

Подобно прочим гетерогенным соединениям, азотистые соединения в нефти связаны главным образом со смолистыми компонентами, и поэтому существует явный параллелизм между содержанием азота в нефти и ее удельным весом, зависящим в большей степени от количества смол. В табл. 61 приведен некоторый материал по этому вопросу.

Таблица 61

Содержание в нефтях смолистых и азотистых соединений

Нефть	Уд. вес при 20°	Акцизные смолы, объемн. %	Азот, вес. %
Сураханы	0,8536	4	0,03
Байчунас	0,8710	7	0,05
Раманы	0,8517	9	0,06
Балаханы, масляная	0,8671	13,5	0,11
Кала	0,8732	15	0,17
Грозный, беспарафиновая	0,8620	24	0,20
Балаханы, тяжелая	0,9190	26	0,23
О. Артема	0,9160	33	0,24
Кергез	0,9318	58	0,26

В связи с этой зависимостью отмечается также падение содержания азота вместе с увеличением возраста нефти или степенью ее превращения.

Содержание азота в нефтяных фракциях растет вместе с температурой кипения фракций и абсолютно и относительно. Очевидно, азотистые соединения нефти содержатся в каких-то высокомолекулярных соединениях, частично разрушающихся при

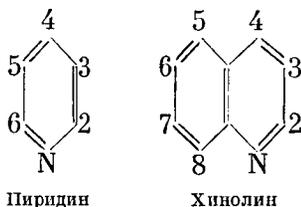
перегонке. К. П. Лихущин показал, что содержание азотистых соединений основного характера выше в продуктах перегонки нефти, чем в самой нефти до ее перегонки. В первичной форме азотистые соединения могут и не иметь основного характера и приобретают его только тогда, когда в результате распада высокомолекулярных соединений освобождаются более простые формы, уже имеющие основной характер.

Азотистые соединения лучше всего извлекаются в виде солей при обработке смесью из серной кислоты и спирта, при содержании в кислоте 40% моногидрата и при температуре порядка 50°. Такая сравнительно слабая кислота практически не взаимодействует с другими компонентами нефти.

§ 38. Типы азотистых соединений

Природа азотистых соединений основного характера была выяснена уже давно. Это, в основном, гомологи пиридина, хинолина, гидропиридина и гидрохинолина. Азотистые основания нефти способны образовывать хлороплатинаты, анализ которых на платину, углерод, водород и хлор позволяет определенно говорить о природе азотистых оснований.

Потт с сотрудниками повторили прежние исследования Ф. Бандровского, К. Энглера, С. Залозецкого, В. Е. Тищенко, Г. В. Хлопина и др. и получили обработкой большого количества экстракта сернистым ангидридом и серной кислотой около 50 литров азотистых оснований, которые были тщательно расфракционированы и исследованы. В результате этой большой работы было выделено и доказано более 12 гомологов хинолина и 7 гомологов пиридина. Для всех этих гомологов получены пикраты и изучены физические константы. Гомологи пиридина и хинолина образованы почти исключительно метильными производными. Выделены соединения, заключающие до трех метильных групп, а также гомологи с этильными, пропильными и бутильными радикалами. Интересно, что замещение радикалами бывает в положении 2, почти во всех без исключения случаях, затем в положении 3, 4 и 8 (см. табл. 62).



В положении 5,6 и 7 радикалы располагаются гораздо реже. По-видимому, величина радикалов и положение их как-то связаны с исходной структурой молекулы азотистого соединения.

Хинолины и пиридины, выделенные из нефтей Калифорнии и Техаса

Наименование	Температура, °С		
	кипения	плавле- ния,	плавле- ния пи- крата
Хинолины			
Хинолин	238,1	—	203,5
Хинальдин	194	—	—
2-Метилхинолин	247,6	—	191
2,3-Диметилхинолин	273	67	231
2,4-Диметилхинолин	274	—	194
2,8-Диметилхинолин	252,4	24	—
2,3,8-Триметилхинолин	280	56	—
2,4,8-Триметилхинолин	280	—	193
2,3,8-Диметилэтилхинолин	284,6	36,5	220
2,2,4,8-Триметилэтилхинолин	320	53	216
2,3,4,8-Триметилпропилхинолин	330	70	211,5
2,3,4,8-Триметил-втор-бутилхинолин	310	—	150
Пиридины			
2-Метилпиридин	129	—	165,5
4-Метилпиридин	145,3	—	167
2,6-Диметилпиридин	144	—	163
2,5-Диметилпиридин	157	—	169
2,4-Диметилпиридин	158	—	183
3,5-Диметилпиридин	171,6	—	245
2,4,6-Триметилпиридин	170,3	—	156

В калифорнийской нефти, во фракции 210—213°, найдены 3-циклопентилпиридин и 4-циклопентилпиридин. Продукты перегонки горючих сланцев также содержат хинолиновые и пиридиновые основания, несомненно вторичной природы. Есть основания предполагать, что в нефти найден также сложный пиридин, по-видимому, имеющий строение 2,3,6-триметилпиридина, замещенного в положении 4 циклопентилом или циклогексилом. Этому соединению ранее приписывалась более сложная формула пириндазинового производного, что не подтвердилось позднейшими исследованиями.

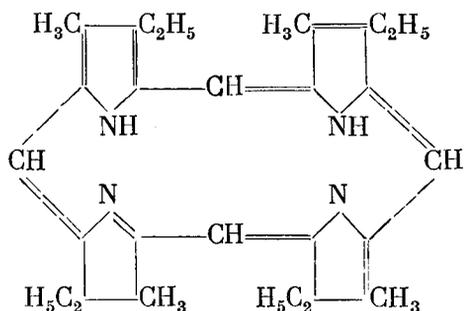
В вопросе о происхождении азотистых соединений имеет большое значение наличие в нефтях и ее природных производных соединений типа гемина и хлорофилла (порфирины). Они были обнаружены Трейбсом по характерным спектрам поглощения спиртовых вытяжек из нефтей. Растворы порфирина показывают четыре ясные полосы поглощения в видимой части спектра и одну — в ультрафиолетовой. Порфирины образуют комплексные соединения с металлами, что вызывает появление новых полос

поглощения. Трейбс исследовал много различных нефтей, 9 асфальтов, 4 озокерита, 17 сланцев и несколько углей разных классов. Теперь число подобных исследований еще увеличилось. Во всех случаях, кроме озокеритов и метановых нефтей, удалось доказать присутствие порфиринов. Иногда их количество достаточно велико, и удалось, например, показать, что в тринидадской нефти содержится 0.04% порфирина. В одном из сланцев найдено даже 0,4%.

Порфирины происходят или из красящего вещества крови (гемохромоген) путем потери входящего в его состав железа или из хлорофилла после потери магния. В нефтях содержатся порфирины в виде соединений с железом или ванадием.

Во всех исследованных образцах были найдены представители порфиринов с формулами:

1. Дезоксофиллэритроэтиопорфирин $C_{33}H_{36}N_4$.
2. Дезоксофиллэритрин $C_{32}H_{35}N_4COOH$.
3. Мезоэтиопорфирин $C_{32}H_{38}N_4$.
4. Мезопорфирин $C_{34}H_{38}N_4$.



Этиопорфирин

Порфирины 1 и 2 относятся к продуктам растительного происхождения, 3 и 4 — животного. Чаще всего встречается порфирин 1, причем не только в нефтях, но и в углях, особенно кеннельских или сапропелитовых. Кислые порфирины не выдерживают нагревания выше 300° и превращаются в нейтральные продукты, откуда выводится заключение, что нефти никогда не нагревались в течение своей истории выше 300° . Эстонский сланец содержит кислый порфирин и, следовательно, также никогда не испытывал действия высоких температур. Одним из продуктов разрушения порфирина является пиррол, и Кузнецова обнаружила это соединение путем спектроскопического изучения некоторых нефтей (было найдено соединение с простым пиррольным кольцом).

Весь вопрос о порфиринах имеет большое значение при обсуждении проблемы происхождения нефти. Совершенно очевидно, что такие сложные соединения не могли образоваться в результате минерального синтеза, поэтому порфирины доказывают

органическое происхождение нефти, хотя и не говорят ничего в пользу животного или растительного происхождения. Высказывались, однако, и другие взгляды, а именно — предполагается, что порфирины могли быть извлечены из осадочных пород нефтью минерального происхождения в процессе ее миграции. Предполагалось также, что порфирины могли происходить из микроорганизмов, живущих в нефтяных водах, сопровождающих нефть и отдающих свой порфирин нефти после гибели организмов. Эти вопросы подробнее рассматриваются в главе о происхождении нефти.

В литературе нет указаний, по крайней мере достоверных, о присутствии в нефти азотистых соединений других функций. Зато не раз в нефтяных водах определялся, иногда в больших количествах, аммиак в виде углеаммонийной соли. Аммиак в виде солей находился неоднократно в асфальтах и закированных породах, найден был и сульфат аммония.

§ 39. Происхождение азотистых соединений

Совершенно очевидно, что азотистые соединения имеют биогенное происхождение. Весьма вероятно, что порфириновые группировки создавались еще живыми организмами и перешли в нефть в качестве унаследованного продукта. С другой стороны, источником азотистых соединений могли быть белковые вещества, потому что белки содержат до 15—19% азота. Так как белки характерны главным образом для животных организмов, именно эти последние рассматривались как исходный материал нефти. В результате распада белков образуются различные аминокислоты с одной или двумя карбоксильными группами, если распад белков происходил в анаэробных условиях. В случае аэробного разложения белков азот выделяется в виде аммиака. Анаэробное разложение белков дает кроме аминокислот некоторые циклические соединения, содержащие пирролоновые или пирролидоновые циклы. Если исходный материал нефти содержал полисахариды, возможна реакция их альдегидной группы с аминогруппой аминокислот. При этом образуются темные продукты конденсации. Этой реакции приписывается большая роль при образовании углей из смешанного целлюлозно-лигнинового материала. Продукты конденсации аминокислот с целлюлозным материалом, так называемые меланоидины, возможно, могли бы дать циклические азотистые соединения, по своему строению достаточно далекие от исходных форм. Однако все эти предположения требуют еще прямых доказательств.

Все дело затрудняется тем, что мы, собственно говоря, не знаем типа первичных азотистых соединений в сырой нефти, заключающихся в ее нелетучем остатке, а потому не можем проследить путь изменения их в сравнительно простые формы пиридиновых и хинолиновых оснований. В этом плане чрезвычайно интересен

опыт Паркера и других исследователей, подвергавших жмыхи хлопкового семени, содержащие много белков, углеводов и жиров, перегонке с минеральным маслом, не содержащим азота. Полученные при перегонке азотистые основания оказались такой же сложной смесью, как и нефтяные азотистые соединения. Низшие фракции продуктов перегонки содержали пиридин и его гомологи, хинолин и изохинолин, т. е. продукты, аналогичные выделенным из нефтей. Авторы, впрочем, не считают возможным допускать какие бы то ни было высокотемпературные реакции в истории нефти и склонны считать более вероятным бактериальное разложение белковых веществ.

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 40. Общее содержание серы в нефти

Большинство ранее известных нефтей в СССР отличалось незначительным содержанием серы. Кавказские нефти, как правило, содержат, не более 0,1—0,2% серы, и это не являлось препятствием для получения высококачественных нефтяных продуктов. Затем, после открытия заволжских нефтей, положение резко изменилось, так как почти все нефти этого обширного района, дающего в настоящее время более 70% всей союзной нефти, содержат до 3% серы, что вызвало необходимость в специальной переработке. Понятно поэтому то внимание, какое уделяется в настоящее время проблеме обессеривания нефтепродуктов, что, в свою очередь, привлекло внимание исследовательских организаций к изучению природы сернистых соединений нефти.

За небольшими исключениями можно отметить прежде всего то, что сернистый характер нефтей является типичным для обширных регионов. Таковы, например, обширная область Второго Баку, Средней Азии, районы юго-западной Азии (Иран, Ирак, Кувейт, Саудовская Аравия и др.). С другой стороны, нефтяные районы северо-востока США дают нефть практически бессернистую (Пенсильвания, Мичиган, Западная Виргиния). В западном полушарии сернистые нефти распространены на побережья Мексиканского залива, в Калифорнии, а также в Мексике. Нефтяные месторождения сернистых нефтей приурочены к самым различным геологическим системам, и никакой связи между содержанием серы и возрастом нефти не имеется. Нефти Заволжья относятся к палеозою и содержат много серы, в то время как палеозойские нефти США почти бессернисты. Все это говорит о том, что не случайные причины вызвали осернение нефти, а какие-то обстоятельства, характерные для обширных регионов, например, специфическая геологическая обстановка или тождественность исходного материала нефти, уже заключавшего в себе причины осернения будущих нефтей.

Неоднократно высказывались взгляды, что содержание в нефти серы связано с некоторыми особенностями ее состава. Так например, указывалось, что существует некоторый параллелизм

между содержанием в нефти серы и азота, а также серы и смолистых веществ. Так как смолистые вещества и гетерогенные соединения вообще характерны для геологически молодых нефтей, высказывалось предположение о том, что древние нефти палеозоя, утратившие гетерогенные соединения, должны содержать мало серы. Однако невозможно сбросить со счета обширную территорию Заволжья, где подобный процесс обессеривания почему-то не получил развития. Возможно поэтому, что осернение нефти является вторичным процессом и что осернение может произойти со всякой нефтью, для чего, понятно, необходимо наличие специальных факторов. Таким образом, приходится делать выбор между двумя путями внедрения серы: первичное осернение, являющееся результатом специфики организмов, и вторичное — результатом позднейшего внедрения серы в первоначально бессернистую нефть. В том и в другом случае связь серы со смолистыми и вообще высокомолекулярными соединениями нефти более или менее понятна, потому что сера является достаточно мощным агентом, вызывающим явления дегидрогенизации и полимеризации. Что же касается первичного осернения, то мы имеем хороший пример существования юрских сланцев, всегда богатых серой, входящей в состав не только минеральных пород, включающих кероген, но и в сам кероген, в виде сероорганических соединений. Минеральные сернистые соединения (пирит) можно рассматривать как вторичный продукт, заимствовавший серу из органического вещества керогена.

Содержание серы в советских нефтях показано в табл. 63. Здесь же приводятся величины содержания акцизных смол, прямо пропорциональные, как мы видели выше, содержанию смолистых веществ, определяемых осаждением и адсорбцией. Из таблицы видно, что смолистость и сернистость нефти прямо связаны между собой, откуда следует, что сера должна заключаться главным образом в нелетучих продуктах перегонки и что в них она имеет первичный характер.

Распределение серы по фракциям нефти изучалось неоднократно, и по этому вопросу имеется значительный цифровой материал (табл. 64). В общем можно сказать, что в остатке нефти, кипящем выше 350° , заключается более 75% всей серы, имеющейся в нефти. При этом, надо еще иметь в виду, что часть первичных сернистых соединений разлагается при перегонке и попадает в дистиллятные фракции уже в виде вторичных продуктов в качестве нежелательной примеси и едва ли отражающих состояние серы в первичных ее формах.

Таким образом, химия сернистых соединений должна иметь своим объектом высшие фракции нефти, полученные перегонкой в глубоком вакууме с целью избежать разрушения их при действии повышенных температур.

В табл. 65 показано содержание серы в нефти до и после перегонки. В основном изменения при перегонке выразились в

Содержание в некоторых нефтях серы и акцизных смол

Нефть, местонахождение	Уд. вес	Сера, вес. %	Акцизные смолы, объемн. %
Южное Искине	0,786	0,05	2
Зых	0,828	0,07	6
Доссор	0,862	0,11	4
Сураханы	0,833	0,12	8
Кара-Чухур	0,858	0,13	9
Балаханы	0,871	0,14	13
Грозный, парафинистая	0,843	0,20	12
Кала	0,873	0,23	15
Небит-Даг	0,884	0,24	32
Балаханы	0,919	0,30	26
Сураханы П. К.	0,910	0,30	28
Кергез	0,922	0,32	51
Бинагады	0,911	0,33	30
Вознесенская	0,921	0,33	36
Сулу-Тепе	0,911	0,40	38
Малгобек	0,922	0,45	32
Краснокамск	0,857	0,58	28
Ухта	0,93	1,24	41
Туймазы	0,850	1,50	40
Сызрань	0,863	2,07	41
Ишимбай	0,876	2,9	34
Хаудаг	0,931	3,2	60
Кусякпулово	0,908	3,5	60
Уч-Кзыл	0,966	5,10	60

Таблица 64

Содержание серы в нефти и ее дистиллятах

Нефть	Содержание серы, вес. %				
	Нефть	Бензин	Лигроин	Керосин	Мазут
Грозный	0,32	0,04	0,03	0,06	0,57
Малгобек	0,45	—	0,06	0,10	0,60
Ашшеронская	0,22	0,004	0,006	0,032	0,27

увеличении содержания сероводорода и в заметном падении содержания дисульфидов. Уже простая перегонка в значительной степени изменяет характер первичных сернистых соединений. Вероятно, эти изменения касаются не только образования летучих сернистых соединений вроде сероводорода или меркаптанов, но значительно видоизменяются и сернистые соединения в остатке от перегонки, что может и не сопровождаться выделением серы в виде низкомолекулярных соединений.

Содержание сернистых соединений в нефти до и после перегонки, вес. %

Виды сернистых соединений	До перегонки	После перегонки
Сероводород	0,023	0,17
Свободная сера	0,06	0,06
Меркаптанная сера	0,12	0,13
Дисульфиды	0,17	0,06
Сульфиды	0,28	0,28
Остаточная сера	2,15	1,77

§ 41. Типы сернистых соединений в нефти

В нефтях сера может содержаться как в свободном виде, так и в виде различных соединений, из которых можно отметить прежде всего сероводород, меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и тиофаны.

Свободная сера неоднократно была обнаружена в сырых нефтях по образованию черной модификации киновари при встряхивании со ртутью. Некоторые нефти содержат достаточно большие количества сероводорода, который при взаимодействии с кислородом воздуха, превращается в элементарную серу, что, возможно, является причиной возникновения серных месторождений. Наличие серы в дистиллятах нефти можно объяснить именно этой реакцией, так как перегретый водяной пар всегда содержит свободный кислород (из воздуха, растворенного в воде, превращаемой в пар). Свободная сера при продолжительном взаимодействии с углеводородами, при нагревании образует сероводород.

Сероводород может иметь в нефти вторичное происхождение, по-видимому, из меркаптанов, некоторые из которых разрушаются уже при перегонке. По некоторым наблюдениям сернистая нефть, освобожденная от сероводорода продуванием воздуха или обработкой щелочными растворами, при нагревании снова образует сероводород. Начало его образования не требует высоких температур.

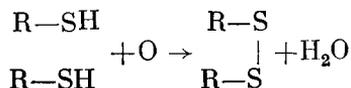
Некоторыми авторами наблюдалось начало выделения сероводорода уже при 95°, другие авторы указывают температуры в 180°. Однако, при таких сравнительно высоких температурах возможна реакция между углеводородами и свободной серой, протекающая сложно и связанная с образованием различных, ближе не исследованных продуктов, заключающих до 40% серы, а также больших количеств сероводорода.

Исследования показывают, что сера, введенная в нефть, уже при 150° быстро исчезает как таковая, образуя сероводород и сложные сернистые соединения (примерно в равных

количествах). Р. Д. Оболенцев полагает, что сероводород в этом случае не является первичным продуктом и образуется из сернистых соединений первичного характера, которые, разлагаясь, образуют сероводород.

Меркаптаны являются аналогами спиртов и имеют общую формулу C_nH_mSH . Водород в группе —SH способен замещаться металлами с образованием солеобразных меркаптидов. Меркаптиды щелочных металлов разлагаются водой, поэтому полное удаление их промывкой щелочью не достигается.

Первые члены ряда меркаптанов представляют собой легкокипящие жидкости с неприятным запахом. В нефти меркаптаны распространены значительно меньше серы и сероводорода. Возможно, что на воздухе меркаптаны окисляются в дисульфиды по уравнению



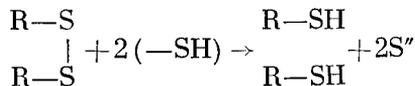
Происхождение меркаптанов не ясно. С одной стороны, они могли образоваться из дисульфидов восстановлением, но эта реакция малопонятна с точки зрения возможных в недрах процессов. С другой стороны, меркаптаны могли образоваться прямым действием серы на углеводороды при продолжительном контактировании. В этом случае, сера отнимает водород от углеводорода, образуя сероводород и олефины. Оба эти вещества могут соединяться с образованием меркаптана (Джонс и Рейд). Таким образом, эта реакция по своим конечным результатам аналогична окислению углеводородов в спирты при низкой концентрации кислорода в воздухе.

Возможными в условиях существования нефтяных месторождений могут быть процессы омыления сложных эфиров карбоновых кислот сульфидрильными солями:



Этот процесс мог проходить еще в седиментационном бассейне, обогащая серой отлагающееся органическое вещество. Очевидно, что ионы —SH имеются в придонном водном слое или в осадке, а группы сложного эфира — в осаждающейся органике.

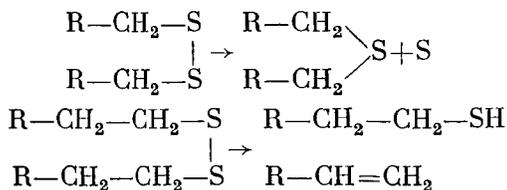
В дальнейшем нестойкие меркаптаны могут дать сульфиды, как показано выше, а эти последние, взаимодействуя с избытком сульфгидрильных ионов, дают снова меркаптаны:



Группировка S' обуславливает образование пирита в донных осадках в процессах диагенеза осадка.

Конечно, все это только возможная схема, достоинством которой является объяснение процессов внедрения серы в органическое вещество и образования пирита без противоречий с основными законами органических реакций.

В нефти, по-видимому, нет меркаптанов, кипящих выше 200°, и то эти представители были найдены только в продуктах перегонки нефти или при ее крекинге, когда становится возможным расщепление дисульфидов на серу и моносульфид или на меркаптан, олефин и серу:



Сравнительно хорошо исследованы меркаптаны, присутствующие в бензинах сернистых нефтей. В этой фракции, выделенной из разных нефтей, найдены следующие ациклические и циклические меркаптаны (табл. 66).

Таблица 66

Меркаптаны, выделенные из нефтей

Наименование	Температура кипения, °C
Метилмеркаптан	5,96
Этилмеркаптан	35,0
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	67,5
Изопропилмеркаптан	52,56
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	98,4
Изобутилмеркаптан	88,72
<i>втор</i> -Бутилмеркаптан	85,15
<i>трет</i> -Бутилмеркаптан	64,22
<i>n</i> -Амилмеркаптан	113,9
<i>втор</i> -Амилмеркаптан	112,9
<i>трет</i> -Амилмеркаптан	99,0
<i>n</i> -Гексилмеркаптан	138,9
Циклогексилмеркаптан	158,8

Тиоэфиры, или моносульфиды, представляют собой жидкости, не имеющие неприятного запаха, совершенно нейтральные, но способные образовывать комплексные соединения с некоторыми солями металлов (HgCl₂, соли кадмия и др.).

Тиоэфиры содержатся не только в продуктах перегонки, но и в сырой нефти. По предложению Мебери, нефть или ее

фракции обрабатываются серной кислотой (93-процентной и выше), после чего нейтрализацией кислоты известью и перегонкой с водяным паром можно получить смесь моносulfидов в виде масла, разделяемого далее перегонкой на фракции.

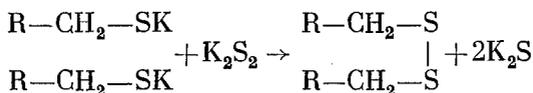
В различных нефтях найдены следующие сульфиды, показанные в табл. 67.

Таблица 67

Сульфиды и тиофаны, выделенные из нефти

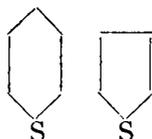
Наименование	Температура кипения, °C
Диметилсульфид	37,31
Метилэтилсульфид	66,65
Диэтилсульфид	92,10
Метилизопропилсульфид	84,81
Метилпропилсульфид	95,52
Диизопропилсульфид	120,02
Этил- <i>tert</i> -бутилсульфид	120,41
Метилбутилсульфид	123,2
Пропилизопропилсульфид	132,05
Этил- <i>втор</i> -бутилсульфид	133,65
Дипропилсульфид	142,83
Этилбутилсульфид	144,24
Тиофан	121,12
2-метилтиофан	133,23
3-метилтиофан	138,67
Пентаметиленсульфид	141,75
2,5-Диметилтиофан	142
2-Метилпентаметиленсульфид	153,04
3-Метилпентаметиленсульфид	158,04
4-Метилпентаметиленсульфид	158,64
3-Бутилтиофан	210

Моноэффiры, по-видимому, достаточно прочные в термическом отношении вещества. Возможно, моносulfиды являются продуктом, образующимся из других сернистых соединений с открытой цепью. Дитиоэффiры, или дисulfиды, построены по типу $R - S - S - R$ и представляют собой также нейтральные вещества с высокими температурами кипения. Дисulfиды легко восстанавливаются до меркаптанов, на чем основан способ их определения в нефти. Происхождение дисulfидов, по-видимому, связано с окислением меркаптанов. Другой путь образования — через меркаптиды и полисulfиды щелочных металлов:



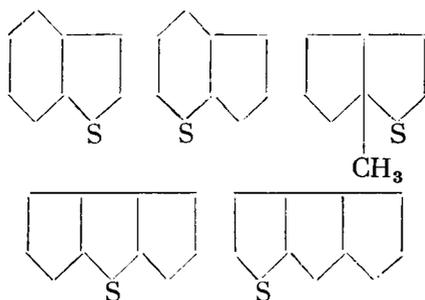
Дисульфиды неустойчивы в термическом отношении и превращаются при действии высоких температур в меркаптаны, серу и олефины.

Тиофанами называются циклические моносulfиды, имеющие строение главным образом пяти- и шестичленных циклов с серой, входящей в цикл:



Тиофаны представляют собой жидкости с неприятным запахом, они довольно устойчивы при перегонке и не обладают корродирующим действием на металлы. Тиофаны впервые открыты были Мебери и Кайлем в 1905 г. в канадской нефти при разложении водой кислого гудрона, в котором тиофаны находились в растворе. Низшие представители, подобно ациклическим сульфидам, дают комплексные соединения с солями тяжелых металлов. Тиофаны, выделенные Мебери, обладают несколько отличными физическими свойствами по сравнению с синтетическими веществами и вероятно не являются индивидуальными веществами. Затем были выделены из разных нефтей низшие тиофаны, в структуре которых не может быть сомнений (табл. 67).

Кроме этих установленных представителей ряда тиофанов, выделено еще несколько тиофанов полициклического типа с предположительным строением:



Происхождение тиофанов не ясно. Фридман показал, что нормальный гептан при нагревании с серой до 285° образует пятичленный тиофан, при дальнейшем нагревании переходящий за счет дегидрогенизирующего действия серы — в тиофен и какие-то полисульфиды.

По своим химическим свойствам тиофаны напоминают моносulfиды, или тиоэфир. При окислении их получают сульфоны, кристаллические вещества, обычно получаемые при исследовании концентратов тиофанов вместе с ароматическими углеводородами,

от которых при помощи хроматографии отделить тиофаны трудно. Тиофаны дают комплексные соединения с некоторыми солями тяжелых металлов, например сулемой, и этот метод не раз использовался для выделения тиофанов. Однако только низшие представители ряда образуют твердые вещества со ртутными солями, высшие дают густые маслообразные жидкости, допускающие, впрочем, разгонку при низких давлениях. Мебери выделил тиофаны, кончая октодецилтиофаном, но свойства их несколько отличаются от синтетических веществ.

Различными авторами были выделены: из мексиканской нефти Пануко тетрагидротиофен, C_4H_6 , пентаметиленсульфид C_5H_{10} , метилтиофен, 1,1-диметилпентаметиленсульфид C_7H_{16} , октил и изооктилтиофаны. Тиофаны выделены из чусовской нефти.

Сергеева из нефти Южного Узбекистана выделила любопытное серо-азотистое соединение, которому была приписана формула метилтиазола.

Тиофены имеют строение пятичленного цикла с двумя двойными связями и серой, входящей в цикл:

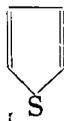


Таблица 68

Свойства тиофенов

Наименование	Температура кипения, °C	Уд. вес
Тиофен	84	1,066
2-Метилтиофен	112—113	—
3-Метилтиофен	114	1,025 (16°)
2-Этилтиофен	132—134	1,990 (24°)
3-Этилтиофен	135—136	1,001 (16°)
2,3-Диметилтиофен	136—137	0,994 (71°)
3,4-Диметилтиофен	144—146	1,088 (23°)
2,4-Диметилтиофен	137—138	0,996
2,5-Диметилтиофен	134	0,992 (13°)
Тетраметилтиофен	182—184	0,994 (21°)

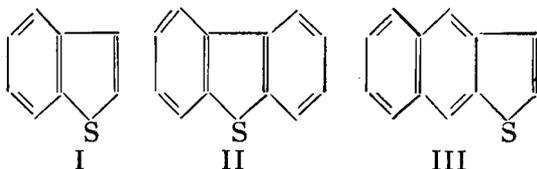
Свойства тиофенов (табл. 68) очень близки к свойствам ароматических углеводородов — они, например, сульфурются подобно бензолу, но при действии азотной кислоты сгорают в углекислоту, воду и серную кислоту, не образуя типичных нитросоединений. Тиофены не имеют неприятного запаха и легко открываются в бензоле изотиновой реакцией с серной кислотой (синее окрашивание). Тиофены представляют собой типичные пирогенные продукты, поэтому их много в легких фракциях каменноугольной смолы, сланцевой и других; найдены они и в продуктах пиролиза нефти. В литературе имеются указания на открытие тиофенов

во всех фракциях природной нефти, однако это только единичные наблюдения, требующие еще подтверждения. Во всяком случае бензиновые фракции нефтей не дают изатиновой реакции, несмотря на ее чувствительность. При высоких температурах тиофены образуются при взаимодействии ацетилена или дивинила с серой или с пиритом. Поэтому тиофены часто содержатся в продуктах крекинга сернистых нефтей.

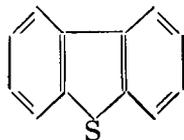
Исследование обессмоленной высокомолекулярной части нефти, разделенной на фракции хроматографией, показало, что практически почти вся сера находится в нефти в виде соединений, близких или связанных с ароматическими углеводородами, главным образом с бициклическими. Метаново-полиметиленовая часть высших фракций нефти серы практически не содержит.

Связь между серой и ароматическими углеводородами настолько прочна, что хроматографическими методами разделить сернистые и высшие ароматические углеводороды невозможно. Сера в этих соединениях малоактивна и скорее всего входит в цикл, как в тиофене и т. п. соединениях. Сера в этих соединениях двувалентна, но если перевести ее в шестивалентную окислением перекисью водорода, образуются сульфоны. Сульфоны, полученные из сернистых соединений, отличаются высокой адсорбционной способностью, так что после окисления возможно более или менее полное хроматографическое разделение сернистых соединений и ароматических углеводородов.

Связь серы с бициклическими ароматическими углеводородами позволяет сделать кое-какие предположения о характере этих сернистых соединений. Полагают, что основными типами являются бензтиофен (I), дибензтиофен (II) и может быть нафтотиофен (III).



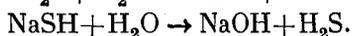
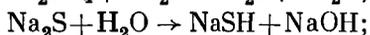
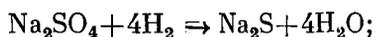
Формально дибензтиофен является замещенным тиофеном, поскольку в нем имеется ядро тиофена, однако это



соединение удобнее рассматривать как дифенил, в котором возникла связь через серу в ди-ортоположении. Подобные сульфиды, по-видимому, играют большую роль в высших сернистых соединениях нефти.

§ 42. Происхождение сернистых соединений

Сернистые соединения с открытой цепью углеродных атомов, по-видимому, все имеют вторичный характер. Незначительная роль их в нефти по сравнению с высокомолекулярной частью, содержащей серу, внедренную в циклические системы, позволяет рассматривать последние как первичную форму сернистых соединений, образованных углеводородами или другими органическими веществами, пришедшими во взаимодействие с серой. Следовательно, должен существовать какой-то источник серы, который бы мог обеспечить позднейшие реакции с углеводородами. Этот источник серы чаще всего видели в процессе восстановления сульфатов, сопровождающих многие нефтяные месторождения, главным образом в виде гипса. Предполагалось, что при взаимодействии с углеводородами возможно восстановление сульфатов с образованием углекислого газа, сероводорода и воды. Эта реакция, известная в технике в виде содового процесса, по Леблану, идет однако только при высоких температурах, реальных в нефтяных месторождениях. Затем были открыты различные бактерии, которые при обыкновенной температуре и без доступа воздуха могут восстанавливать сульфаты до сульфидов, гидросульфидов и сероводорода. Механизм этой реакции понимается таким образом, что микроорганизмы, нуждающиеся в кислороде для создания живого вещества бактерий, заимствуют необходимый им кислород из сульфатов, переводя их в различные сульфиды, дающие с водой сероводород и кислые сульфиды по уравнениям:



Этот факт многократно проверялся в лабораториях, и так как многие нефтяные месторождения связаны с водой, в которой могут жить серобактерии, возможность биологического восстановления сульфатионов не вызывает сомнений. Были даже поставлены опыты в промышленных скважинах, в которых искусственно введенный сульфат быстро исчезал, как таковой. В связи с этим находит себе объяснение и отсутствие сульфатов в нефтяных водах. Сульфатвосстанавливающие бактерии живут при реальных температурах нефтяного горизонта и хорошо развиваются даже при температурах порядка 60—70°.

Сероводород является одним из первичных продуктов биологического процесса. Хотя сероводород и может реагировать с непредельными углеводородами, образуя сернистые соединения, тем не менее такой путь осернения нефти не кажется вероятным, так как само существование непредельных углеводородов на каком-либо этапе нефтеобразования термодинамически невозможно.

В контакте с кислородом воздуха сероводород легко окисляется с выделением серы. Эта сера, реагируя с углеводородами, может также образовать сернистые соединения нефти. Лабораторные исследования показывают, что этот процесс идет сравнительно легко при повышенных температурах, и если рассматривать гипотезу осернения в этом плане, необходимо допустить, что в течение длительных промежутков времени осернение может происходить и при реальных температурах нефтяного месторождения, особенно в присутствии каталитических веществ, однако для этого надо допустить, что осернение может происходить за счет сероводорода или что сероводород предварительно или одновременно окисляется до элементарной серы, потом реагирующей с углеводородами.

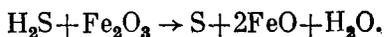
Таким образом, образование сернистых соединений можно понимать как вторичный процесс, не связанный с нефтеобразованием и, так сказать, параллельный ему. Высказывались и противоположные гипотезы, согласно которым сера является в нефтях унаследованным компонентом и что первоначально образовавшаяся нефть содержит серу как обязательный компонент, исчезающий впоследствии на длинном пути ее превращения. Из этого как будто следует, что серой должны быть богаты геологические молодые нефти, более или менее близкие к исходному веществу нефти, тогда как нефти древние, метановые, могут серы и не содержать. Это соображение плохо вяжется с тем, что очень многие третичные нефти практически серы не содержат, тогда как иногда древние нефти, наоборот, богаты серой. Примерами первых могут служить нефти Баку, Грозного и ряда других месторождений, примерами вторых могут служить сернистые нефти Второго Баку. Вместе с тем исключениями крупного масштаба являются кайнозойские нефти Калифорнии, Мексики и другие, содержащие много серы и бессернистые палеозойские нефти северо-восточных штатов США. Связь между серой и углеводородами нефти часто понималась таким образом, что сера имеет белковое происхождение и должна принимать участие в тех процессах, которые переводят живое вещество в нефть. Между тем хорошо известно, что разложение белка связано с выделением серы в виде сероводорода, не принимающего участия в последующих превращениях органического вещества. Ввиду того, что сероводород минерального происхождения может ввд-ряться в углеводороды, проходя через стадию элементарной серы, нет никакой необходимости отводить белковой сере заметную роль. Все подобные гипотезы отличаются тем, что не объясняют, почему осернение нефти не является обязательным процессом, поскольку в природе имеются значительные месторождения бессернистой нефти. Кроме того, в подавляющем большинстве случаев сернистость нефти есть явление региональное, охватывающее громадные области, что говорит о какой-то общей причине явления. Факт восстановления сульфатов микроорганизмами есть

явление общего порядка, и неизвестна нефть, в сопровождающих водах которой находились бы заметные количества растворимых сульфатов, тем не менее далеко не во всех случаях это приводило к осернению нефти. Вследствие этого затруднительно искать причины осернения нефти в самой нефти на той или иной стадии ее развития; правильнее было бы искать причину осернения в региональных явлениях, внедряющих серу извне, вне всякой зависимости от исходного материала или биологических процессов. В этом случае между биологическим восстановлением сульфатов, вообще биологической деятельностью и процессами, определяющими свойства нефти, надо видеть явления парагенетического, а не причинного характера. Иными словами, любая нефть при подходящих условиях может подвергнуться осернению, если этому благоприятствует геологическая обстановка, например совместное отложение нефтеобразующего материала и сульфидов железа в активной форме.

Факторы осернения нефти еще недостаточно исследованы. Известно, однако, что существуют регионы, богатые сероводородными водами, хотя нефти из этих регионов нельзя отнести к сернистым (западная часть УССР). А. А. Карцев считает, что первое звено в процессе осернения нефти состоит в восстановлении сульфатов, вероятно, микробиологическим путем. Второе звено — образование сероводорода из гидросульфидного иона

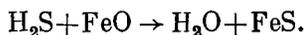


возможно в щелочной среде. Третье звено осернения, по А. А. Карцеву, — это окисление сероводорода в серу. Так как явно восстановительная среда, содержащая сероводород, не вяжется с окислительной средой, необходимой для превращения сероводорода в серу, автор находит выход в реакции взаимодействия сероводорода с окислами железа:



Далее предполагается внедрение серы в углеводороды с образованием сернистых соединений.

Известно, что осадочные породы, содержащие нефть, содержат двувалентные окислы и породы имеют поэтому зеленоватый оттенок (например, в Пешельбронне восстановительное действие нефти распространяется на расстояние более 1 м от непосредственного контакта с нефтью). Между тем двувалентная закись железа реагирует с сероводородом без выделения серы



Подобного рода соображения приводят некоторых авторов к мысли, что сера в нефти имеет первоначальный характер и, следовательно, среда могла иметь и восстановительный и окислительный характер, хотя исключительно двувалентная природа

серы в ее соединениях в нефти совершенно определенно говорит о восстановительной среде. Смена ее на окислительную среду, связанную с кислородом воздуха, совершенно не вяжется с наличием в нефти газа, часто не содержащего азота, а также свободного сероводорода.

Все это показывает, что вопрос об осернении нефти далек от разрешения, за исключением тех случаев, когда сернистые соединения могли иметь унаследованный характер (из белков). Последнее допущение плохо увязывается с масштабами и региональностью распространения сернистых нефтей.

В главе о природных нефтяных газах было отмечено, что содержание сероводорода испытывает случайные изменения и не существует прямой зависимости между возрастом, типом нефти, солевым составом вод и наличием сероводорода. Кроме того, Н. А. Еременко недавно установил, что изотопный состав серы нефтей удивительно хорошо выдерживается в разновозрастных отложениях на обширных площадях и даже регионах и резко различается между разновозрастными нефтями одного и того же региона.

Эти факты все больше склоняют к мысли, что причина осерненности нефтей лежит в региональных условиях бассейна седиментации. Можно думать, что сероводородное заражение отдельных участков водного бассейна привело еще на начальных стадиях седиментации к внедрению серы в органическое вещество со всеми вытекающими отсюда последствиями. Локальное сероводородное заражение отдельных участков даже одного общего морского бассейна в определенные периоды времени вполне возможно. Совсем недавно сероводородное заражение открыто в Аравийском море, далеко от береговой черты. Все это может хорошо объяснить региональный характер осерненности нефтей.

Очевидно, что сернистые нефти не подвергались вторичному осернению сульфатами более молодых вод, так как изотопный состав серы нефтей тогда бы изменился, не стал бы так хорошо выдерживаться в пределах больших регионов и резко различаться в одном и том же регионе для разновозрастных нефтей. Об отсутствии регионального осернения нефтей говорят и данные по незакономерно меняющемуся содержанию сероводорода в попутных газах.

МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

Под минеральными компонентами нефти подразумеваются неорганические вещества, определяемые в ней после высушивания, отстаивания и фильтрования. Минеральные вещества содержатся в нефти в виде растворов солей органических кислот, внутрикомплексных соединений или в виде коллоидно-диспергированных минеральных веществ.

Общее содержание минеральных компонентов в нефти определяется сжиганием и прокаливанием смолистого остатка от перегонки нефти. Так как этот процесс связан с высокими температурами, понятно, что полученная зола и ее состав не имеет ничего общего с теми соединениями, в виде которых минеральные вещества находились в нефти. Многие карбонаты, сульфаты, галогениды и другие соединения при прокалке или разлагаются, или улетучиваются. Вследствие этого сведения о наличии галоидов, селенистых и сернистых соединений не полны и, во всяком случае, не точны.

Реагируя своими активными соединениями, нефть заимствует из вмещающих пород кальций, натрий, железо, алюминий и некоторые другие широко распространенные элементы. Эти элементы всегда присутствуют в нефтяной золе.

Общее содержание зольных элементов обычно очень низкое. Оно не превосходит сотых, реже десятых долей процента на нефть. Смолистые нефти, вообще говоря, богаче зольными элементами, однако наблюдаются и исключения. Например, нефть удельного веса 0,939 из Бинагадов содержит около 20% смолистых веществ и 0,0138% золы, тогда как менее смолистая нефть из Раманов удельного веса 0,8640 с содержанием смолистых веществ около 12% при сжигании оставляет 0,15% золы, т. е. в десять раз больше.

В состав нефтяной золы входит, или может входить, большое число элементов. Например, спектроскопические исследования чувовской нефти показали сильные линии, характерные для Ni, V, Na, менее сильные для Ag, Ca, Al, Cu и слабые для Zn, Ba,

Ti, Fe, Sn, Pb. В литературе приводятся следующие сводки из анализов нефтяной золы:

SiO ₂	5,43—60,49	K ₂ O	0—1,33
Fe ₂ O ₃	7,71—48,87	Na ₂ O	0,8—12,36
Al ₂ O ₃	7,51—38,82	Li ₂ O	0—0,14
MnO	0,16—0,47	P ₂ O ₅	0—0,02
NiO	0,03—4,35	V ₂ O ₅	0—5,07
CaO	1,09—11,05	SO ₃	1,4—21,04
MgO	0,78—4,26	Cl	0—0,20

Многие из элементов, найденных в нефтяной золе, присутствуют и в организмах, и, если нефть имеет органическое происхождение, можно ожидать, что часть элементов живого вещества переходит и в нефть в виде каких-то малоизвестных соединений. В этом отношении интересно сопоставление нефтяной золы с каменноугольной, в которой также много различных элементов, притом в концентрациях, во много раз превышающих концентрации этих элементов в почвах, на которых развивается флора. Так например, бериллий концентрируется организмами в 500 раз, германий в 2800, скандий в 130, олово только в 10 раз и т. д. Существует некоторая близость в составе золы нефти и золы живых организмов, что дало повод Гекфорду расположить элементы нефти и живого вещества почти в аналогичные ряды, из которых, однако, известно много исключений.

Организмы обладают способностью концентрировать в себе не только необходимые им микроколичества элементов, но также и вовсе не нужные в тех случаях, если эти элементы всегда присутствуют в воде или почве. Так например, многие растения, растущие в районах, в которых почва содержит никель, заимствуют его. То же самое относится и к ванадию. Эта особенность неодинакова для разных видов организмов, поэтому, в лучшем случае, можно говорить только о каких-то средних цифрах с большим разбросом, что мешает установить взаимоотношения между действительно необходимыми элементами и случайно попавшими.

Из всех элементов, найденных в нефтяной золе, наибольший интерес представляют никель и ванадий. Оба этих элемента относятся к классу микроэлементов, между тем в нефтях повышенное содержание их устанавливается во всех почти случаях.

Никель в нефтяной золе обнаружен впервые Рамсаем, исследовавшим более 20 нефтей и асфальтовых веществ. После этого никель много раз открывался практически во всех исследованных нефтях в количествах, считая на золу нефти, от 2,5 до 36%. Если разделить смолистые вещества нефти на нейтральные (углеводородные) масла, нейтральные смолы и асфальтены, можно установить, что никель содержится главным образом в нейтральных смолах и маслах, тогда как ванадий содержится почти исключительно в асфальтенах и, частично, в нейтральных смолах. Отношение никеля к ванадию не постоянно и колеблется в широких пределах для различных районов распространения нефти.

Ванадий явно концентрируется в смолистых частях нефти. Так например, в некоторых асфальтах ванадий составляет до 75% от веса золы. В золе одной аргентинской нефти найдено до 64% ванадия. Метановые нефти обычно содержат очень мало ванадия, что можно поставить в связь с невысоким содержанием смолистых веществ.

Происхождение ванадия в нефти не всегда можно связывать с высоким содержанием его в некоторых морских организмах, хотя в некоторых случаях оно в них очень высоко. Некоторые авторы считают, что ванадий попадает в нефть в качестве вторичного элемента уже после формирования самой нефти и что ванадий, так же как никель (медь), вступает в порфириновый комплекс, также в результате вторичных процессов.

Был отмечен некоторый параллелизм между осерненностью нефти и содержанием в ней ванадия. На основании этого можно полагать, что сера и ванадий являются «первичными» элементами и попали в нефть еще на стадии донных илов.

Глава XII

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

Разрешение загадки происхождения нефти являлось и является предметом многочисленных предположений, главным образом умозрительного характера. Та или иная сумма фактов или наблюдений истолковывалась в духе новой гипотезы, которая должна была заменить прежние представления, как неверные. Так как эта сумма фактов накапливается в связи с общим развитием и углублением научных представлений, понятно, что каждая последующая гипотеза лучше предыдущей, хотя, несомненно, на смену этой новой гипотезе неизбежно должна явиться новая, еще более совершенная. Вероятно, вопрос о происхождении нефти был бы уже решен, если бы вместо чисто умозрительных предположений в основу гипотезы был положен правильный теоретический расчет и практический эксперимент. К сожалению, почти все предложенные гипотезы о происхождении нефти расходятся с теоретическими расчетами и не выдерживают проверки экспериментом, хотя даже отрицательные результаты в этом направлении имеют ценность, отвергая те или иные предположения как невозможные.

Между тем правильное решение вопроса о происхождении нефти могло бы облегчить поиски месторождений, могло бы объяснить некоторые особенности нефти, вероятно, научило бы синтезировать нефть из природного сырья и, может быть, привело бы к получению синтетических продуктов более высокого качества, нежели из природных нефтей.

Гипотезы о происхождении нефти распадаются на две категории: фантастические или даже неленные и обоснованные теми или иными научными фактами. Что же касается второй категории, принято разбивать их на гипотезы неорганического характера, согласно которым нефть является продуктом чисто минеральных реакций и гипотезы органического характера, приводящие в связь нефть с растительными, животными или смешанными организмами. Крайним выражением гипотезы первого рода являются варианты так называемой космической гипотезы, переносящей образование нефти в те отдаленные периоды, в которые

формировалась земля или другие планеты (гипотеза В. Д. Соколова и др.). Нетрудно видеть, что подобные гипотезы носят в высшей степени упрощенный характер и, в сущности, снимают с обсуждения самый вопрос о происхождении нефти, перенося его в области, недоступные исследованию во времени и пространстве. Земная нефть является, согласно этим гипотезам, в лучшем случае продуктом превращения или изменения первичных углеводородов космоса, попавшим на землю вместе с различными другими формами космического вещества. Космическая гипотеза не опирается ни на какие факты, если не считать наличия метана в атмосфере некоторых больших планет. Наличие метана на далеких планетах солнечной системы устанавливается только спектральным анализом без учета тех факторов, которые могут изменить спектр веществ, придав ему углеводородный характер. Совершенно ясно, что принятие космической гипотезы освобождает научную мысль от необходимости как-то согласовать происхождение нефти с земными условиями.

Гораздо убедительнее выглядели в свое время гипотезы неорганического происхождения нефти, подкрепленные малоубедительными опытами. Исходя из известной разницы удельных весов земного шара в целом и удельного веса пород, слагающих оболочку (так называемую мантию) земли, сделано было заключение о том, что внутренние части земного шара должны иметь гораздо более высокий удельный вес (8,5). Отсюда явилось представление, что земля имеет металлическое ядро, в котором ту или иную роль играют карбиды, как известно, выделяющие с водой углеводородные вещества. Однако высокая плотность внутренних частей земли как планеты не обязательно должна зависеть от наличия свободных металлов или удельно-тяжелых карбидов. Высокая плотность, при высокой температуре, может зависеть от уплотнения пород вследствие очень высоких давлений. Во всяком случае, вопрос о строении ядра земли с химической точки зрения еще не решен окончательно, хотя существование железных метеоритов, рассматриваемых как осколки малых планет, как будто дают гипотезе о металлическом ядре некоторое обоснование.

В литературе имеется несколько работ по действию воды или водных растворов солей на свободные карбиды и на карбиды, растворенные в металлах, в первую очередь в железе. Чистые карбиды большей частью с водой образуют ацетилен или метан. Имеется, однако, указание, что карбиды урана будто бы при действии воды выделяют более сложные углеводороды, состав которых не был исследован. Были также получены какие-то углеводородные жидкие вещества и при действии воды или кислот на чугуны, содержащий до 2—3% углерода, частично в виде карбидов. В этих опытах, описанных, к сожалению, без достаточных подробностей, остается неясным, не были ли эти жидкие углеводороды тем смазочным маслом, которое применялось при строгании или

измельчении чугуна? Хотя в некоторых случаях и говорится о промывании измельченного металла эфиром, совершенно ясно, что из волосных трещин нет возможности полностью извлекать попавшее в них смазочное масло. Некоторые авторы, учтя это обстоятельство, предварительно подвергали действию высокой температуры тот металл, из которого затем предполагалось получить углеводородные вещества. К сожалению, в этих условиях обработка чугуна водой при высоких температурах или на холоду кислотами не приводила к образованию жидких углеводородов, получены были только водород, метан, а при высоких температурах окись углерода. Таким образом, исследования разложения карбидов металлов не дали положительного ответа на вопрос о возможности получения жидких углеводородов.

Все эти неутешительные факты не были известны Д. И. Менделееву, создавшему неорганическую гипотезу происхождения нефти. Он мог опираться только на работы Муассана, Де-Клоэза и других авторов, не слишком критически относившимся к наблюдаемым фактам. Д. И. Менделеев, посетив бакинские и пенсильванские месторождения нефти, отметил, что эти месторождения располагаются вдоль горных хребтов. На этом основании было высказано предположение, что существует связь между проявлениями нефти и рельефом местности. Связь эта представлялась Д. И. Менделееву как следствие проникновения воды с поверхности земли по трещинам, которые должны были возникнуть при изгибании поверхности земли в горные цепи. Где-то в глубине вода реагировала с карбидными массами, образуя нефть. Далее, Д. И. Менделеев думал, что вследствие высокой температуры недр нефть испарялась и в виде пара стремилась в область меньших давлений, в наружную холодную оболочку земли, сложенную осадочными породами. Здесь и формировались нефтяные залежи. Надо, однако, сказать, что Д. И. Менделеев допускал для бакинской нефти и органическое происхождение. В этом случае он не мог не поставить в связь нефть с бесчисленными окаменелостями рыб, раковин и тому подобными явлениями, часто встречаемыми в нефтяных горизонтах или в непосредственной близости от них.

Гипотеза Д. И. Менделеева в свое время являлась наиболее аргументированной, и поэтому она вошла во все учебники и руководства. И в настоящее время она находит единичных сторонников, хотя подавляющая масса геологов и химиков давно отказалась от нее.

Основными возражениями против гипотезы Д. И. Менделеева являются следующие.

1. На глубине уже в 40—50 км вследствие пластичности горных пород не может существовать никаких трещин, по которым вода могла бы проникать в недра.

2. Взаимодействуя с водой, карбиды металлов, так же как и другие соединения углерода, осуществляют известную реакцию

образования водяного газа, т. е. окиси углерода и водорода. Возможна небольшая примесь метана, который, естественно, никаких сложных углеводородов образовать не может.

3. Нефть встречается не только в складчатых областях земли, но гораздо чаще образует платформенные месторождения, где никаких горных хребтов не имеется. Д. И. Менделееву в его время это обстоятельство не могло быть известно, так как платформенные месторождения тогда еще не были открыты.

4. Совершенно непонятно, какие причины могли заставить воду попадать из области низких давлений на поверхности в область высоких давлений в недрах.

5. Непонятно, почему взаимодействие карбидов с водой привело к синтезу весьма разнообразных нефтей.

6. Гипотеза неорганического происхождения нефти не может объяснить ни оптической деятельности нефти, ни присутствия в ней таких высокоорганизованных молекул, как порфирины и вообще гетерогенные соединения.

7. Неорганическая гипотеза не объясняет, почему нефть всегда приурочена к осадочным породам, а не к кристаллическим, хотя последние гораздо ближе к очагам предполагаемого нефтеобразования.

Ввиду всех этих замечаний сторонники минеральной гипотезы допускали, например, что оптическая деятельность и гетерогенные соединения могли попадать в готовую нефть из осадочных пород или в результате бактериальной деятельности уже на позднейших этапах ее миграции. Экспериментально подобная возможность никем не была доказана. Далее выдвигались предположения, что очаги нефтеобразования могли находиться и на сравнительно небольших глубинах порядка 50 км, где возможно допустить присутствие отдельных изолированных масс карбидов. Однако гравиметрическая съемка показала в Апшеронском районе не только отсутствие предполагаемых карбидных масс, но даже аномалии отрицательного порядка, т. е. вообще удаление в этом районе удельно-тяжелых масс от поверхности.

К числу минеральных гипотез надо отнести еще и гипотезу Н. А. Кудрявцева, согласно воззрениям которого жидкая нефть изначально содержится в магме в незначительных концентрациях. Реально это выражается возможностью извлечь различными растворителями нефтеобразные жидкости из раздробленных базальтов, обсидианов и тому подобных пород. Механизм выделения нефти из магматических пород для образования промышленных залежей не разработан, хотя в этом случае встречаются еще большие затруднения, чем в случае аккумуляирования рассеянной нефти из осадочных пород. Основанием для построения гипотезы Н. А. Кудрявцева является нахождение некоторых, иногда даже значительных масс нефти на границе кристаллических и древнейших осадочных пород. Такого рода случаи описывались неоднократно, однако большинство геологов разъясняет их по-

паданием нефти вследствие миграции из верхних горизонтов в различные неровности (карманы) или трещиноватые коллекторы на поверхности кристаллических пород. Пауерс детально изучил подобные месторождения нефти и нашел, что во всех случаях нахождение нефти можно объяснить попаданием ее из осадочной толщи пород. Наличие метана в вулканических газах, отмеченное уже давно (Сильвестри), можно объяснить контактом лавы с осадочными породами, содержащими уголь или вообще органические вещества. Принимая во внимание, что метан выдерживает в отличие от других углеводородов температуры порядка 1000—1100°, такое объяснение приобретает вероятность и вместе с тем показывает, что участие в нефтеобразовательном процессе сколь угодно высоких температур является невозможным. Возникают также сомнения в реальном существовании жидких углеводородов в различных магматических породах, извлекаемых при помощи растворителей, потому что чрезвычайно длительное экстрагирование, в контакте с минеральными породами и воздухом может повести к превращению самого растворителя (спиртобензол или хлороформ с примесью спирта) в различные сложные органические смеси, принимаемые за извлеченное вещество. Вообще методика выделения рассеянной нефти из минеральных пород, особенно глинистых, разработана далеко не безупречно, и здесь всегда возможны ошибки. Необходимо также проводить разграничительную линию между углеводородами вообще и нефтью, потому что только нефть обладает специфическими особенностями, помимо наличия гетерогенных соединений. Например, гибридные углеводороды, широко распространенные во всех нефтях, не содержатся в различных пирогенных продуктах, хотя бы и углеводородной природы.

Органические гипотезы происхождения нефти заслуживают внимания, потому что в молекулы живого вещества входят более или менее крупные группировки углеродных атомов, характерные и для углеводородов. Например, в жирах содержатся кислоты с 15—17 атомами углерода, а в восках их еще больше. Белки содержат менее крупные группировки, а в лигнине древесины имеются группировки циклического характера. Клетчатка и продукты ее гидролиза являются в обычном представлении неподходящим материалом для образования нефти ввиду малой стойкости к различного рода окислительным воздействиям, в том числе и биохимическому.

Жиры всегда считались наиболее перспективным материалом потому, что одно только простое отщепление углекислого газа переводит молекулу жирных кислот в углеводороды. Однако жирные кислоты в такой простой реакции могли бы образоваться только метановые углеводороды, притом ограниченного молекулярного веса, тогда как в нефтях встречаются метановые углеводороды с числом атомов более 50. Таким образом, превращение жирных кислот в углеводороды требует еще каких-то дополнительных

условий и дело еще затрудняется тем, что необходимо еще найти пути циклизации метановых углеводородов в нефтеновые, являющиеся типичным компонентом всех нефтей и, вместе с тем, мало распространенных в живой природе.

Наиболее ярким выразителем идей о жировом происхождении нефти был Энглер. Перегоняя под давлением в 10 атм и при температуре 420° ворвань, Энглер получил 13% кокса и смолистых веществ, 18% воды и газов, в которых находилось много непредельных углеводородов и окиси углерода и 69% маслянистого дистиллята. Этот дистиллят при дополнительной перегонке дал 26% до 150°, 58% до 300° и 16% выше 300°. Главную массу этих легких дистиллятов составляли непредельные углеводороды, но нефтены отсутствовали полностью. Предполагая, что нефтены могли образоваться замыканием олефиновой цепи в кольцо, Энглер дополнительно обрабатывал непредельный дистиллят полимеризующими агентами, например, хлористым алюминием, однако и в этих условиях доказать присутствие нефтенов не удалось. Энглер считал свои опыты весьма убедительными, и они произвели большое впечатление на многих исследователей. Появилась даже целая школа химиков, разрабатывавших идеи Энглера и перегонявших самые различные жиры, что, впрочем, в эту теорию не прибавило ничего нового. Нашлись даже такие фанатические сторонники взглядов Энглера, которые подсчитали, сколько надо сельдей, чтобы образовалась скромная залежь нефти. В настоящее время гипотеза Энглера имеет только историческое значение, но крайней мере в том варианте, который был предложен Энглером: жиры, высокая температура перегонки и, конечно, предварительное скопление в одном месте колоссальных запасов жирового материала. Несостоятельность гипотезы Энглера заключается в следующем.

1. В состав высших организмов, обитающих в морях, входит вода в количестве 80% и больше. Содержание жиров составляет в среднем около 7% от живого веса (рыб). Если представить себе, что эти жиры превратились в нефть хотя бы на 50%, получается, что для образования одной тонны нефти необходимо около 140 т живого вещества. Между тем нигде в природе не приходилось наблюдать такого массового скопления живого вещества. Если где-либо и наблюдается массовая гибель рыб, например, вследствие подводных вулканических извержений, отравляющих воду, а также эпидемий или смены соленой воды пресной, то погибшие рыбы становятся пищей для различных микроорганизмов, быстро разрушающих остатки организмов.

2. Перегонка при 420° явно не соответствует природным условиям нефтяных месторождений, где температура вряд ли превышала когда-либо каких-нибудь 200—250°, как максимум.

3. Получаемые при перегонке жиров газы содержат много олефинов и окиси углерода. Если даже представить себе, что олефины могли полимеризоваться и подвергаться затем диспро-

порционированию водорода, то все же окись углерода никогда еще не была найдена в природных газах.

4. Полученные Энглером и другими исследователями углеводородные дистилляты не имели никакого сходства с нефтяными. Не всякие углеводородные смеси являются нефтью, и указание Энглера, что некоторые полученные им дистилляты «горели в лампах», имеют не столько доказательный, сколько анекдотический характер.

5. Образование при перегонке жиров кокса не встречает никаких аналогий с природными условиями нефтяных месторождений.

Гораздо убедительнее опыты японских химиков, подвергавших перегонке жиры в присутствии так называемой «кислой глины», т. е. активных алюмосиликатов. В этих условиях продукты перегонки были гораздо ближе к нефти по своим свойствам, чем продукты, полученные Энглером, кроме того и температура перегонки была гораздо ниже. Теперь уже экспериментально доказано, что, например, стеариновая и другие кислоты при термokatализе с алюмосиликатами способны образовать сложные углеводородные смеси, не содержащие олефинов, но включающие в свой состав различные метановые, нафтеновые и ароматические углеводороды (А. И. Богомолов). Конечно, и в этом случае представляется совершенно необходимым как-то обосновать массовое скопление живого вещества, содержащего в своем составе жиры. Частично это требование удалось удовлетворить принятием гипотезы с участием диатомовых организмов, иногда отличающихся высокими концентрациями жировых веществ.

Джеффри и Гуд недавно нашли, что морская вода содержит около 0,5 г органических веществ в 1 л поверхностной воды. Хроматографическим методом установлено, что в этом органическом веществе присутствуют, считая на 100 г кислых компонентов, %:

Лауриновая кислота	$C_{11}H_{23}COOH$	6
Миристиновая »	$C_{13}H_{27}COOH$	14
Пальмитиновая »	$C_{15}H_{31}COOH$	28
Стеариновая »	$C_{17}H_{35}COOH$	10
Тетрадеценовая »	$C_{14}H_{27}COOH$	8
Гексадеценовая »	$C_{16}H_{31}COOH$	24
Линолевая »	$C_{17}H_{31}COOH$	2
Остаток		8

Это неожиданное наблюдение авторов не лишено интереса, так как эти кислоты могли бы быть одним из ресурсов нефтеобразования, но имеющихся пока сведений недостаточно.

В природе нигде не встречаются значительные массы отмершего животного вещества, зато любое каменноугольное месторождение может служить прекрасным примером скопления отмерших растительных организмов. По современным представлениям,

начало гумусовым углям дает торф, механизм образования которого известен достаточно хорошо, потому что образование торфа проходит на глазах человека. Торф превращается затем в бурый, потом в каменные и, может быть, в антрацитовые угли. Месторождения и запасы углей во много раз превосходят запасы нефти. Подсчитано, что на одну тонну нефти в разведанных запасах приходится, по крайней мере, 600 т различных гумусовых углей, и, таким образом, в отношении запасов дело выглядит вполне благополучно. Если бы даже незначительная часть углей могла превратиться в нефть, происхождение последней не казалось бы загадочным. Поэтому не раз высказывались гипотезы о происхождении нефти из каменных углей и тому подобного материала. Так как угли не содержат нефтешодных углеводородов, предполагалось, что подземная перегонка могла бы дать некоторый аналог нефти, т. е. каменноугольную смолу. Эти гипотезы также не выдерживают критики, потому что даже в низкотемпературных смолах, полученных при 450—500°, а не при 1000—1200°, содержится много таких веществ, каких нет в нефти. Критика опирается на следующие моменты.

1. Угольные смолы содержат до 20% фенолов, содержание которых в нефти не превосходит сотых долей процента, причем фенолы в нефти, возможно, образуются за счет вторичных процессов и не являются обязательной составной частью.

2. Перегонка углей необходимым образом связана с образованием тех или иных видов кокса, в количестве не менее 70%, тогда как никакого кокса в нефтяных месторождениях не отмечено. Вообще, кокс как минеральный вид в науке неизвестен, за исключением явных зон контактного метаморфоза при встрече лав с углями.

3. Все каменноугольные смолы содержат большие количества олефинов, гетерогенных соединений и других веществ, не играющих в нефтях заметной роли.

4. Газы от перегонки каменных углей содержат много водорода и окиси углерода, отсутствующих в природных газах.

5. Высокотемпературная перегонка углей дает около 3% смолы, представляющей в основном смесь ароматических полициклических углеводородов, тогда как в нефти роль этих углеводородов относительно невелика. В нефтях преобладают термически неустойчивые гибридные нафтеново-ароматические углеводороды, которых вовсе нет в каменноугольных смолах.

6. Никакой генетической связи между каменными углями и нефтью в природе не наблюдается, если же в некоторых случаях и удастся констатировать непосредственную близость нефти и каменных углей, то природа этих углей вовсе не носит каких-либо признаков термической обработки, например в отложениях карбона Волго-Уральской области.

Таким образом, представления о связи подземной перегонки углей, причины которой, кстати, совершенно непонятны, и проис-

хождением нефти лишены какого бы то ни было правдоподобия, и подобные взгляды уже никем не разделяются. Тем не менее имеются сторонники происхождения нефти путем отдачи или извлечения из каменных углей ничтожного количества веществ, которые поддаются экстракции в лабораторной обстановке. Эти экстракты, во всяком случае, не являются углеводородными или только углеводородными веществами, так как в них содержится кислород и другие гетероатомы. Консистенция этих экстрактов в большинстве случаев малоподвижная или твердая. Миграция этих экстрактивных веществ, ее двигательные причины и вообще механизм элиминирования подобных веществ из углей совершенно неизвестны. Обычно вся интерпретация вопроса сводится к поражающим воображение большим цифрам потенциальной нефти, содержащейся в углях. При этом совершенно игнорируется вопрос о том, что нефтесборные площади должны приобретать в этом случае совершенно неправдоподобные величины по протяжению (сотни километров).

На смену угольной гипотезе происхождения нефти явилась сапропелевая. Частично ее можно рассматривать как вид угольной гипотезы, но эта гипотеза имеет в виду не гумусовые угли, а сапропелитовые. Происхождение нефти здесь не приурочивается к стадии формирования из сапропеля соответствующих углей, т. е. гипотеза предполагает, что нефтеобразующий процесс мог начаться, может быть, еще до превращения сапропеля в углистые массы.

Элементарный анализ гумусовых и сапропелевых углей показывает большую разницу между ними. Если рассматривать превращения растительных остатков в торфы, затем в бурые и каменные угли, сразу видно, что дело в этом случае заключается в обогащении материала углеродом, в связи с чем содержание водорода падает. В случае сапропелей наблюдается обратный процесс: по мере накопления в сапропелевом материале углерода содержание водорода остается постоянным или даже возрастает, конечно относительно, за счет разрушения части сапропелевого материала. Это хорошо видно на диаграмме (рис. 18).

Таким образом, если для угольного ряда характерен процесс постепенного обогащения углеродом, т. е. процесс карбонизации, то для сапропелевого ряда характерным является процесс гидрогенизации. Интересно, что в обоих процессах элементарный состав начальной стадии очень близок, а это дает основание думать, что существенные изменения при прогрессирующем превращении зависят не только от специфики организмов, но и от той обстановки, в которой протекали превращения исходного вещества.

Сапропелевая гипотеза происхождения нефти в отличие от многих других интересна, во-первых, тем, что сапропель часто образует мощные отложения. Возникает сапропель из планктонных организмов, хотя нельзя отрицать возможности попадания в него и остатков наземной или водной растительности. Отмирающий планктон опускается на дно водоемов, и здесь начинаются реакции

превращения его в сапропель. Очевидно, речь может идти главным образом об отложениях в лагунах и других прибрежных районах, в которых затруднен кислородный обмен. Одной из первых реакций разложения планктона является разрушение белков, причем значительная часть белковой серы выделяется в виде сероводорода. Последний является сильным ядом для большинства организмов, которые в нормальных условиях аэрации превратили бы планктон в стадии пелогена в минерализованные вещества. Кроме того, сероводород создает восстановительную среду. Эти обстоятельства в значительной мере видоизменяют картину превращения пелогена, превращения которого совершаются уже

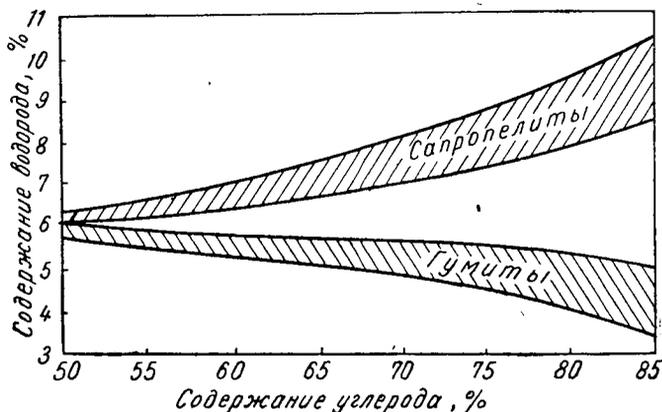


Рис. 18. Элементарный состав сапропелитовых и гумусовых горючих ископаемых.

не по угольному типу, а по сапропелевому. Потонье первый высказал мысль о том, что нефть происходит именно из сапропеля, однако он не мог еще отказаться от тех или иных видов пирогенных процессов, т. е. от той же перегонки, которая фигурировала в гипотезе Энглера. По мнению Потонье, необходимая для перегонки высокая температура могла получаться вследствие контакта с интрузиями диабазов и других магматических пород. Однако, если вообще интрузии и встречаются в природе, их невозможно распространять на такие региональные явления, как образование нефти, не говоря уже о том, что контакт сапропеля с интрузиями есть явление совершенно исключительное. Таким образом, заслуга Потонье не в том, что он поддержал в какой-то степени гипотезу Энглера, а в том, что он правильно указал на первоначальное сапропелевое вещество, как на источник будущей нефти.

Сапропели представляют собой тесную смесь разнообразных соединений, быстро теряющих свои функциональные свойства при старении. В среднем пресноводном сапропеле содержится до 8% восков и других соединений, далее в нем содержится до 40% пентозанов и клетчатки, до 35% гуминовых кислот

и немного лигнина. Все эти компоненты быстро изменяются: часть гуминовых кислот переходит в гуминовые вещества нейтрального характера и бедные кислородом, клетчатка также разрушается. Одни только битуминозные вещества переживают превращение сапропеля и потому концентрируются в остатке. Некоторые авторы предполагают, что масса сапропеля уже на первых стадиях теряет значительную часть, переходящую в минерализованные вещества. Если сам сапропель не представляет собой вещества, перспективного в отношении нефтеобразования, то производные сапропеля, возникающие на последующих стадиях его превращения, имеют уже больший интерес, так как удаление кислорода в виде воды и углекислоты переводит сапропель в категорию веществ, содержащих углерод и водород в более выгодном отношении для образования углеводородов. Превращенный сапропель совершенно теряет морфологические признаки отмерших организмов, хотя почти во всех образцах можно под микроскопом, в шлифах обнаружить споры растений, кутины и тому подобные исключительно устойчивые вещества. Примерно те же явления наблюдаются и для морских сапропелей, осаждающихся в лагунах и закрытых заливах. Здесь основным материалом являются главным образом диатомовые водоросли, часто очень богатые жирами, наряду с хлорофиллом, фукоксантином и каротиновыми веществами. Необыкновенная способность диатомовых организмов к размножению в короткие сроки, согласно подсчетам Эренберга, позволила бы этим организмам, если бы ничто не мешало их развитию, т. е. при наличии достаточного питательного материала, в течение 8 дней дать массу живого материала, равную земному шару, и в течение следующего одного часа еще удвоить этот объем. Таким образом, диатомовая гипотеза, как частный случай сапропелевой, имеет преимущество прежде всего в масштабах накопления живого вещества и, следовательно, жиров. Эти масштабы не только сравнимы с масштабами нефтяных месторождений, но и превосходят их в несколько раз. Диатомовые монтерейские сланцы и некоторые сланцы Калифорнии достигают мощности в 600 м. Ниже продуктивной толщи апшеронских нефтяных месторождений также залегает мощная диатомовая свита, которую И. М. Губкин считал материнской породой нефти. Вообще диатомовые сланцы, так же как и их разновидность — фораминиферовые сланцы, очень часто сопровождают нефтяные месторождения и в некоторых случаях непосредственного контакта в значительной степени меняют состав нефти.

Так называемые балхашит, куронгит и марагунит могут служить примерами природного скопления жировых веществ разных водорослей. Их элементарный состав:

	С	Н	О (N+S)
Балхашит	79,8	10,9	15,3
Куронгит	79,7	12,0	8,3
Марагунит	72,3	10,7	17,0

Превращение исходных кислот, давших начало этим минералам, изложено у Г. Л. Стадникова.

Основное направление превращения погребенного органического вещества сапропелевого типа состоит в потере кислорода в виде углекислоты и воды. Само собой разумеется, это не единственное направление реакции, а только преобладающее, потому что одновременно может происходить образование метана, сероводорода и аммиака, что не увеличивает, а снижает запасы водорода и с этой точки зрения является процессом, невыгодным в смысле образования углеводородных смесей. Выделение метана в начальных стадиях превращения вещества сапропелевого типа происходит бактериальным путем и не сопровождается образованием гомологов метана. Эти процессы происходят также и в последующие стадии превращения образовавшейся нефти. Биологическое происхождение метана связано, вероятно, с потерей карбоксильной группы и связано сопряженным окислительно-восстановительным биохимическим процессам, идущим в точном соответствии с законами термодинамики. Экспериментально показано, что меченый углеродный атом, введенный в карбоксильную группу, выделяется в виде углекислоты или метана, и поэтому, очевидно, бактерии не могут создать более сложные гомологи, нежели метан. Процесс декарбоксилирования может протекать и при низких температурах без участия организмов, но при наличии алюмосиликатных катализаторов, что проверено и опытным путем. При этом возникают новые вещества нейтральной природы как содержащие кислород (кетоны), так и содержащие только метановые, нафтеновые и ароматические углеводороды. Часть воды образуется при этом за счет ангидридации кислот, а также при дальнейших превращениях нейтральных кислородных соединений. Термокаталитическое превращение кислот может служить, следовательно, источником углеводородных смесей, характерных для нефти. Жировой материал после гибели организмов прежде всего подвергается ферментативному гидролизу с образованием глицерина и жирных кислот, вероятно, также и оксикислот, если начальные стадии изменения протекали в доступной кислороду водной среде, что более или менее вероятно при медленном накоплении донных осадков. В дальнейшем оксикислоты теряют воду и превращаются в непредельные кислоты, вступающие в разнообразные реакции по двойным связям и декарбоксилирования. Во всяком случае невозможно предполагать, что декарбоксилирование может сразу дать углеводороды, соответствующие цепи углеродных атомов исходной жирной кислоты. Упрощенные представления о механизме образования твердых парафинов или жидких метановых углеводородов, как о процессе декарбоксилирования жирных кислот, можно принимать только с большими ограничениями. Потеря кислорода в виде воды и углекислого газа в отношении 1 : 1, т. е. потеря H_2CO_3 , неизбежно приводит к относительному обогащению водородом остатка от этого превращения.

Отщепление богатого водородом метана в данном случае не имеет большого значения, потому что бактериальное образование метана в какой-то части может происходить путем восстановления углекислого газа и, следовательно, не только не ухудшает баланс водорода, но, наоборот, улучшает его за счет удаления атома углерода. Приводимые далее уравнения схематически показывают, как постепенная потеря молекул угольной кислоты H_2CO_3 изменяет состав остаточного продукта. Средний сапропель имеет элементарный состав $(C_{12}H_{18}O_6)_x$. Отнятие H_2CO_3 совершается, конечно, постепенно, т. е. не весь потенциал угольной кислоты выделяется сразу, что объясняет переменные коэффициенты:

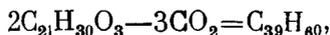


Остаточные продукты имеют состав, весьма близкий к составу некоторых богхедовых углей или горючих сланцев:

	С	Н	О
$C_{21}H_{30}O_3$	76,3	9,1	14,6
Кероген эстонского сланца	76,6	9,1	14,3
$C_{11}H_{16}O_3$	67,3	8,0	24,7
Кероген сланца Общий Сырт	67,2	8,0	24,8

В пределе полная потеря H_2CO_3 дала бы в результате вещество с формулой $C_{10}H_{14}$ с элементарным составом: С — 89,5% и Н — 10,5%, что соответствует полициклическим углеводородам (например, для гибридного углеводорода $C_{18}H_{24}$ с одним бензольным и тремя нафтеновыми циклами имеем С — 90%, Н — 10%).

Можно себе представить, что начальные стадии превращения сапропеля состоят в отщеплении углекислоты и воды за счет разрушения карбонильных и гидроксильных групп. Однако, возможно, что на последних стадиях превращения, когда практически удалены все гидроксилы в виде воды, отщепление углекислоты приобретает преобладающее значение. Например, в случае разложения остатка $C_{21}H_{30}O_3$ путем отщепления только углекислого газа получается:



что отвечает элементарному составу С — 88,6% и Н — 11,4%.

Для балхашита и куронгита полная потеря кислорода в виде CO_2 дала бы в остатке вещество теоретического состава соответственно: из балхашита С — 86,1% и Н — 13,9%; для куронгита С — 86,5% и Н — 13,5%, из марагунита С — 84,8% и Н — 15,2%, т. е. состав нефти.

Подобные расчеты имеют целью показать, что сапропелевое вещество уже располагает достаточными ресурсами водорода для превращения в углеводороды, особенно сложного циклического строения. Внешним фактором превращения сапропелей в этом

направлении могли бы явиться каталитические свойства минеральных, преимущественно глинистых, составных частей сапропелитов. Предлагаемая схема очевидным образом связана с полициклической природой первичных форм нефтяного вещества.

Последовательное отщепление углекислоты и воды является единственно возможным механизмом снижения энергетического уровня органического вещества в обстановке отсутствия окислителей. Схематично этот процесс включает в себя первоначально стадию концентрирования кислорода и водорода в отдельных участках сложной молекулы, т. е. стадию внутримолекулярного сопряженного окисления — восстановления или диспропорционирования.

Следом за ней может идти стадия межмолекулярного диспропорционирования, приводящая к накоплению окисленных и восстановленных молекул, или все ограничится перегруппировками внутри одной молекулы.

Перегруженные кислородом молекулы или отдельные участки сложной молекулы отщепляют его или в виде углекислоты, или в виде воды, в зависимости от того, в каких функциональных группах концентрируется кислород.

Для угольного вещества кислород преимущественно образует гидроксильные (фенольные) группы, а для сапропелевого — карбоксильные. В силу этого, отщепление водорода от первого приводит к относительно накоплению в остатке углерода, а для второго — накопление водорода.

Отделение от материнской частицы перегруженных водородом частей молекулы происходит во вторую очередь ввиду значительно меньшего энергетического эффекта, нежели для углекислоты и воды. Для угольного вещества водород отщепляется преимущественно в виде метана, а для сапропелевого — в форме более сложных углеводородных молекул. В основе этих различий лежат, как структурные, так и энергетические причины.

В частности, отщепление энергетически малоценного метана является предпочтительным для относительно обедненного энергией угольного вещества. В то же время, более богатое энергией сапропелевое вещество снижает свои энергетические запасы отщеплением энергетически насыщенных сложных углеводородов. Та и другая системы следуют известному принципу минимальных изменений, располагая только имеющимися внутренними ресурсами свободной энергии.

Органическое вещество может находиться в осадочных породах в различных концентрациях. Так называемое рассеянное органическое вещество присутствует в незначительных концентрациях, от 0,1 до 0,5%, иногда несколько больше. Извлекаемые из него бензолом битумы обыкновенно не превышают 5—15%, но это еще не углеводороды, количество которых чаще всего не превышает 15—25% на битум. Таким образом, содержание углеводородов на породу не достигает в большинстве случаев 0,01%.

Боннет недавно проанализировал органический экстракт из некоторых английских глинистых осадков и нашел, что количество его в исследованных образцах составляло от 0,01 до 0,58% на породу. В шотландском сланце содержание углеводородов составляло на 100 ч. породы около 0,329 ч., но это было максимальное содержание, что и понятно, если принять во внимание высокое содержание органических веществ в сланце. В других породах содержание углеводородов падало до 0,004%. В большинстве случаев преобладали ароматические углеводороды, а также смолистые вещества, но по малому числу исследованных образцов (14) невозможно проследить зависимость группового состава углеводородов от возраста.

Замечено, что содержание углеводородов в веществе, извлекаемом бензолом тем выше, чем меньше содержание вообще органического вещества. Отсюда следует, что повышение концентрации углеводородов, вероятно, имеет относительный характер и зависит от разрушения неуглеводородной части. Однако это наблюдается не всегда. Точно так же замечено, что содержание углеводородов растет с увеличением глубины залегания изучаемого образца. К сожалению, какие-либо определенные закономерности в этом отношении установить трудно, так как практически нет возможности освободить рассеянное органическое вещество от минеральной породы, не прибегая к плавиковой или соляной кислоте, инертность которых по отношению к органическому неуглеводородному веществу еще требует доказательств. Во всяком случае можно считать установленным, что органическое вещество в осадочных породах по элементарному составу гораздо богаче углеродом, чем молодые сапропели. Поэтому следует считать, что оно уже прошло какой-то путь превращений, путем потери части кислорода, водорода, серы и азота.

Начальные этапы превращения состоят в потере элементов углекислоты. Интересно, что при нагревании сапропелитовых ископаемых уже при 250° начинается газообразование, причем газы состоят почти исключительно из углекислого газа, а в жидких конденсатах практически содержится только вода, но никакого смолообразования при этих температурах еще нет. При более высоких температурах в органическом веществе происходят значительные изменения, выражающиеся в образовании все больших количеств растворимых веществ. Этот процесс достигает максимальной величины примерно при 350—390°, когда органическое вещество уже на 80% или больше переходит в раствор бензола при экстрагировании. На этом этапе вещество уже теряет большую часть кислорода в виде углекислоты и воды, превращаясь в массу, богатую углеводородами. Конечно, эти аналогии между процессом естественного превращения органического вещества и нагреванием до довольно высоких температур не могут являться доказательством общности процессов превращения, однако заслуживает внимания возможность перевести практически все

органическое вещество в растворимую форму без образования кокса. Потенциальный кокс остается в основной массе превращенного органического вещества в виде, вероятно, растворенной части что может объяснить, почему попытки найти углистые «остатки нефтеобразовательного процесса» оказываются, как правило, неудачными. Эти остатки присутствуют в нефти в виде смолистых веществ первичного характера, а потому их незачем искать где-то вне нефти или ее месторождения.

Тождественность или близость процессов образования и превращения рассеянной и концентрированных форм органического вещества в виде сапропелевых углей объясняет, почему элементарный состав этих образований и керогена сланцев часто совпадают.

В табл. 69 приведены для сравнения некоторые анализы, показывающие полное сходство некоторых керогенов сланцев с бурыми углями сапропелитового типа.

Таблица 69

Сопоставление элементарных анализов органического вещества сланцев и бурых углей

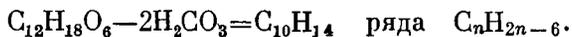
Каустобиолиты	Минеральные части, %	Вес. %		
		С	Н	О (N+S)
Диктионемовый сланец	80	58,3	6,3	35,4
Сапропель оз. Селигер	16	58,3	6,9	34,8
Эстонский сланец	55	76,6	9,1	14,3
Сухокуятский богхед	8	76,8	8,9	14,3
Сланец Коштылов, ЧССР	76	82,7	10,3	7,0
Торбанит	20	82,6	10,1	7,3

Как правило, сапропелитовые угли гораздо менее зольны, чем горючие сланцы. Собственно говоря, это и определяет основные различия, поскольку их нет в элементарном составе. История происхождения сапропелитовых углей и сланцев была различна. Громадная распространенность рассеянного органического вещества не идет в сравнение с концентрированными формами того же материала в виде углей.

Вероятно, это обстоятельство служило одной из причин, почему рассеянное органическое вещество, особенно в контакте с глинами, полнее прошло этапы превращения части его в углеводородные вещества. С точки зрения каталитических явлений несомненно низкие концентрации органического вещества создавали более благоприятные предпосылки для завершенности превращения, но это, конечно, не единственная причина, так как,

вероятно, имели значение также и температурные условия, давление и т. п. По мнению геологов, сторонников органического происхождения нефти, именно это рассеянное органическое вещество сапропелитовой природы могло дать начало нефтяным залежам. Так как и рассеянное и концентрированное органическое вещество могло дать при подходящих условиях нефть, точнее ее начальные формы, спор о состоянии органического вещества кажется бесплодным.

Представленная в настоящей главе схема относительного обогащения водородом, конечно, не вскрывает деталей реакций, переводящих сапропелитовый материал в нефть или нефтеобразные вещества. Эта схема подчеркивает, однако, постепенность реакций превращения и совершенно отвергает как химически невозможный случай внезапного превращения сапропеля или его части в углеводороды, минуя различные промежуточные стадии. Отщепление углекислого газа и воды должно сопровождаться образованием на кратчайшее время очень активных соединений, которые вступают в разнообразные процессы взаимодействия, а поэтому начальная нефть должна иметь преимущественно ненасыщенную, полициклическую природу, и только вторичные реакции переводят это начальное вещество в настоящие ароматические и гибридные углеводороды, а также в метановые, особенно изометановые углеводороды, характерные для молодых, мало превращенных нефтей. Эти отношения видны также из постепенно меняющегося состава сапропеля и его производных, получающихся путем потери углекислого газа и воды. Полная потеря всего кислорода могла бы дать:



Очевидно, результирующий продукт может иметь только ненасыщенный характер по количеству водорода, что при отсутствии кратных связей возможно только для сильно циклизированных соединений гибридного характера.

Сапропелевая гипотеза происхождения нефти не дает прямого ответа на вопрос, когда и в каких условиях сапропель или продукты его последующих превращений превращается в нефть. Можно, конечно, предположить, что на начальных стадиях изменения принимали участие биологические факторы. Возможно, что ферментативное разложение в какой-то степени подготавливает сапропелевый материал к превращению в нефть. Однако после погребения органического материала и в особенности после смены преимущественно водной среды на среду, содержащую незначительное количество воды, всякие биологические процессы должны резко сократиться, и в этот период биологический фактор теряет свое значение. Основную роль должны приобрести небоиогенные реакции диспропорционирования свободной энергии. В экспериментальном отношении остается совершенно неизученным вопрос о возможности перерождения погребенного органического вещества

в вещества, гораздо ближе стоящие к углеводородам, чем к их гетеропроизводным, хотя теоретически эти процессы являются вполне законными. Каталитическому фактору в этом плане надо отвести одно из главных мест.

Органический сапропеллевый материал осаждается гораздо медленнее песка, но глинистый материал, как уже было показано, способен длительное время находиться во взвешенном состоянии, и поэтому понятно, почему органический материал и глинистые частицы могут осаждаться совместно, если вообще имело место поступление глинистого вещества. Так как глины, даже в неактивированном состоянии, способны превращать одни молекулы в другие, даже в пределах углеводородных классов, вообще менее способных к превращениям, чем соединения гетерогенного характера, образование углеводородов и близких к ним веществ сложной полициклической структуры кажется с химической точки зрения вероятным. С другой стороны, песок и карбонатные породы лишены ярко выраженных каталитических свойств, а потому совместное осаждение органического вещества теоретически не обеспечивает благоприятной обстановки для нефтепроизводящих процессов. Карбонатные породы, содержащие органическое вещество, являясь продуктом превращений скелетных частей организмов, и, следовательно, невозможно как-то разъединить процессы отложения органического вещества и карбонатов. Вероятно, наличие карбонатов должно препятствовать образованию нефти. Таким образом, приходится опираться главным образом на глинистые породы, содержащие органическое вещество, как на благоприятную среду для нефтеобразовательных процессов.

Факты, однако, показывают совсем иную картину: нефть очень часто, даже можно сказать в подавляющем большинстве случаев, встречается в песчаных и карбонатных породах, что с химической стороны заставляет считать эти породы только вторичными коллекторами нефти.

Все сложные биосинтетические вещества образуются из простейших химических соединений вроде CO_2 , H_2O , NH_3 и др. Жизненный процесс переводит эти соединения в сложнейшие вещества, характеризующие живое вещество, например, в клетчатку, белки, жиры, лигнин, порфирины и другие вещества, существующие и развивающиеся в результате однажды направленного биосинтеза. Гибель живого вещества прежде всего разрушает те связи между элементами, которые, собственно говоря, и являются признаком жизни, и тогда начинается ретроградная эволюция в исходные простые химические соединения. Если нефть происходит из живого вещества, то ее углеводородный характер является лишь одним из начальных этапов превращения сложных гетерогенных соединений в более простые и относительно устойчивые соединения углеводородного типа.

Разрушение сложных органических веществ на поверхности земли в условиях аэрации действительно превращает органиче-

ские вещества в вещества, из которых формировались организмы, главным образом в CO_2 и H_2O . Восстановительная среда нефтяных месторождений придает этим превращениям особый характер: в недрах нет кислорода и следовательно нет условий для образования таких простых соединений, которые всегда образуются на поверхности; превращения замирают на стадии углеводородов. Одновременно гетерогенные элементы, ранее входившие в состав органического вещества в виде группы OH , NH_3 , COOH и других, переходят в малоактивные формы: азот внедряется в циклическую группировку, кислород и сера приобретают инертный характер мостиковых связей, образуя прочные соединения, переживающие превращения нефти на значительном отрезке ее истории. Поэтому превращения погребенного органического вещества в восстановительной обстановке могут протекать и протекать только в направлении от сложных молекул к более простым. В. И. Вернадский, говоря о том, что свойства нефти зарождаются в организмах, прав только в отношении незначительного содержания особо устойчивых соединений вроде порфиринов. Углеводородный же материал до такой степени переработан, что уже не сохранил унаследованных признаков исходного вещества. Это положение, собственно говоря, не дает возможности проводить какие-либо аналогии и связи в свойствах нефти и различных органических исходных материалов. Поэтому весь вопрос об исходном органическом веществе нефти должен решаться не столько природой этого вещества, сколько его потенциальными запасами и геохимическими условиями его судьбы в осадочных породах.

Сложные гетероциклические соединения, многообразные формы веществ со смешанными функциями являются первичной формой превращения погребенного органического вещества. Часть смолистых веществ нефти является примером подобного рода соединений. Они, с одной стороны, превращаются в более простые углеводородные, сперва также очень сложные соединения, с другой — переходят в результате диспропорционирования водорода в еще более сложные полициклические соединения, являющиеся, так сказать, отходами нефтеобразовательного процесса. С химической точки зрения одинаково невозможно представить себе ни прямое превращение погребенного органического вещества в углеводороды, ни образование при этом метановых углеводородов. Последние знаменуют собой не начальные, а конечные стадии превращения, предшествующие окончательной гибели нефти и превращению ее в метан и графит. Иной порядок превращения исходного материала в нефть, т. е. переход от простейших метановых углеводородов в сложные полициклические системы химически невозможен в условиях нефтеобразовательного процесса.

На всем историческом пути превращений исходного материала нефти и самой нефти встречаются случаи, отклоняющие

нормальный процесс, влияющие на состав нефти. Сюда следует отнести незакономерный контакт нефти с кислородом воздуха, микробиологические факторы, физические изменения фракционного состава и другие многообразные явления, экранирующий эффект которых некоторыми авторами рассматривается как закономерное развитие метаморфизма нефти. Если невозможно сбросить со счета все эти привходящие обстоятельства, то во всяком случае необходимо отнести им должное место именно таких привходящих обстоятельств.

В противоположность указанному порядку превращения исходного вещества нефти от сложных соединений к простым некоторые авторы (В. А. Успенский и О. А. Радченко) выдвинули иной порядок превращений. Исходным материалом нефти считаются уже готовые углеводороды, преимущественно метанового ряда, и в частности парафины, содержащиеся в незначительных количествах в организмах, главным образом растительные и жирные кислоты или их производные, после декарбонирования превращающиеся в метановые углеводороды. Таким образом, авторы вправе, со своей точки зрения, называть парафиновую нефть разностью, наиболее сохранившей черты первичного типа. Беспарафиновые нефти представляют собой, по мнению этих авторов, вторичный продукт окислительного метаморфизма. В частности, циклические углеводороды, характеризующие нафтеновые нефти, являются результатом относительной концентрации тех циклических углеводородов, которые присутствовали еще в «разности, наиболее сохранившей черты первичного типа» и не игравшей там значительной роли. Исчезновение метановых углеводородов авторы видят, во-первых, в уничтожении микроорганизмами и, во-вторых, в превращении их в циклические углеводороды. Допустим, что первичная нефть содержала 80% метановых углеводородов и 20% циклических. Для того, чтобы получилась преимущественно циклическая нефть с 80% соответствующих углеводородов, необходимо, чтобы нефть потеряла около 94% своих метановых углеводородов или около 75% своей массы. Так как это весьма мало вероятно, следует предполагать, что все дело не столько в уничтожении метановых углеводородов, сколько в окислительном метаморфизме, переводящем метановые углеводороды в циклические, в частности в нафтеновые. Однако в органической химии совершенно неизвестны способы циклизации метановых углеводородов в нафтеновые, по крайней мере в условиях, мыслимых в подземной лаборатории, не говоря уже о том, что подобная реакция противоречила бы термодинамике. Поэтому упор в этом случае делается на различные микробиальные процессы, механизм которых, впрочем, остается совершенно неизвестным. Прямые опыты микробиологической обработки нефти в условиях, максимально приближенных к условиям нефтяного горизонта, до сих пор не дали результатов, подтверждающих предположения, скорее даже эти результаты противоречат гипотетическим представлениям сто-

ронников микробальной деятельности. Известно также, что количество циклических нефтей третичного возраста примерно в два раза превышает количество нефтей метановых, хотя с точки зрения исчезновения метановых углеводородов следовало бы ожидать обратного отношения. Окислительный метаморфизм, даже если отвлечься от крайне желательного его истолкования, требует кислорода воздуха, которого не имеется в недрах даже на незначительных глубинах, так как среда нефтяного пласта всегда имеет явно восстановительный характер. Весь вопрос о происхождении нефти из рассеянного органического вещества приобретает особенное значение именно ввиду большой распространенности его. В. А. Успенский и О. А. Радченко считают поэтому, что именно рассеянное органическое вещество явилось начальным источником нефти. На стр. 198 было уже показано, что содержание углеводородной части в нем крайне незначительно. Очевидно, выделение этих углеводородов и последующее аккумулятивное их в промышленное нефтяное месторождение требует пояснений относительно причин и возможности подобного аккумулятивного образования. Предполагается, что газы, образующиеся при начальных изменениях органического вещества, способны переносить жидкие углеводороды и отлагать их во вторичных коллекторах в порядке обратной растворимости нефти в газах. Едва ли можно сомневаться в том, что в природе подобные процессы имели место, например при образовании так называемых газоконденсатных скоплений легкой нефти, однако пока не имеется оснований распространять явление обратной растворимости на все нефтяные месторождения. Кроме того, ничтожное содержание рассеянных углеводородов в породах необходимым образом требует допущения об очень далекой миграции нефти, в противном случае запасов этой потенциальной нефти явно не хватает для образования крупных нефтяных залежей. Это затруднение частично обходится В. А. Успенским предположением, что углеводороды не только выделяются и переносятся в готовом виде, но также в какой-то степени образуются из органического вещества, по-видимому, в форме метановых углеводородов, характеризующих, согласно этому автору, начальную нефть. Во всяком случае характерной чертой в гипотезе происхождения нефти из органического вещества является рассеянное состояние этого вещества, причем углеводороды находятся в нем уже в готовом виде, вследствие чего самое образование промышленных месторождений надо рассматривать с этих точек зрения не как химический процесс преобразования органического вещества, а как чисто механический процесс переноса и скопления этих углеводородов. В этом заключается основное отличие рассматриваемой гипотезы В. А. Успенского и О. А. Радченко от представлений о термокаталитическом превращении органического вещества в углеводороды, переходя через различные стадии выделения кислорода с образованием все новых и

новых продуктов, приближающихся постепенно к углеводородам. Другое различие заключается в том, что согласно термokatалитической гипотезе, а также термодинамическим соображениям, начальная нефть должна состоять из высокоциклизированных веществ, а не метановых углеводородов.

Если принять гипотезу о термokatалитическом происхождении нефти из органического вещества, то именно рассеянное его состояние является более благоприятным, потому что это обеспечивает громадный избыток каталитического агента, т. е. глинистых пород. Таким образом, разработка важного вопроса об аккумуляровании рассеянной нефти в промышленные залежи могла бы решить основной вопрос нефтеобразования и тогда существенным различием между рассматриваемыми гипотезами осталась бы только природа начальных углеводородов.

Глава XIII

ПРЕВРАЩЕНИЕ НЕФТИ В ПРИРОДЕ

Прежде чем перейти к изложению роли термokatалитических процессов в превращении нефти, необходимо сказать несколько слов о сущности этого явления и об характеризующих его признаках.

Обычно под термическим разложением подразумеваются реакции, протекающие при высоких температурах: обычный крекинг нефти при 490° и пиролиз при 700° . Тепловая энергия такого высокого потенциала в большинстве случаев оказывается достаточной для разрыва связи между углеродными атомами, что приводит к разукрупнению больших молекул в меньшие. Значительно более низкие температуры недостаточны для такого глубокого изменения молекулы и изменения направляются главным образом в сторону диспропорционирования радикалов, в сторону изомеризации молекул в более устойчивые формы и к отщеплению радикалов или даже расщеплению молекул, если этому способствуют структурные особенности их.

Термокatalитические реакции протекают совершенно иначе. Характерной особенностью их является прежде всего соблюдение принципа наименьших возможных изменений, что находится в соответствии с требованиями термодинамики и положений о свободной энергии молекул. Эти превращения требуют участия кatalитических веществ, главным образом алюмосиликатного типа. При этом результаты термокatalитического превращения могут и не соответствовать простым термическим превращениям, которые могли бы протекать под влиянием только одного температурного фактора. Термокatalитические реакции при низких температурах, вообще говоря, протекают медленно в отличие от чисто термических реакций при высоких температурах.

Существует много теорий, объясняющих действие алюмосиликатов при термокatalизе, и весь этот вопрос еще не приобрел характера точно установленного принципа. В основном дело сводится к тому, что в кatalизаторах этого типа имеется один или несколько водородных атомов, способных замещаться углеводородными молекулами за счет отщепления протона, участвующего

в цепной реакции. Поэтому необходимым условием является наличие в катализаторе условий, обеспечивающих всю сумму превращений. Не все алюмосиликаты оказываются активными, и из природных продуктов таковыми являются различные силикаты типа бентонитовых глин и в частности содержащие структуру монтмориллонита и относящиеся к группе кислых силикатов. Согласно теории Уитмора, подобная кислота рассматривается как донор протонов. Кислота HA состоит из протона H^+ и связанного с ним основания A^- . Во время каталитической реакции кислота отдает свой протон реагирующей молекуле, переводя ее в сложный ион. В этом состоянии сложный ион испытывает определенные изменения, после чего протон снова отходит к алюмокремневой кислоте и таким образом катализатор регенерируется для новых подобных же реакций. Алюмокремневая кислота имеет формулу $(HAlSiO_4)_x$, согласно которой содержание окиси алюминия должно составлять 28,3%, а кремнекислоты 66,6%. Синтетические катализаторы содержат от 85 до 90% кремнекислоты, так что их можно рассматривать как смесь из кремнекислоты с примесью алюмокремневой кислоты. В этой смеси активной является последняя, так как ни окись алюминия ни кремнекислота сами по себе не являются катализаторами.

Если активный водород в алюмосиликатном катализаторе замещен какими-либо основаниями, как это и бывает в случае многих природных веществ типа бентонитовых глин, активность катализатора сильно падает, поэтому необходима бывает обработка подобного материала кислотой, заменяющей металл на водород. Минералы типа бентонита, асканита, гумбрина и других после кислотной обработки оказываются хорошими катализаторами, хотя плохо регенерируются и в большинстве случаев не выдерживают повторного нагревания вследствие спекания и уменьшения внутренней поверхности. Хотя алюмосиликаты являются катализаторами в обычном понимании этого слова, тем не менее в процессе реакции с углеводородами количество катализатора имеет большое значение. Объясняется это тем, что в процентном отношении содержание активного водорода невелико, и если катализатор загрязняется смолистыми веществами, обычными спутниками термокаталитических превращений, действие катализатора прекращается. Влияние количества катализатора хорошо видно на примере превращения парафина. Если парафин и катализатор взяты в отношении 1 : 1, выход легких фракций после 2 часов реакции при 275° может составлять не более 5%, тогда как если катализатора взято в 5 раз больше, чем парафина, то выход повышается до 15—25%, при одновременном образовании смолистых веществ, блокирующих катализатор.

С точки зрения химии нефти особенный интерес представляют, конечно, природные вещества типа глин, в которых каталитически активные вещества могут содержаться в виде небольшой примеси

уже в готовом виде. Поэтому, хотя обычные глины, например каолиновые, неактивны, небольшая примесь активных форм глины может обеспечить каталитический эффект, тем более, что в природных условиях соотношение между нефтью и каталитическим веществом может быть очень высоким в пользу последнего. Опытным путем показано на реакциях полимеризации и на превращении нефтяных фракций, что заметные превращения вызываются не только обычными глинами после обработки их кислотой, но даже простыми, сырыми глинами, в том числе и такими, которые часто сопровождают нефтяные месторождения (Б. Брукс, А. В. Фрост, А. И. Богомолов и др.). С точки зрения превращения нефти в природе следует обратить особое внимание именно на низкотемпературные реакции с алюмосиликатами, так как невозможно допускать в условиях нефтяного месторождения температуры, превышающие примерно 250° , хотя обычно эти температуры гораздо ниже (до 150°). С другой стороны, устойчивость различных углеводородов, не говоря уже о гетерогенных соединениях, вообще говоря, различна. Уже указывалось, что некоторые углеводороды, например фенилциклогексан, *трет*-бутилбензол, изопропилбензол и другие заметно превращаются уже при 100° , если их нагревать с катализатором длительное время, а иногда весьма короткое. Условия, существующие в нефтяных месторождениях, в отношении продолжительности реакции (многие миллионы лет) в лаборатории не осуществимы, и приходится пользоваться более высокими температурами, учитывая возможность ограниченной экстраполяции в область более низких температур.

Термокаталитические превращения углеводородов разных классов, нефтяных фракций, парафина и тому подобных веществ изучались и изучаются в лабораториях Ленинградского университета и Технологического института, а также в Нефтяном геолого-разведочном институте в Ленинграде. В настоящее время уже можно вывести некоторые закономерности превращения нефти и применить их к реальному углеводородному составу нефтей, особенно к их легким фракциям, допускающим индивидуальное исследование состава. Эти закономерности были показаны в соответствующих местах книги при описании углеводородных классов.

Хотя изучение продуктов термокаталитического превращения часто показывает значительное совпадение со свойствами и составом нефтяных фракций, тем не менее термокаталитическому фактору нельзя приписывать роль единственного. Самопроизвольное превращение компонентов нефти, протекающее в течение миллионов лет, может быть следствием диспропорционирования свободной энергии в сторону создания более устойчивых систем и в этом случае природные катализаторы только облегчают процесс, не создавая при этом ничего принципиально нового. В связи с этим было бы конечно интересно выяснить, на каком этапе истории

нефти подобные превращения являются наиболее вероятными. Исходное вещество нефти осаждается часто вместе с глинистыми частицами, не образуя таких осадков, в которых органическое вещество являлось бы преобладающим, исключение составляют некоторые сланцы. Таким образом, уже с самого начала создается обстановка, благоприятная для каталитических превращений. Однако подобные осадочные образования всегда находятся в условиях, близких к температурам, характерным для земной поверхности. Углеродородное перерождение погребенного органического вещества возможно лишь тогда, когда смесь органического вещества и глинистых веществ попадает, в силу погружения, в области более высоких температур, в так называемую область катагенеза. Из этого следует, что нефть не образуется непрерывно из постоянно накапливающихся органических остатков — необходима смена геологической обстановки. Таким образом, образование углеводородов следует отнести на какие-то другие этапы, вообще говоря, отдаленные от этапов осадконакопления. Далее судьба органических веществ, в частности углеводородов, диктуется уже не химическими факторами. Промышленные нефтяные месторождения концентрируются не в глинах, а в более пористых породах, активность которых в отношении превращения едва ли является высокой. Однако в природе все осадочные породы, в том числе пески и карбонатные породы, часто содержат примесь и глинистых веществ, которые могли играть роль в превращении нефти, попавшей в пористые породы этого типа. Поэтому превращение нефти может протекать и во вторичных коллекторах, если к этому имеются соответствующие условия. В настоящее время все подобные вопросы далеки от разрешения главным образом потому, что нам неизвестны способы миграции нефти и самое явление миграции не очевидно в некоторых случаях.

Если исходить из совершенно неправдоподобного допущения, что углеводороды нефти сразу, непосредственно возникают из погребенного органического вещества, минуя всевозможные промежуточные стадии, превращение нефти ограничивается переходом одних углеводородов в другие. Сюда же нужно включить не только изменение распределения и соотношения классов углеводородов, но и изменения молекулярного веса, т. е. образование низкомолекулярных углеводородов из высокомолекулярных. Такое допущение находится в настолько полном противоречии с основными химическими законами, что о нем невозможно говорить даже в предположительной форме.

С химической точки зрения невозможно обойти различные промежуточные формы будущей нефти. Отсюда возникает представление о первичной нефти. Провести границу между углеводородной нефтью и неуглеводородным исходным веществом, даже в той форме, которая непосредственно предшествует стадии нефти, совершенно невозможно. Чтобы это сделать, необходимо с самого

начала задаться какими-то определенными критериями различия между нефтью и предшествующими ей углеводородными веществами. Такую границу провести, однако, нет возможности. Каждая нефть содержит то или иное, иногда даже измеряемое десятками процентов количество гетерогенных соединений, но от этого она не перестает быть нефтью. Технологические критерии здесь не действительны.

Вопрос, о том, где кончается вещество, способное дать углеводороды, является беспредметным. Часть органического вещества может, в силу своей химической структуры, дать настоящие углеводородные смеси, тогда как другая часть, химически менее активная, может одновременно присутствовать в данных условиях в неизменном состоянии. Можно, конечно, допустить, что жировой материал, содержащий готовую цепь углеродных атомов, способен сравнительно легко перейти в метановые углеводороды или вообще — в углеводороды. Но это только часть вещества будущей нефти, основная же масса его превращается, проходя последовательные этапы, в сложную смесь веществ высокого молекулярного веса, обладающих циклическим строением, а также содержащих некоторое количество гетероатомов. Потеря этих гетероатомов создает предпосылки для образования активных соединений, способных к последующей полимеризации и конденсации молекул. Поэтому начальная углеводородная смесь должна иметь сложный полициклический характер; в этой смеси наряду с полиметиленовыми циклами будут содержаться ароматические, а также их различные комбинации. Начальные стадии нефтеобразования, если подразумевать под этим термином собственно образование углеводородов, характеризуются совместным содержанием высокомолекулярных углеводородов и остатков гетерогенных соединений. Эти химические свойства объясняют высокий молекулярный и удельный вес первичной нефти и значительное содержание в ней смолистых веществ, не идентичных смолистым веществам, возникающим при вторичных процессах изменения нефти. Пока сложные молекулы еще сохраняют какую-то близость к структуре исходного материала, очевидно, не имеется достаточных оснований предполагать в таких нефтях высокое содержание легких углеводородов и газа.

Далее начинается постепенный процесс трансформации. С одной стороны, сложные молекулярные системы превращаются в более простые с отщеплением тех или иных радикалов, существование которых можно допустить в гетерогенных соединениях из унаследованных структур, но которые, в силу пространственных затруднений и снижения энергетического уровня, уже невозможны в упрощенных структурах углеводородов. С другой стороны, часть ароматических систем, отщепившая от себя метановые и нафтеновые радикалы, в силу дефицита водорода в системе, уплотняется с образованием высокомолекулярных полициклических, все больше графитизирующихся молекул. Реально это выражается

в образовании незначительных количеств бензина, преимущественно изометанового характера. На этом этапе маловероятно также образование или выделение простейших форм циклических соединений. Удельно-тяжелые нефти, богатые смолистыми веществами, не содержат циклопентана, циклогексана или бензола, зато всегда присутствуют их гомологи. Эти простейшие углеводороды приобретают значение только на дальнейших этапах превращения, скорее всего в результате диспропорционирования радикалов, что ведет, в свою очередь, к образованию совершенно новых структур, уже вовсе не сохраняющих унаследованных признаков строения. Так, например, экспериментально показано, что толуол образует практически эквимолекулярную смесь бензола и ксилола, а ксилол — толуола (и следовательно, бензола) и триметилбензола, циклогексилбензол образует дициклогексилбензол и бензол, причем одновременно отщепляется циклогексан, частично превращающийся в метилциклопентан и т. п. Все подобные процессы всегда идут в сторону образования таких соединений, которые обладают наименьшим запасом энергии, что и выражается рядом закономерностей, о которых уже упоминалось при изложении материала о классах углеводородов.

Прогрессирующее превращение нефти приводит в конце концов к тому, что образуются углеводороды, уже ничем не напоминающие исходные структуры органического вещества на последних этапах его превращения. Поэтому следует с большой осторожностью принимать те гипотезы, которые распространяют на нефть свойства исходного материала, будь то лигнин, жиры или еще какие-нибудь компоненты живого вещества. Высокая устойчивость углеводородов и небольшая устойчивость почти всех гетерогенных соединений оставляет возможным только один путь: от гетерогенных соединений к углеводородам.

При таких условиях исходный материал нефти не играет существенной роли с химической точки зрения. Он мог бы оказать известное влияние только в отношении компонентов, устойчивых именно потому, что они содержат группировку атомов, близких к таковой у углеводородов, например в случае жиров и восков. Можно представить себе также частично унаследованные группировки, часто переживающие громадный отрезок в истории нефти (порфирины). Влияние исходного материала существенно не столько с химической точки зрения, сколько с точки зрения запасов исходного материала и условий его потенциального превращения, т. е. с энергетической точки зрения.

В основном имеются два главных направления изменения глубоко превращенного сапропелевого вещества: 1) потеря гетероатомов с образованием углеводородов и 2) превращение самих углеводородов. Оба направления, очевидно, должны иметь последовательный характер, однако в учете сложности исходных веществ и разнообразия типов органических соединений, составляющих это вещество, невозможно представить себе, что скорости их пре-

вращения в углеводороды должны быть одинаковы. Поэтому часть молекул одного типа успевают превратиться в углеводороды, другая, более устойчивая, только начинает свои превращения. Короче говоря, оба направления изменения могут иметь конкурирующий характер. Это должно приводить к тому, что в образовавшейся нефти на ранних этапах превращения могут присутствовать в растворенном состоянии гетерогенные вещества, потерявшие значительную часть гетероатомов, но еще не дошедших до стадии углеводородов. Это могут быть различные структуры порфиринового типа, некоторые классы сернистых соединений, а также кислородные соединения с эфирносвязанным кислородом. Именно такие соединения и содержатся в смолистых компонентах нефтей, если эти компоненты не возникли в результате поверхностного окисления.

Если нефти испытывают в природных условиях превращение в сторону разукрупнения молекул и образования метановых углеводородов, следовало бы ожидать, что древние в геологическом отношении нефти, имевшие возможность следовать указанному превращению, должны иметь преимущественно метановый характер. Подсчеты В. А. Успенского и О. А. Радченко действительно подтверждают это (табл. 70).

Таблица 70

Свойства нефтей из месторождений различных геологических периодов

Возраст	Уд. вес	Выход, %		
		Парафин	Бензин	Керосин
Кайнозой	0,888	1,9	19	17
Мезозой	0,872	3,1	21	12
Палеозой	0,848	4,1	26	15

Приведенные здесь данные уточнены и соответствуют средне-взвешенным величинам на основе большого статистического материала. Указанные авторы объясняют эти данные со своей точки зрения и считают, что палеозойские нефти являются более близкими к первичному типу нефти, т. е. придерживаются тех объяснений, которые уже рассматривались в конце главы о происхождении нефти. Между тем с точки зрения термokatалитической гипотезы возрастание содержания легких углеводородов в бензине и частично в керосине, а также падение удельного веса и возрастание содержания парафина следует рассматривать как закономерный процесс разукрупнения молекул начальной нефти.

А. А. Карцев показал, что с увеличением глубины залегания нефти, т. е. с увеличением температуры пласта отношение полиметиленовых углеводородов к метановым падает, что автор ставит в связь с превращением нефти. В табл. 71 приводится этот материал.

Таблица 71

Соотношение между полиметиленовыми и метановыми углеводородами в дистиллятах нефтей до 550°

Возраст	Глубина, м				
	До 500	500—1000	1000—1500	1500—2000	2000 и выше
Кайнозой	Более 30	5	2	1	0,5
Мезозой	5	2	1	0,3	0,15
Палеозой	1	1	0,8	0,5	—

Автор показал также, что с увеличением глубины нефтяного пласта в легкокипящих фракциях нефтей возрастает содержание ароматических углеводородов, причем это явление наблюдается для нефтей всех геологических возрастов.

На рис. 19 условно показаны последовательные этапы превращения исходного вещества. По оси абсцисс отложены проценты, а по оси ординат условные этапы превращения. Вверху диаграммы располагаются те гетерогенные соединения, которые собственно и являются источником нефти (№ 1). По мере потери гетероатомов образуются различные смолистые вещества, еще содержащие главным образом неуглеводородные соединения (№ 2). Эти смолистые соединения постепенно превращаются в углеводороды, что, однако, сопровождается образованием отходов процесса, содержащих относительно устойчивые вещества, переживающие значительные превращения нефти. В конце концов эти вещества образуют смесь с различными продуктами уплотнения и диспропорционирования водорода вторичного характера. Хотя эти вторичные продукты теоретически не должны содержать кислород и серу, тем не менее эти элементы присутствуют во вторичных смолах (№ 9), так как отделение их от первичных смолистых веществ невозможно. Высокий молекулярный вес первых продуктов превращения приводит к возникновению сперва сложных гибридных ароматических углеводородов, постепенно выделяющих гомологи бензола (№ 3 и 4). Падение содержания высших ароматических углеводородов в результате метапизации нефти уже указывалось в главе об ароматических углеводородах. Разрушение гибридных нафтеново-ароматических углеводородов приводит

также к возникновению сперва сложных полинафтоновых углеводородов (№ 5), а затем и более простых форм их (№ 6). Далее начинается процесс образования метановых углеводородов.

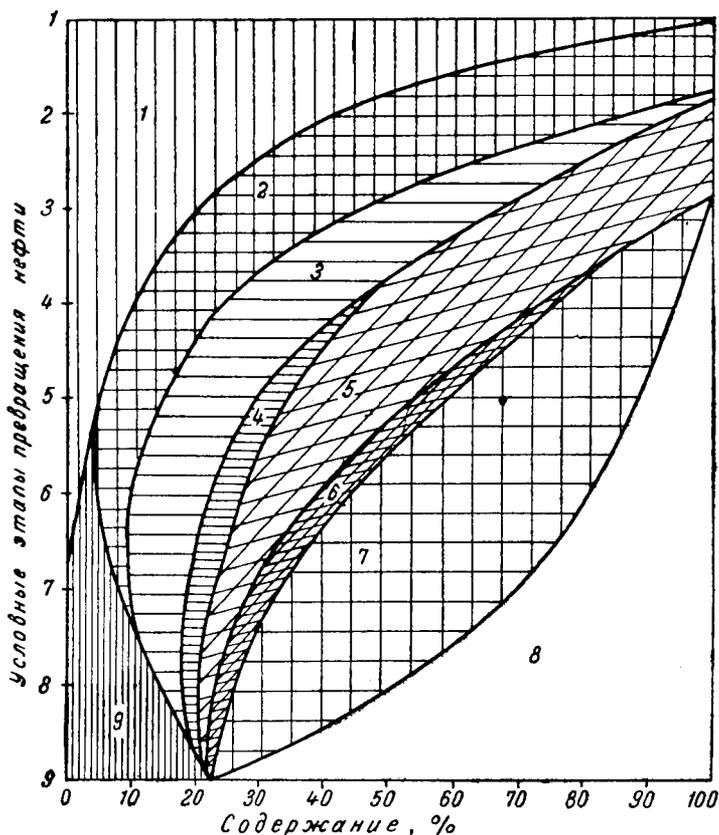


Рис. 19. Изменение группового состава нефти в зависимости от степени превращения.

1 — гетерогенные соединения исходного вещества нефти; 2 — первичные смолистые вещества; 3 — высшие ароматические гибридные углеводороды; 4 — низшие ароматические углеводороды; 5 — высшие полиметиленовые углеводороды; 6 — низшие полиметиленовые углеводороды; 7 — метановые углеводороды; 8 — природный газ; 9 — вторичные смолистые вещества.

Сперва их источником являются радикалы сложных циклических молекул, а затем разрушение полиметиленовых циклов. Поэтому глубоко превращенные нефти содержат уже сравнительно мало высших полиметиленовых углеводородов. Количество метановых углеводородов растет по мере превращения нефти, и лишь в самом конце этого процесса метановые углеводороды превращаются в газы (№ 7 и 8). Так как газы в основном состоят из метановых углеводородов низкого молекулярного веса, можно сказать, что

содержание метановых углеводородов все время растет, так же как и содержание вторичных полициклических веществ. Конечный этап превращения последних приводит к образованию графита. Таким образом, в самой общей форме превращение нефти состоит в том, что весь водород уходит в газы, а углерод в графит.

На втором этапе превращения вещество содержит много первичных смолистых веществ и столько же возникших гибридных углеводородов. Третьему этапу приблизительно отвечают некоторые глубинные смолистые нефти, в которых содержится уже около 20% смол, 25% гибридных углеводородов, около 20% высших ароматических и около 30% полиметиленовых полициклических углеводородов. Настоящие нафтеновые нефти возникают на четвертом этапе. Здесь же появляется газ, сопутствующий нефти и обязанный своим происхождением отщеплению радикалов и частичному разрушению полиметиленовых циклов. Дальнейшие этапы соответствуют нафтеново-метановым и метаново-нафтеновым нефтям (этапы 5 и 6). Дальнейшие превращения происходят преимущественно по второму направлению, т. е. по линии изменения самих углеводородов.

Изменения метановых углеводородов состоят, с одной стороны, в разукрупнении молекул, но частично возможна дегидроциклизация их в ароматические. Например, термокаталитическое превращение парафина и церезина дает широкую гамму ароматических углеводородов, содержащихся во всех фракциях в количествах, возрастающих вместе с температурой кипения. Формально ароматические углеводороды образуются, так сказать, вместо углерода, который должен был бы выделиться за счет большого расхода водорода на образование низших метановых углеводородов. Конечным продуктом превращения метановых углеводородов является метан, а так как метановые углеводороды, с свою очередь, могут возникать из других классов углеводородов, то можно сказать, что метан есть вообще конечный продукт превращений, за исключением ароматических углеводородов, подвергающихся прогрессирующей полициклизации, конечным результатом которой может быть графит, широко представленный в осадочных породах древних возрастов.

Иными словами, общая тенденция превращения всех углеводородов нефти состоит в перераспределении водорода и углерода. В конце концов весь водород оказывается в метане, а углерод — в графите.

Гибридные углеводороды, т. е. смешанные нафтеново-ароматические, содержат неуничтожаемое ароматическое кольцо и малоустойчивое полиметиленовое, поэтому изменение молекулы гибридных углеводородов, в первую очередь, касается полиметиленового кольца. Оно может или отщепляться, если связь осуществлялась через один атом углерода, или распадаться, если связь с ароматическим кольцом осуществляется через два общих угле-

родных атома. В последнем случае должны образовываться замещенные гомологи ароматических углеводородов, содержащих остатки полиметиленового кольца в виде радикалов. Эти радикалы едва ли могут быть длиннее $C_4 - C_6$, так как более длинные или расщепляются в свою очередь, или просто отщепляются. В главах об полиметиленовых и ароматических углеводородах уже было показано, что спектроскопические наблюдения вполне подтверждают эти предположения. Длинные замещающие цепи незаконны с энергетической точки зрения. Образование простейших полиметиленовых циклов сопровождается их изомеризацией в пятичленные. Многие метановые нефти показывают относительное преобладание пятичленных полиметиленов над шестичленными, хотя невозможно утверждать, что это только результат изомеризации (см. при полиметиленовых углеводородах). Исследования показывают, что в условиях термочувствительного катализа полиметиленовые углеводороды испытывают различные превращения, т. е. перемещение радикалов в метаположение, вынос внутренней цепи цикла наружу в виде радикала и т. п.

Ароматические углеводороды при всех обстоятельствах, за исключением очень высоких температур, не способны к распаду, зато в них ясно выражена способность к конденсации в полициклические соединения более высокого класса. Типичными реакциями превращения ароматических углеводородов является диспропорционирование радикалов и отщепление их в том случае, когда их длина не соответствует прочности связи с ядром. Обычно радикалы длиннее амила уже не удерживаются ядром и отщепляются в виде олефинов, которые превращаются затем в метановые углеводороды вследствие диспропорционирования водорода. Можно думать, что чем выше число циклов в ароматическом углеводороде, тем менее прочна связь с радикалами. Поэтому высшие ароматические углеводороды нефти, как правило, не содержат длинных цепей в виде радикалов и во всех случаях предпочтительнее распределение метановых углеводородов в виде нескольких коротких цепей.

Диспропорционирование радикалов, с одной стороны, ведет к образованию низших гомологов, с другой — высших. Кроме того, возможно комбинирование циклов в бициклическую систему. Так, например, амилнафталин образует при термокатализе не только нафталин, но также динифтил, хотя для гомологов бензола подобная реакция не наблюдалась. Обе реакции конденсации и образования высших гомологов (многозамещенных), вообще говоря, должны увеличить в какой-то степени баланс высших ароматических углеводородов в нефти. Дело в этом случае сводится к перерождению ароматических углеводородов в такие формы, которые могут и отсутствовать в исходном веществе нефти, а потому едва ли можно рассматривать все высшие ароматические углеводороды, как сохранившие унаследованную структуру.

Глава XIV

ГЛАВНЫЕ НЕФТЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СССР И ЗА РУБЕЖОМ

С точки зрения химического состава все нефти можно рассматривать как органический материал, непрерывно в течение всей своей истории находящийся в связи с геологическими и физико-химическими условиями внешней среды. Это равносильно представлению, что свойства нефти зависят в основном не от различий в составе исходного материала, а от тех условий, в которых протекало превращение нефти. Такое общее положение не отрицает, впрочем, что некоторые, главным образом количественные различия в составе нефти, могли зависеть от некоторых различий и в составе исходного материала. Так как все нефти содержат одни и те же углеводороды и гетерогенные соединения, эти различия сказываются только на преобладании в одних нефтях тех классов соединений, которые не играют существенной роли в других нефтях.

Трудно представить себе, что на какой-то площади, в тождественных условиях захоронения органического исходного материала и в пределах одного и того же геологического возраста и глубины залегания могли возникать нефти совершенно различного типа. В этом смысле можно говорить о типах нефтей, находящихся в определенных районах (ареалах). С другой стороны, возможно, что благодаря тождеству условий превращения исходного материала нефти в совершенно различных районах могут существовать чрезвычайно близкие по свойствам нефти. Совершенно иначе вырисовывается химический состав нефти в тех случаях, когда на одной и той же географической площади, но в пределах различных по возрасту отложений протекают изменения нефти: в этих случаях, очевидно, нефти могут иметь различный характер. Обычна, например, картина, когда по мере увеличения глубины залегания нефти падает удельный вес, повышается содержание метановых углеводородов и т. п. Все это ясно говорит о том, что свойства нефти в основном зарождаются не в организмах, а в условиях протекания процессов нефтеобразования.

В свете этих соображений можно говорить о бакинском типе нефти или о грозненском и т. д. Хотя подобная классификация

лишена научного значения, тем не менее она удобна в тех случаях, когда не требуется более точная характеристика.

В СССР, занимающем второе место в мире по добыче нефти и первое по разведанным запасам, встречаются нефти самых различных типов.

Бакинский район. В этом районе имеется много крупных нефтяных месторождений третичного возраста. Сюда относятся Сураханы, Балаханы, Биби-Эйбат, Бинагады, Кала, Лок-Батан, Нефтяные Камни и др. Все эти нефти относятся к нафтеновому типу, содержат мало парафина и средние количества бензина, много керосиновых фракций, около 8—15% акцизных смол и очень мало серы. Исключение составляет кара-чухурская нефть, в которой при сохранении нафтенового типа содержится много парафина (7—10%).

Грозненский район. Нефти этого района также относятся к третичной системе, однако многие из них существенно отличаются от бакинских нефтей и входят в категорию метаново-нафтеновых нефтей. Нефть из так называемых старых промыслов, теперь уже не имеющая большого промышленного значения, была довольно близка к бакинским, особенно к биби-эйбатским нефтям. Нефти новых промыслов (Веной, Озек-Суат, Малгобек и др.) отличаются высоким содержанием бензиновых фракций, богатых метановыми углеводородами. Кроме того, грозненские нефти содержат много парафина (в некоторых нефтях до 20%). В большинстве случаев грозненские нефти содержат меньше керосиновых фракций, чем бакинские, зато в них больше лигроиновых. Интересно довольно высокое содержание простейших ароматических углеводородов в бензиновых фракциях; оно гораздо выше, чем в бензинах бакинского района.

Кубано-Черноморский район. Месторождения Майкопа, Апшеронской, Хадыженской станиц и другие дают нефть, близкую по свойствам к грозненской.

Керченский район. Район не имеет большого промышленного значения, но интересен тем, что нефти этого района значительно разнятся от нефтей грозненских и кубано-черноморских.

Ухто-Печорский район. Район расположен на Северном Урале. Здесь нефть добывается в Яреге, Чибью, Седьоле и других месторождениях девонского возраста. Нефти смолистые, содержат свыше 1% серы и мало парафина (до 1,5%). Содержание акцизных смол достигает 50%. Известны находки церезина.

Район Второго Баку. Район занимает громадную площадь в пределах Татарии, Башкирии и др. Нефти относятся к девонскому и каменноугольному возрасту. Район в настоящее время дает свыше 70% общесоюзной добычи. Известно множество месторождений в Ишимбаеве, Туймазах, Ромашкино, Бугуруслане, Сызрани и др. Характерным является высокое содержание серы (до 5%, но в северных месторождениях до 2%). Нефти богаты бензиновыми фракциями, парафином (до 5%) и смолистыми веще-

ствами. Чусовское месторождение давало незначительное количество нефти, совершенно исключительно богатой ароматическими углеводородами (до 50—60%).

Эмбенский район. Район также охватывает большую площадь. Нефти относятся к пермскому, триасовому, юрскому возрасту. Нефти содержат в большинстве случаев мало парафина и серы, мало смолистых веществ. Многие нефти этого района являются прекрасным сырьем для выработки смазочных масел. Тип нефти—нафтенный, однако отнесение нефтей к различным геологическим возрастам затрудняет общую характеристику нефтей. Главные месторождения: Доссор (юра), Макат (юра и пермтриас), Косчагыл (юра и мел), Искине (мел), Сагыз (юра), Шубар-Кудук (пермтриас) и др.

Туркменский район. Известно крупное месторождение в Небит-Даге (третичного возраста) и Челекене. Нефти близки по свойствам бакинским, содержат мало серы, мало парафина и довольно много смол. Челекенская нефть на острове Челекен знаменита содержанием озокерита, из которого добывается церезин.

Ферганский район. Этот район с месторождениями в Чимионе, Шор-Су, Сель-Рохо третичного возраста характеризуется высокой смолистостью нефти, содержанием парафина до 5% и серы до 1%. Нефти содержат до 15% бензиновых фракций. По групповому составу нефти нафтенного и нафтенно-метанового типа. Содержание ароматических углеводородов довольно высокое.

Сахалинский район. Район с месторождениями в Охе, Эхаби, Катангли третичного возраста характеризуется нафтеновыми нефтями. По свойствам эти нефти довольно близки бакинским. Парафина содержат мало, серы также мало.

Кроме указанных районов в СССР известны промышленные месторождения в Западной Украине (третичного возраста, близкие к нефтям Грозного), а также мелкие месторождения в Грузии (Мирзааны, Норио и другие). Найдены, но еще мало разведаны нефти в Ромнах на Украине, в Ельске в Белоруссии, в Сибири (Нордвик, Оленек, Березов и др.).

Число зарубежных месторождений нефти очень велико, и здесь приводятся только главнейшие, сыгравшие большую роль в развитии нефтяной промышленности.

Европа. Нефтяные месторождения давно уже известны в Польше, Румынии, Австрии, Италии. Эти месторождения не велики по масштабу и относятся к отложениям третичного возраста. Нефти отличаются высоким содержанием легких фракций и парафина и низким содержанием серы. В общем они похожи на нефти Грозного и Кубано-Черноморской области.

Африка. Нефть в незначительных количествах известна в Египте, где она найдена в третичных и более древних отложениях, в Алжире и недавно найдена в Сахаре. Добыча нефти в этих месторождениях составляет около 1—2% от всей зарубежной продукции с большими перспективами на крупную добычу (Сахара).

Азия. Наибольшее значение имеют месторождения в юго-западной части: в Иране, Ираке, Кувейте и др. Нефть из прикаспийских и северных провинций по свойствам близка бакинской, в Южном Иране найдены значительные месторождения третичного возраста.

Нефть найдена также в Китае, где теперь развивается собственная нефтеперерабатывающая промышленность. В Китае нефть приурочена к отложениям от юры до перми.

В Индонезии давно разрабатываются третичные нефти на Яве, Суматре и Борнео. В последнем месторождении впервые была встречена сильно ароматическая нефть.

В Японии есть несколько незначительных месторождений, имеющих в лучшем случае местное значение. Нефти третичного возраста, смолистые и малопарафиновые. Найдена нефть и в Бирме.

Америка. Нефть найдена почти во всех штатах Северной Америки, а в Южной Америке в Венесуэле, Колумбии, Мексике, Аргентине и в Перу. Разнообразная геологическая обстановка создала в Америке, особенно в США, большое разнообразие нефтей всех классов, поэтому удобнее рассматривать нефти США по отдельным штатам, группируя их по преобладающему типу добываемых нефтей. Разведанность нефтяных месторождений в США очень велика, и сейчас уже трудно рассчитывать на открытие крупных месторождений в пределах США, чем и объясняется экспансия США в другие нефтеносные страны. США и Мексика вместе дают свыше 60% всей зарубежной добычи.

Северо-восточные штаты, а именно Пенсильвания, Виргиния и Кентукки, а также пограничные районы Канады были когда-то ведущими, а теперь почти потеряли свое значение. Нефти всего этого района относятся к числу легких метановых парафинистых нефтей. На изучении этих нефтей (и бакинской) зародились основные представления о химическом составе нефти вообще. Все нефти этого района приурочены к древнейшим геологическим отложениям ордовика, силура и девона (штат Мичиган).

Центральные штаты США, а именно Оклахома и Канзас дают нефть из отложений карбона, частично юры. Здесь встречаются различные нефти от метановых до нафтенново-метановых.

Еще южнее, в Техасе и Луизиане, нефти моложе в геологическом отношении. В большинстве случаев нефти содержат много смолистых веществ и серы, напоминая многие нефти Мексики.

В Калифорнии нефть в богатых месторождениях, относящихся к третичному возрасту, относится к типу смолистых тяжелых нефтей нафтенового типа. Нефти некоторых месторождений содержат относительно много азота и серы.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреев П. Ф., Богомолов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А. Превращения нефти в природе. Гостоптехиздат, 1958.
- Брукс Б., Бурд С., Курц С., Шмерлинг Л. Химия углеводородов нефти, т. 1. Гостоптехиздат, 1958.
- Ван-Несс К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ. ИЛ, 1954.
- Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Гостоптехиздат, 1960.
- Геохимический симпозиум при 5 Всемирном нефтяном конгрессе. Гостоптехиздат, 1960.
- Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Гостоптехиздат, 1948.
- Наметкин С. С. Химия нефти. Изд. АН СССР, 1955.
- Нефти восточных районов СССР. Под ред. Павловой С. Н. Гостоптехиздат, 1958.
- Понов С. Н. Химия нефти и газа. Изд. Львовского гос. ун-та, 1960.
- Проблема миграции нефти и формирование нефтяных и газовых месторождений. Изд. АН УССР, 1959.
- Проблема происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей. Тр. Всесоюзного совещания. Изд. АН СССР, 1960.
- Происхождение нефти. Под ред. Мирчинка М. Ф. Гостоптехиздат, 1955.
- Россини Ф., Мейр Б., Стрейф А. Углеводороды нефти. Гостоптехиздат, 1957.
- Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. Гостоптехиздат, 1959.
- Советские нефти. Под ред. Великовского А. С. ГОНТИ НКПТ, 1938.
- Советские нефти. Под ред. Великовского А. С. Гостоптехиздат, 1947.
- Соколов В. А. Очерки генезиса нефти. Гостоптехиздат, 1948.
- Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. Изд. АН СССР, 1958.
- Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. Изд. АН СССР, 1958.
- Труды Института нефти, т. 1, вып. 2, 1950; т. 6, 1955.
- Фаркаш А. Физическая химия углеводородов. Гостоптехиздат, 1957.
- Химический состав нефтей и нефтепродуктов. ОНТИ НКПТ, 1935.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Г л а в а I. Нефть как природный объект	5
§ 1. Понятие о нефти и нефтяных месторождениях	—
§ 2. Возраст нефти	7
§ 3. Температура и давление газов в нефтяных месторождениях	8
Г л а в а II. Физические свойства нефти	11
§ 4. Удельный вес	—
§ 5. Молекулярный вес	14
§ 6. Оптические свойства	16
Г л а в а III. Химический состав нефти	21
§ 7. Элементарный состав	—
§ 8. Групповой состав	22
Г л а в а IV. Метановые углеводороды	32
§ 9. Общее содержание	—
§ 10. Физические свойства метановых углеводородов	34
§ 11. Химические свойства метановых углеводородов	38
§ 12. Распределение изомеров метановых углеводородов в нефти	43
§ 13. Парафин	50
§ 14. Церезин	57
§ 15. Происхождение метановых углеводородов	63
§ 16. Природный газ	71
Г л а в а V. Полиметиленовые углеводороды	80
§ 17. Общее содержание в нефти	—
§ 18. Физические свойства полиметиленовых углеводородов	85
§ 19. Химические свойства полиметиленовых углеводородов	86
§ 20. Распределение изомеров полиметиленовых углеводородов	90
§ 21. Высшие полиметиленовые углеводороды в нефти	93
§ 22. Происхождение полиметиленовых углеводородов	97
Г л а в а VI. Ароматические углеводороды	101
§ 23. Общее содержание в нефти	—
§ 24. Физические свойства ароматических углеводородов	105
§ 25. Химические свойства ароматических углеводородов	109
§ 26. Распределение изомеров ароматических углеводородов	112
§ 27. Высшие ароматические углеводороды в нефти	117
§ 28. Происхождение ароматических углеводородов нефти	124

	Стр.
Г л а в а VII. Кислородные соединения	129
§ 29. Общее содержание	—
§§ 30. Нафтеновые и другие кислоты	130
§§ 31. Происхождение нафтеновых кислот	141
Г л а в а VIII. Смолистые вещества	143
§ 32. Общее содержание	—
§§ 33. Нейтральные смолы	146
§§ 34. Асфальтены	149
§§ 35. Асфальты	153
§§ 36. Происхождение смолистых веществ	155
Г л а в а IX. Азотистые соединения	162
§ 37. Содержание в нефтях	—
§§ 38. Типы азотистых соединений	163
§ 39. Происхождение азотистых соединений	166
Г л а в а X. Сернистые соединения	168
§ 40. Общее содержание серы в нефти	—
§§ 41. Типы сернистых соединений в нефти	171
§ 42. Происхождение сернистых соединений	178
Г л а в а XI. Минеральные компоненты нефти	182
Г л а в а XII. Происхождение нефти	185
Г л а в а XIII. Превращение нефти в природе	207
Г л а в а XIV. Главные нефтяные месторождения СССР и за рубежом	218
Литература	222