

УДК 547.301 : 541/545

УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

П. И. Санин

В обзоре рассматривается современное состояние исследований углеводородов нефти. Даны результаты исследований индивидуального углеводородного состава различных фракций нефти, а также отдельных типов углеводородов нефти; в некоторых случаях рассмотрены возможные пути образования углеводородов. Обсуждены общие закономерности распределения углеводородов в нефти и намечены некоторые направления дальнейшего изучения углеводородов нефти.

Библиография — 85 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1361
II. Изучение нефтей новых месторождений	1366
III. Исследование индивидуального состава углеводородов нефти	1367
IV. Исследование отдельных типов углеводородов	1376
V. Определение общего строения отдельных групп углеводородов	1385
VI. Некоторые закономерности углеводородного состава нефти	1387

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования углеводородов (и других компонентов) нефти имеют исключительно большое научное значение, так как расширяют наши знания о природе и происхождении одного из наиболее распространенных горючих ископаемых. Вместе с тем результаты этих исследований приобретают все большее практическое значение.

Основным сырьем для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности являются углеводороды, выделяемые из нефтяных потоков, жидкие и газообразные углеводороды, образующиеся при различных термических и каталитических процессах переработки нефти, а также углеводороды природных газов. Поэтому исследование химического состава — определение природы, строения углеводородов и других компонентов нефти, изучение продуктов переработки нефти, изучение природных газов, разработка новых методов разделения и исследования сложных смесей углеводородов является одним из важнейших направлений нефтехимии. Изучение углеводородного состава нефти имеет первостепенное значение и для разработки новых методов получения основных продуктов нефтяной промышленности — топлив и смазочных масел, свойства которых определяются прежде всего их химическим составом.

Исследование углеводородов нефти имеет относительно большую историю и в нашей стране всегда рассматривалось как одно из интереснейших в научном и практическом отношениях направлений в химической науке. Достаточно указать, что исследования углеводородов нефти связаны с именами Ф. Ф. Бельштейна и А. А. Курбатова, Д. И. Менделеева, А. А. Марковникова и В. Оглоблина, М. И. Коновалова, Н. Д. Зелинского, С. С. Наметкина, Б. А. Казанского и др.

Существенный вклад в наши знания об углеводородах нефти внесли работы зарубежных исследователей. Здесь необходимо отметить систе-

матические исследования состава нефти по программе 6-го проекта Американского нефтяного института, проводившиеся с 1928 г. под руководством Вошборна, с 1935 г. — Россини, а в настоящее время — Мэйра; исследования, выполненные Уотерманом и Флюгтером с сотрудниками (1928—1940 гг.), Ван Несом и Ван Вестеном (1950—1959 гг.) и др.

Современный (с 1960 г.) период исследований углеводородов нефти характеризуется применением различных физико-химических методов. Совершенствуются методы выделения и разделения углеводородов: различные варианты адсорбционной хроматографии, термодиффузионный метод разделения, методы, основанные на образовании соединений включения — клатратный метод (применение карбамида и тиокарбамида) и др. Чрезвычайно широкое применение для характеристики и идентификации углеводородов находит газожидкостная хроматография, спектральные методы, включая спектры поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, масс-спектрометрия, ядерный магнитный резонанс.

Здесь необходимо отметить, что прогресс в области изучения углеводородов нефти в значительной мере определяется разработкой и применением новых методов исследования. Применение нового, эффективного метода обычно приводит к углублению наших знаний об углеводородах нефти. Яркий пример — применение хроматографических методов в исследовании углеводородов нефти.

Так как настоящий номер журнала посвящен столетию со дня рождения выдающегося ученого Сергея Семеновича Наметкина, в обзоре в отдельном разделе описаны основные результаты исследований С. С. Наметкина с учениками и сотрудниками в области углеводородов нефти.

Вклад С. С. Наметкина в познание углеводородов нефти

Еще в начале своей научной деятельности, будучи студентом Московского университета, Сергей Семенович Наметкин пишет дипломную работу «Углеводороды кавказской нефти, их свойства и химические реакции» (1902 г.)*. В этой работе молодой исследователь, перед тем как вступить в избранную им область науки, обобщает результаты предшествующих исследований углеводородов кавказской нефти.

Уже первые исследования кавказской нефти, проводившиеся в то время, когда переработка нефти заключалась в получении лишь осветительного керосина и топливного мазута, дали общие представления о химической природе нефти. Было установлено, что в состав нефти входят углеводороды трех различных рядов: ароматические углеводороды, углеводороды ряда метана или парафины и другие углеводороды предельного характера, названные Марковниковым нафтенами. Сергей Семенович Наметкин с присущей ему уже в то время тщательностью и научной объективностью в решении научных вопросов, подводит итог проведенным исследованиям углеводородов нефти и намечает вопросы, которые подлежат дальнейшей разработке. Классические работы первых исследователей кавказской нефти оказали сильное и благотворное влияние на будущую деятельность ученого.

В 1907 г. Сергей Семенович Наметкин начинает свои, примыкавшие к известным работам Коновалова, исследования реакции взаимодействия разбавленной азотной кислоты с углеводородами. Эти эксперименты, поставленные вначале с целью изучения углеводородов кавказской нефти, привели его к новым взглядам на механизм реакции нитро-

* Труды С. С. Наметкина, которые цитируются в настоящем разделе статьи, опубликованы в специальных сборниках¹.

вания. Схема нитрующего и окисляющего действия азотной кислоты на углеводороды предельного характера, предположенная и экспериментально обоснованная Сергеем Семеновичем Наметкиным, несомненно, является одним из крупных обобщений органической химии. Основные результаты этих исследований изложены им в магистерской диссертации (1911 г.). Реакция нитрования впоследствии была использована Наметкиным и для исследования углеводородов нефти — парафина и церезина.

Круг интересов Наметкина в области химии нефти был чрезвычайно широк и во второй половине его деятельности охватывал наиболее важные направления химии нефти, среди которых исключительное место занимали исследования химического состава нефти. Эти исследования можно условно объединить в следующие группы: методические вопросы; исследования нефтей, нефтяных фракций, а также природных газов; исследования некоторых типов углеводородов; синтез и исследование модельных углеводородов нефти.

Под руководством Наметкина в 1931—1933 гг. впервые в Советском Союзе в широком масштабе было проведено исследование природных газов ряда месторождений различных районов страны (Бакинского, Дагестанского, Грозненского, Мелитопольского, Таманского, Чусовского) (совместно с Забродиной, Карканас, Курсановым, Соколовым и Успенским). Это систематическое исследование представляло интерес в методическом отношении и вместе с тем дало ценные, имеющие практическое значение сведения о составе природных газов. Кроме основного компонента газа — метана, определялись этан, пропан, бутан, высшие углеводороды, а также углекислый газ.

Серия работ Наметкина была посвящена исследованию нефтей новых и малоизученных месторождений Советского Союза (1928—1930 г.): сахалинских нефтей (месторождение Оха, Нутово, Катангли, Эхаби, Чакры и Лянгри (совместно с Пуцилло, Шахназаровой, Абакумовской, Нифонтовой), камчатской нефти (богачевское месторождение) и уральской (пермской) нефти (Чусовские городки). Следует отметить, что изучение нефти Чусовских городков было первым исследованием нефтей Второго Баку. Исследованная нефть отличалась высоким содержанием сернистых соединений (содержание серы составляло около 5,5%) и в этом отношении резко отличалась от известных кавказских нефтей.

Исключительный рост добычи нефти в месторождениях Второго Баку поставил перед исследователями новую проблему — изыскание наиболее совершенных методов переработки сернистых нефтей. Наметкин неоднократно указывал, что эта важнейшая проблема может быть решена лишь на основе всестороннего изучения химического состава сернистых нефтей и присутствующих в них сернистых соединений. Природа сернистых соединений нефтей Второго Баку была почти не изучена.

Наметкин с сотрудниками дал общую характеристику первой нефти Второго Баку. В дальнейшем были предприняты исследования сернистых соединений, содержащихся в дистиллатах некоторых сернистых нефтей. Уже в первой работе на примере керосинового дистиллата уральской нефти (месторождение Чусовские городки) было показано, что значительную часть сернистых соединений нефти составляют тиофаны. Такой вывод был получен косвенным путем — по результатам окисления сернистых соединений азотной кислотой. Последующие работы подтвердили этот вывод. Так, из легких погонов Ишимбаевской нефти были выделены (через соответствующие меркураты) гексил-,

гептил- и октилтиофаны; кроме того, были выделены алифатический сульфид — дипропилсульфид и меркаптаны — вторичный бутилмеркаптан и *n*-амилмеркаптан (совместно с Сосниной) (1948 г.). Наметкин совместно с Пуцилло предпринял систематическое обследование предложенных методов группового анализа сернистых соединений (1943 г.). Проверка методов на богатом синтетическом материале из индивидуальных сернистых соединений дала возможность установить пределы применимости отдельных методов и наметить пути для разработки более совершенного метода анализа сложных смесей сернистых соединений.

Дальнейшее изучение природы сернистых соединений нефтей, разработка методов их выделения из нефтей, методов их анализа — все эти вопросы, намеченные в работах Наметкина, в настоящее время составляют содержание одной из актуальных проблем химии нефти.

Общие исследования нефтей привели Наметкина к необходимости более детального изучения химического состава бензиновых, керосиновых и масляных погонов нефти. Знание, хотя бы и приближенное, химического состава высших погонов нефти представляет большое значение для решения ряда важных научных и практических вопросов. Вместе с тем исследователи здесь встречаются и с наибольшими методическими трудностями, обусловленными крайней сложностью объектов изучения. В то время необходимо было уточнить существующие методы определения группового состава нефтяных погонов, а в ряде случаев разработать новые методы. Именно к этому периоду относятся методические исследования С. С. Наметкина.

Наметкин (совместно с Абакумовской; 1926—1929 г.) предложил новый метод определения непредельных соединений в нефтяных продуктах — метод кислородных чисел, основанный на реакции Прилежаева (взаимодействие гидроперекиси бензоила и непредельных углеводородов с образованием окисей углеводородов). Был разработан (совместно с Робинзон; 1928—1938 гг.) также метод количественного определения содержания непредельных и ароматических углеводородов в бензинах, который в свое время нашел широкое применение.

В работах Наметкина помимо изучения нефтей и группового химического состава различных погонов нефти обозначаются два других направления. Первое направление — выделение углеводородов из нефтяных фракций и их идентификации, второе — синтез и изучение свойств «модельных» углеводородов, по своему строению и молекулярному весу соответствующих углеводородам нефти. Оба эти направления в последние годы получили широкое развитие и являются основными в изучении строения углеводородов нефти.

В качестве примера работ первого направления можно привести исследования Наметкина (совместно с Покровской и Степанцевой; 1949—1950 гг.) углеводородов ряда нафталина. Был использован пикратный метод; соответствующие фракции нефтей обрабатывали раствором пикриновой кислоты, а образующиеся пикраты алкилнафталинов выделяли после перекристаллизации в чистом виде и идентифицировали; в некоторых случаях пикраты разлагали (перегонка с водяным паром), и выделенные алкилнафталины также идентифицировали. Таким путем было установлено присутствие в средних фракциях легкой сураханской масляной нефти (погон 190—252°) нафталина, β -метилнафталина и 1,6-диметилнафталина; в Майкопской нефти (185—265° и 105—135° при 2 мм рт. ст.) — нафталина, монометилнафталинов, 1,6- и 1,7-диметилнафталинов, триметилнафталинов и других высших гомологов нафталина. В средних фракциях указанных нефтей алкилнафтали-

ны составляют 15—20% от всех ароматических углеводородов. Вместе с тем, как было показано, в средних фракциях эмбенских нефтей (досорской и макатской) нафталин и его гомологи практически отсутствуют. Эти различия в содержании гомологов нафталина, по-видимому, находятся в соответствии с общим химическим составом нефтей и, возможно, обусловлены их возрастом — месторождение майкопской нефти относится к третичным отложениям, эмбенских нефтей — к юрским отложениям.

К этому же направлению работ Наметкина следует отнести исследования высокомолекулярных углеводородов, составляющих парафин и церезин (совместно с Нифонтовой; 1936 г.). Эти исследования являются прекрасным приложением реакции нитрования насыщенных углеводородов разбавленной азотной кислотой, всесторонне изученной Наметкиным в его предшествующих работах. Предполагалось, что именно таким путем удастся подойти к решению вопроса о строении трудно поддающихся химическому исследованию углеводородов парафина и церезина. Нитрование при соответствующих условиях могло приводить к образованию вторичных и третичных нитросоединений и, следовательно, экспериментально решался вопрос, содержат ли исследованные углеводороды третичные атомы водорода.

Было установлено, что при нитровании углеводородов нефтяного парафина помимо вторичных нитросоединений образуются также третичные нитросоединения; углеводороды нефтяного церезина в тех же условиях нитрования почти нацело образуют третичные нитросоединения. Таким образом, было показано, что нефтяные парафины и церезины содержат углеводороды с третичным водородным атомом, иначе говоря, предельные углеводороды разветвленного строения.

Полученные результаты составили новый этап в познании химического строения углеводородов, составляющих парафины и церезины, и побудили химиков к дальнейшим исследованиям этих сложных естественных нефтяных продуктов. К настоящему времени установлено, что парафины и церезины помимо предельных углеводородов нормального и разветвленного строения содержат высокомолекулярные циклические углеводороды (с длинными парафиновыми цепями); это находится в полном согласии с исследованиями Наметкина — циклические углеводороды парафинов и церезина также содержат третичный углеродный атом.

Одним из значительных этапов синтеза модельных углеводородов нефти является работа Наметкина (совместно с Покровской); (1937—1938 г.) по синтезу и исследованию углеводородов ряда циклогексилбензола и циклопентилбензола, а также некоторых других полициклических углеводородов. По молекулярному весу это были модельные углеводороды смазочных масел. Получение углеводородов ряда циклогексилбензола производилось конденсацией бензола с циклогексеном в присутствии хлористого алюминия (реакция Фриделя — Крафтса). Таким путем были получены: циклогексилбензол ($C_{12}H_{18}$), 1,4-дициклогексилбензол ($C_{18}H_{26}$), 1,3,5-трициклогексилбензол ($C_{24}H_{36}$) и, предположительно, 1,2,4,5-тетрациклогексилбензол ($C_{30}H_{46}$). Строение углеводородов было подтверждено анализом, а также каталитическим дегидрированием циклогексановых колец углеводородов; последующее гидрирование приводило к образованию исходных углеводородов. Исследование углеводородов (вязкость, растворимость и др.) позволило сделать выводы об их свойствах как модельных углеводородов смазочных масел. Так же были исследованы и описаны углеводороды ряда циклопентилбензола:

циклопентилбензол, два изомера дициклопентилбензола, два изомера трициклопентилбензола и тетрациклопентилбензола.

Из краткого обзора работ, посвященных изучению углеводородов нефти, видно, что Наметкин разрабатывал различные направления этого важного раздела химии нефти. Именно широкий охват вопроса и глубина исследований позволили ему получить результаты, которые во многих случаях сохранили свое значение до наших дней. Вместе с тем основные направления исследований углеводородов нефти, которые были начаты или намечены Наметкиным, получили свое развитие в работах его учеников и последующих исследователей. В этом мы видим главное значение деятельности С. С. Наметкина, составившей замечательный этап в общем познании нефти.

Ниже будет дан краткий очерк современного состояния исследований углеводородов нефти.

Первые исследования каждой нефти в настоящее время обычно начинают с ее общей характеристики, имеющей практическое значение. Углубленные исследования углеводородов нефти, проводимые в различных лабораториях, в большинстве случаев посвящены решению отдельных вопросов рассматриваемой проблемы, систематические исследования здесь, к сожалению, явление крайне редкое. Тем не менее все работы по углубленному исследованию углеводородов нефти можно условно разделить на три группы: исследования индивидуального состава нефтей и нефтяных фракций; исследования специфических типов углеводородов; определения общего строения отдельных групп углеводородов (современный вариант структурно-группового анализа). В результате этих исследований намечились и некоторые общие закономерности углеводородного состава нефти.

II. ИЗУЧЕНИЕ НЕФТЕЙ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В общих исследованиях нефтей существенное место занимают исследования нефтей вновь открываемых месторождений. Основная цель первого изучения каждой нефти — дать ее общую характеристику, определить место нефти в существующей классификации нефтей и установить возможные пути ее переработки. Для того, чтобы характеризовать нефть, используются уже апробированные методы и приемы, которые в известной мере определяют большую или меньшую полноту обследования нефти. Вместе с тем, такая характеристика нефти должна находиться в соответствии с современным уровнем нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и, следовательно, непрерывно совершенствоваться.

В настоящее время существует расширенная программа исследования нефтей новых месторождений. Имеются и сокращенные программы исследования новых нефтей. Расширенная программа помимо обычных физико-химических характеристик нефти и ее фракций, определяющих потенциальное содержание товарных продуктов (бензины — авиационные и автомобильные, реактивное топливо, керосин, дизельное топливо, сырье для каталитического реформинга и каталитического крекинга, масляные фракции, битум), предусматривает определение группового состава фракций, определение в некоторых фракциях парафинов нормального строения карбамидной депарафинизацией (например, парафинов фракции 240—350°, применяемых для микробиологического синтеза белка), определение парафинов нормального строения с помощью молекулярных сит (фракция, выкипающая до 200°), определение структурно-группового состава некоторых масляных фракций.

Обобщенные результаты исследования нефтей по отдельным республикам и районам Советского Союза издаются в виде монографий и справочников (см., например, ²⁻¹²).

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

Совершенно естественно, что о полном определении индивидуального состава углеводородов можно говорить лишь в отношении легких нефтяных фракций (бензинов). При переходе к более высококипящим фракциям число возможных изомеров отдельных классов углеводородов становится настолько большим, что определение индивидуального состава уже невозможно.

Систематическое многолетнее исследование индивидуального состава бензинов прямой гонки было проведено в 1959 г. под руководством Казанского и Ландсберга ¹³. Комбинированный метод исследования включал точную ректификацию, выделение ароматических углеводородов адсорбционной хроматографией на силикагеле, каталитическую дегидрогенизацию шестичленных нафтен, анализ фракций по спектрам комбинационного рассеяния света. В ходе исследования было синтезировано около 160 индивидуальных углеводородов, и получены спектроскопические данные о частотах и интенсивностях линий для большого числа индивидуальных углеводородов. Разработанный комбинированный метод дал возможность определять углеводороды с температурой кипения до 125°, качественное и отчасти количественное содержание ряда углеводородов с температурами кипения от 125 до 150°.

Как было показано, с помощью комбинированного метода индивидуальный состав бензинов прямой гонки может быть расшифрован на 80—90% ¹⁴. При исследовании ряда бензинов различных нефтей определялось до 90% углеводородов — алканов, циклопентановых и циклогексановых углеводородов, ароматических углеводородов. Были установлены некоторые закономерности в распределении углеводородов в бензине в зависимости от типа нефти. Особенно интересен вывод, что хотя бензины различных нефтей содержат примерно один и тот же набор углеводородов, но количественное их содержание весьма различно, причем 10 углеводородов, присутствующих в бензине в наибольшем количестве, составляют около 50% бензина каждой нефти (табл. 1).

Следует указать также работу ¹⁵ по исследованию индивидуального углеводородного состава бензинов небитдагской и ромашкинской нефтей.

В настоящее время при определении индивидуального состава легких фракций нефти также используется предварительное отделение ароматических углеводородов от алканов и цикланов с помощью адсорбционной хроматографии, четкая ректификация и спектральные методы. Успехи в развитии методов хроматографии в большой степени расширили возможности исследователей и вместе с тем значительно сократили продолжительность определения индивидуального состава легких фракций нефти.

Здесь необходимо отметить исследование углеводородов бензиновых фракций «представительной» нефти Понка (Оклахома), проведенное по программе 6-го проекта Американского нефтяного института. По этой программе была дана первая характеристика состава бензиновых фракций, выкипающих в пределах 40—180° для семи нефтей (¹⁶, стр. 345; ¹⁷). Состав фракций углеводородов характеризовали по содержанию индивидуальных углеводородов пяти классов: парафины нормального строе-

ния, парафины разветвленного строения, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны и алкилбензолы; дициклопарафины и циклогептаны присутствовали в весьма малых количествах, которым можно было пренебречь. Уже тогда было отмечено, что бензиновые фракции различных нефтей состоят из одних и тех же углеводородов, различаясь лишь по относительному содержанию указанных пяти классов; в пределах же каждого класса соотношения индивидуальных углеводородов примерно сохраняются и колеблются в одних и тех же границах.

ТАБЛИЦА 1

Углеводороды, содержащиеся в бензинах различных нефтей в наибольшем количестве

Сураканская отборная		Туймазинская		Косчагыльская	
углеводород	%	углеводород	%	углеводород	%
Метилциклогексан	20,05	<i>n</i> -Гептан	9,74	Метилциклогексан	13,06
Циклогексан	7,37	<i>n</i> -Гексан	8,43	1,3-Диметилциклогексан	6,19
1,3-Диметилциклогексан	5,68	<i>n</i> -Октан	7,12	Циклогексан	4,64
1,2-Диметилциклопентан	5,49	<i>n</i> -Пентан	6,32	1,2,4-Триметилциклопентан	4,10
Метилциклопентан	4,59	<i>n</i> -Бутан	4,69	2-Метилбутан	3,55
1,2,4-Триметилциклопентан	3,45	2-Метилгептан	4,69	Метилциклопентан	3,51
2-Метилгексан	3,16	Метилциклогексан	3,74	1,1,3-Триметилциклопентан	3,39
1,1-Диметилциклогексан	2,99	2-Метилбутан	3,57	1,2,3-Триметилциклопентан	2,52
Этилциклогексан	2,23	3-Метилгексан	3,43	1,2-Диметилциклопентан	2,39
1,2,3-Триметилциклопентан	2,05	2-Метилпентан	3,06	1,2-Диметилциклогексан	2,27
Всего	57,06		54,79		45,62

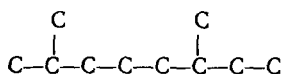
Затем был изучен индивидуальный углеводородный состав погона 140—180° нефти Понка, а именно, парафины разветвленного строения и циклопарафины¹⁸. Выделение углеводородов производилось фракционированием погона (45 л) с применением высокоэффективной колонки, использовалась также препаративная газо-жидкостная хроматография; идентификация углеводородов производилась с помощью аналитической газо-жидкостной хроматографии и определением физических, а также спектральных характеристик выделенных углеводородов (ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрия); для идентификации широко использовались модельные углеводороды. Для аналитической хроматографии, которая служила и для определения количественного содержания углеводородов, было взято 160 фракций, перегоняющихся в интервале 0,2—0,3°. Стационарными фазами для хроматографирования служили диэтиленгликольсукцинат, нитрил силикона и *m*-бис-[*m*-(*m*-феноксифенокси)фенокси]-бензол.

В качестве примера идентификации можно привести углеводород 2,4-диметилоктан¹⁸. Этот углеводород был выделен из фракций, перегоняющихся около 156°, и имел показатель преломления $n_D^{25} = 1,4077$, близкий к литературным данным. Масс-спектроскопическое определение показало, что это парафин состава C₁₀, в молекуле которого, судя по спектру ЯМР, содержится четыре метильных группы. Полученные данные могли быть отнесены к трем углеводородам: 2,4-диметилоктану (т. кип. 155,9°, $n_D^{25} = 1,4069$), 2,2-диметилоктану (156,9° и 1,4060) или 4,4-диметилоктану (157,5° и 1,4122). ИК-спектр показал, что в углеводороде нет третичной бутильной группы; отсутствие трех эквивалентных метильных групп было подтверждено также ЯМР-спектром; таким образом, исключался 2,2-диметилоктан. Таким же анализом была

исключена структура 4,4-диметилоктана. Вместе с тем ИК-спектр показал, что углеводород содержит концевую изопропильную группу, а также бутильную группу; строение углеводорода, соответствующее 2,4-диметилоктану, было дополнительно подтверждено масс-спектром (по осколочным ионам).

Из погона нефти 140—180°, который мог содержать углеводороды состава C_9 и C_{10} было выделено и идентифицировано 49 парафинов и циклопарафинов — 84% от всех возможных углеводородов погона или 10% в пересчете на нефть. Было выделено и идентифицировано шесть диметилоктанов из 12 возможных, а именно, 2,4-; 2,5-; 2,6-; 3,4-; 4,4- и 4,5-диметилоктаны. Остальные шесть диметилоктанов — 2,2-; 2,3-; 2,7-; 3,3-; 3,5- и 3,6-, по-видимому, содержатся в нефти лишь в незначительных количествах.

Следует отметить, что два парафина, 2,6-диметилоктан и 2-метил-3-пропилгексан, содержались в нефти в необычно больших количествах (0,55 и 0,64%); содержание каждого из других углеводородов не превышало сотых долей процента. Первый углеводород

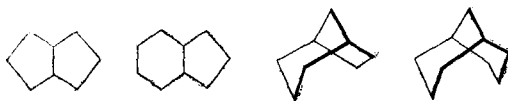


может быть отнесен к изопренамам — гидрированным аналогам ациклических изопреноидов; второй углеводород, как предположили, мог произойти из моноциклического терпена — силвестрена.

Из циклопентанов были идентифицированы 1-метил-*транс*-2-*н*-пропилциклопентан, 1-метил-3-*н*-пропилциклопентан и *н*-бутилциклопентан. Было также идентифицировано 10 из 18 возможных алкилциклогексанов состава C_{10} .

Из алкилциклогексанов состава C_9 и C_{10} преимущественно были выделены и идентифицированы структурные и геометрические изомеры метилэтилциклогексана и метилпропилциклогексана; были идентифицированы также 1-*транс*-2-*цис*-3-триметил-, 1-*цис*-2-*транс*-3-триметил-, 1,1,2-триметил-, 1,1,3-*цис*-5-тетраметилциклогексаны, а также *н*-пропил-, изопропил- и *н*-бутилциклогексаны.

Интересно отметить, что, хотя в погоне 140—180° теоретически могло содержаться большое число различных бициклопарафинов, было выделено и идентифицировано всего девять углеводородов, относящихся к ряду бицикло[3,3,0]октана, бицикло[4,3,0]нонана, бицикло[3,2,1]октана и бицикло[3,3,1]нонана:



Определение углеводородного состава бензиновых фракций нефти, судя по литературным данным, может быть осуществлено и по упрощенной методике, основанной только на применении капиллярной хроматографии, причем идентификация углеводородов в этом случае производится лишь по временам удерживания углеводородов, без выделения углеводородов и их характеристики. Таким путем было произведено определение насыщенных углеводородов, алканов и цикланов, фракции

125—150° грозненской нефти (месторождение Озек-Суат)¹⁹. Для анализа применялась капиллярная колонка эффективностью 60 000 теоретических тарелок с неподвижной фазой скваланом. За основу идентификации был взят порядок выхода углеводородов в условиях хроматографирования при 80 и 106°. Для расшифровки хроматограмм фракции 125—150° служила калибровочная смесь — изомеризат *n*-нонана, полученный при изомеризации *n*-нонана в присутствии бромистого алюминия; изомеризат содержал смесь изомеров нонана, а также алканы $C_4—C_{10}$ (за счет реакции деструктивного алкилирования). Относительные времена удерживания (порядок выхода) углеводородов калибровочной смеси определялся с помощью модельных углеводородов. После добавления к исследуемой фракции и к калибровочной смеси модельных углеводородов — цикланов, по хроматограммам идентифицировали цикланы. Во фракции 125—150° грозненской нефти было установлено содержание 61 углеводорода (из 130 возможных), преимущественно состава C_9 ; из цикланов были широко представлены метил- и этилпроизводные циклопентана и циклогексана.

Следует отметить, что описанный хроматографический метод определения углеводородов является относительно быстрым и широко применяется; однако помимо того, что по этому методу нельзя характеризовать углеводороды (они не выделяются), имеются ограничения, связанные с плохим хроматографическим разделением некоторых типов углеводородов. Так, хроматографические пики монозамещенных изомеров нонана перекрывают пики циклопентановых углеводородов. Не разделяются хроматографическим методом и шесть геометрических изомеров 1,2,3,4-тетраметилциклопентана.

К исследованиям углеводородов бензиновых фракций нефти примыкают исследования углеводородов газоконденсатных месторождений. Здесь прежде всего следует отметить крупные систематические исследования, относящиеся к газоконденсатным месторождениям Средней Азии — Туркменистана и Узбекистана^{20–23}. Известно, что большая часть разведанных и введенных в эксплуатацию за последние годы газовых месторождений относится к газоконденсатному типу; в газах этих месторождений содержится 2—5% и более жидких углеводородов. При огромной добыче природного газа, составляющей сотни миллиардов кубических метров, жидкие углеводороды — конденсаты представляют ценное и доступное сырье для химической переработки. В цитированной выше работе¹⁹ было показано, что углеводородный состав фракции 125—150° конденсата месторождения Шур-Тепе (Туркменистан) близок к составу такой же фракции грозненской нефти (месторождения Озек-Суат).

Основную часть конденсатов всех исследованных газоконденсатных месторождений Средней Азии (было изучено 50 различных конденсатов) составляют лигроиновые фракции (100—200°) или углеводороды состава $C_7—C_{13}$; содержание в конденсатах наиболее легкой части (до 100°) редко превышает 10%. Некоторые конденсаты отличаются высоким содержанием гомологов бензола (20—30% и выше) и гомологов циклогексана (до 20—25%); другая группа конденсатов, наоборот, отличается низким содержанием этих углеводородов и повышенным содержанием гомологов циклопентана.

Можно отметить некоторые общие закономерности углеводородного состава конденсатов. Среди парафинов разветвленного строения преобладают монометилзамещенные, а именно 2-, 3- и 4-метилалканы; в наибольшем количестве содержатся 2-метилалканы — 2-метилпентан, 2-метилгексан и 2-метилгептан. Среди диметилалканов присутствуют глав-

ным образом 2,3- и 2,4-диметилалканы. Циклопентановые углеводороды, помимо циклопентана, представлены в основном метил- и этилзамещенными циклопентана, а также 1,2- и 1,3-диметилциклопентанами. В конденсатах обычно содержатся все три изомера диметилциклогексана (1,2-; 1,3-; 1,4-), причем на долю 1,3-диметилциклогексана приходится от 50 до 70% содержания всех трех изомеров. Интересно, что и для диметилзамещенных бензола наблюдается такое же соотношение — преобладает 1,3-изомер (*m*-ксилол). Можно отметить также, что в конденсатах наблюдается преобладание толуола и 1,2,4-триметилбензола.

В настоящее время можно считать, что определение индивидуально-го углеводородного состава легких фракций нефти (выкипающих примерно до 150°) не представляет затруднений.

Изучение индивидуального углеводородного состава, естественно, в меньшей мере было распространено на средние погоны нефти. В качестве примера можно привести результаты исследования ромашкинской²⁴ и арландской²⁵ нефти. Обе нефти отличаются высоким содержанием сернистых соединений (содержание серы 1,8 и 2,84%), смолистых веществ (9,9 и 20,3%); они могут быть отнесены к парафинистым нефтям (содержание парафина 4,9 и 4,7%). Исследование нефтей производилось по одной программе. Была дана общая характеристика нефтей, и вместе с тем получены сведения об их индивидуальном углеводородном составе. Нефть, после деасфальтизации при низкой температуре, перегоняли с выделением погона 180—350° (керосино-газойлевый погон), который и подвергался дальнейшему исследованию. Погон содержал около 19% парафинов нормального строения и 20% ароматических углеводородов. В ходе исследования применяли различные методы разделения и идентификации углеводородов: четкую ректификацию, комплексообразование с карбамидом, адсорбционную хроматографию, газожидкостную хроматографию, спектральные методы, каталитическое дегидрирование.

С помощью адсорбционной хроматографии на силикагеле фракции погона 180—200, 200—300 и 300—350° были разделены на две части: смесь парафинов и циклопарафинов и смесь ароматических углеводородов и сернистых соединений. Парафины нормального строения выделяли из смеси парафинов и циклопарафинов методом комплексообразования с карбамидом и затем обычным путем идентифицировали с помощью газожидкостной хроматографии. Следует отметить, что углеводороды, выделенные карбамидом, помимо парафинов нормального строения содержат некоторое количество парафинов разветвленного строения и циклопарафины. Так, например, было установлено, что кристаллизующиеся углеводороды фракции 300—350° ромашкинской нефти, образующие комплекс с тиокарбамидом, содержали 60% *n*-парафинов и около 40% парафинов разветвленного строения и алкилциклопарафинов. В ходе исследования был разработан другой метод выделения парафинов нормального строения из смеси насыщенных углеводородов с помощью адсорбционной хроматографии на активированном угле. В дальнейшем этот метод был усовершенствован и применен для разделения нафтенных и парафинов разветвленного строения — наиболее трудно разделяемой смеси углеводородов нефти²⁶.

Ниже приводится перечень *n*-парафинов, содержащихся в дистилляте 180—350°. Температуры кипения углеводородов приведены по литературным данным, что дает возможность судить о пределах их выкипания.

Парафины нормального строения

		Т. кип., °C
$C_{11}H_{24}$	ундекан	195,8
$C_{12}H_{26}$	додекан	216,3
$C_{13}H_{28}$	тридекан	235,5
$C_{14}H_{30}$	тетрадекан	253,6
$C_{15}H_{32}$	пентадекан	270,6
$C_{16}H_{34}$	гексадекан	287,1
$C_{17}H_{36}$	гептадекан	302,7
$C_{18}H_{38}$	октадекан	317,5
$C_{19}H_{40}$	нонадекан	331,7
$C_{20}H_{42}$	эйкозан	345,3

Таким образом, в дистиллате содержатся все 10 возможных парафинов нормального строения; содержание каждого углеводорода составляет около 0,4—0,5% как для ромашкинской, так и для арландской нефти.

Как отмечалось выше^{24, 25}, выделенные адсорбционной хроматографией ароматические углеводороды содержали значительное количество сераорганических соединений; последние были окислены перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты в сульфоксиды, а сульфоксиды отделены от ароматических углеводородов адсорбционной хроматографией на силикагеле. Полученные очищенные ароматические углеводороды были разделены адсорбционной хроматографией на алюмогеле на ароматические углеводороды, содержащие одно бензольное кольцо и два бензольных кольца. Содержание ароматических углеводородов в исходном погоне составляло примерно 20%, основная часть их (80—90%) составляли алкилпроизводные бензола. Углеводороды перегонялись с выделением узких фракций (2 и 5°). Идентификация производилась с применением газожидкостной хроматографии и спектрометрии (ИК и УФ). Для сравнения применялись модельные углеводороды.

Было определено 20 гомологов бензола, главным образом состава $C_{10}H_{14}$ и $C_{11}H_{16}$, по температурам кипения соответствующих фракций 170—215°:

Гомологи бензола в нефти (т. кип. 170—215°)

		Т. кип., °C
C_9H_{12}	1,2,4-триметилбензол	169,35
$C_{10}H_{14}$	втор-бутилбензол	173,30
$C_{10}H_{14}$	1-метил-4-изопропилбензол	177,25
$C_{10}H_{14}$	1-метил-3- <i>n</i> -пропилбензол	181,75
$C_{10}H_{14}$	<i>n</i> -бутилбензол	183,85
$C_{10}H_{14}$	1-метил-2- <i>n</i> -пропилбензол	184,75
$C_{10}H_{14}$	1,4-диметил-2-этилбензол	186,45
$C_{10}H_{14}$	1,3-диметил-4-этилбензол	188,45
$C_{10}H_{14}$	1,3-диметил-2-этилбензол	189,95
$C_{10}H_{14}$	1,2-диметил-3-этилбензол	193,80
$C_{10}H_{14}$	1,2,4,5-тетраметилбензол	196,85
$C_{10}H_{14}$	1,2,3,5-тетраметилбензол	198,15
$C_{10}H_{14}$	1,2,3,4-тетраметилбензол	205,10
$C_{11}H_{16}$	3-фенилпентан	191,0
$C_{11}H_{16}$	1-метил-4- <i>трет</i> -бутилбензол	192,8
$C_{11}H_{16}$	2-фенилпентан	193,0
$C_{11}H_{16}$	1-метил-3- <i>n</i> -бутилбензол	205,0
$C_{11}H_{16}$	<i>n</i> -пентилбензол	205,3
$C_{12}H_{18}$	1,4-диизопропилбензол	210,4
$C_{12}H_{18}$	1,2-диметил-4- <i>трет</i> -бутилбензол	215,1

Из приведенного перечня видно, что определена лишь небольшая часть углеводородов, присутствие которых возможно в дистиллате. Это

связано с тем, что трудность идентификации углеводородов возрастает с увеличением их молекулярного веса (и температур кипения). Хорошо известно также, что определение углеводородов в нефти находится в прямой зависимости от наличия модельных углеводородов, синтез которых также усложняется с повышением молекулярного веса углеводородов.

Обращает на себя внимание высокое содержание в нефти изомеров тетраметилбензола. В то время как содержание каждого углеводорода не превышает 0,02—0,04%, содержание 1,2,4,5-, 1,2,3,5- и 1,2,3,4-тетраметилбензолов составляло 0,064, 0,13 и 0,22%. Интересно отметить, что высокое содержание тетраметилбензолов при том же соотношении изомеров наблюдалось американскими исследователями для нефти месторождения Понка¹⁷.

Как будет показано ниже, среди ароматических углеводородов в нефти вообще преобладают ароматические углеводороды, содержащие метильные группы.

Во фракциях, содержащих углеводороды с двумя бензольными кольцами, было определено 20 углеводородов, относящихся к интервалу температур кипения 215—300°. Они были представлены главным образом гомологами нафталина:

Углеводороды с двумя бензольными кольцами
(т. кип., 215—300°)

		Т. кип., °С
$C_{10}H_8$	нафталин	217,96
$C_{11}H_{10}$	2-метилнафталин	241,05
$C_{11}H_{10}$	1-метилнафталин	244,64
$C_{12}H_{10}$	дифенил	254,9
$C_{12}H_{12}$	2-этилнафталин	257,9
$C_{12}H_{12}$	1-этилнафталин	258,7
$C_{12}H_{12}$	2,6-диметилнафталин	262,0
$C_{12}H_{12}$	2,7-диметилнафталин	262,3
$C_{12}H_{12}$	1,7-диметилнафталин	263,0
$C_{12}H_{12}$	1,6-диметилнафталин	264,0
$C_{12}H_{12}$	1,3-диметилнафталин	265,0
$C_{12}H_{12}$	1,5-диметилнафталин	265,0
$C_{12}H_{12}$	1,2-диметилнафталин	266,0
$C_{12}H_{12}$	2,3-диметилнафталин	268,0
$C_{12}H_{12}$	1,4-диметилнафталин	130 (12 мм рт. ст.)
$C_{12}H_{12}$	1,2-диметилнафталин	268,5
$C_{12}H_{12}$	1,5-диметилнафталин	269,1
$C_{13}H_{14}$	1-пропилнафталин	272,0
$C_{13}H_{14}$	2-пропилнафталин	273,5
$C_{14}H_{16}$	2-трет-бутилнафталин	274—276
$C_{12}H_{10}$	аценафтен	277,3
$C_{14}H_{14}$	1,2-дифенилэтан	284,7
$C_{13}H_{14}$	2,3,6-триметилнафталин	286,0
$C_{13}H_{10}$	флуорен	297,2

Каждый из углеводородов этого ряда содержался в нефти в количестве порядка нескольких тысячных долей процента. Большим содержанием отличались нафталин (0,014%), 1-метил- и 2-метилнафталин (0,023 и 0,029%), а также некоторые диметилнафталины.

Из десяти возможных изомеров диметилнафталина обнаружено в нефти девять, не найден 1,8-диметилнафталин. Основную часть диметилнафталинов (70—80% от суммы нафталинов) составляли четыре изомера: 1,6-; 2,6-; 2,7- и 1,7-диметилнафталин. Примечательно, что количественные соотношения изомеров в самых различных нефтях весьма близки.

В табл. 2 в качестве примера приведены данные для двух нефтей. Интересно, что полученные количественные соотношения изомеров диметилдекалина в нефтях близки к соотношениям, получаемым при длительном диспропорционировании изомеров диметилдекалина на алюмосиликатном катализаторе при 450° ²⁷. Сходство составов диметилнафталинов различных нефтей еще раз указывает на некоторую общность в формировании углеводородного состава нефти вообще.

Помимо гомологов нафталина в нефти обнаружены дифенил, 1,2-дифенилэтан, аценафтен, флуорен. Был определен также ряд гомологов декалина. С этой целью фракции нафтенопарафиновых углеводородов после удаления *n*-парафинов подвергали дегидрированию в жидкой фазе на железо-платиновом катализаторе²⁸. Образующиеся при этом гомологи нафталина выделяли и идентифицировали, как описано выше. Таким косвенным путем в дистиллате $200\text{--}300^{\circ}$ были определены многие гомологи декалина; по своему строению они соответствовали ранее определенным в нефти гомологам нафталина: 2-метил- и 1-метилдекалины, 2-этилдекалин, все изомеры диметилдекалинов, кроме 1,8-диметилдекалина. С применением реакции дегидрирования в нефти были найдены также углеводороды смешанной структуры — циклогексилбензол и 1-циклогексил-2-фенилэтан.

ТАБЛИЦА 2
Сравнительное содержание изомеров диметилнафталина в нефтях

Углеводороды	Содержание изомеров диметилнафталина, вес.% (от общего содержания диметилнафталинов)	
	арландская нефть	американская нефть (Понка)
2,6-Диметилнафталин	17,2	19,4
2,7-Диметилнафталин	13,4	14,4
1,7-Диметилнафталин	14,6	21,2
1,6-Диметилнафталин	27,2	28,2
1,3-Диметилнафталин	7,2	0,2
2,3-Диметилнафталин	5,9	7,2
1,4-Диметилнафталин	4,6	2,8
1,5-Диметилнафталин	2,9	3,7
1,2-Диметилнафталин	7,0	2,4
1,8-Диметилнафталин	отсутствует	отсутствует

Если суммировать результаты исследований индивидуального состава углеводородов нефти, то к настоящему времени число выделенных из нефти или определенных в нефти углеводородов составит свыше 600. При этом изученность различных классов углеводородов нефти различна. Наиболее изученными являются парафиновые углеводороды нормального строения. Это понятно, так как парафины нормального строения не имеют изомеров. Их выделение из нефтяных фракций (адсорбционная хроматография, образование комплекса с карбамидом, выделение с помощью цеолитов — молекулярных сит) и идентификация (газожидкостная хроматография), как уже отмечалось выше, сейчас не встречают затруднений. Для идентификации парафинов нормального строения большую помощь оказали предшествующие глубокие исследования их физико-химических свойств, в особенности склонности к образованию твердых растворов²⁹.

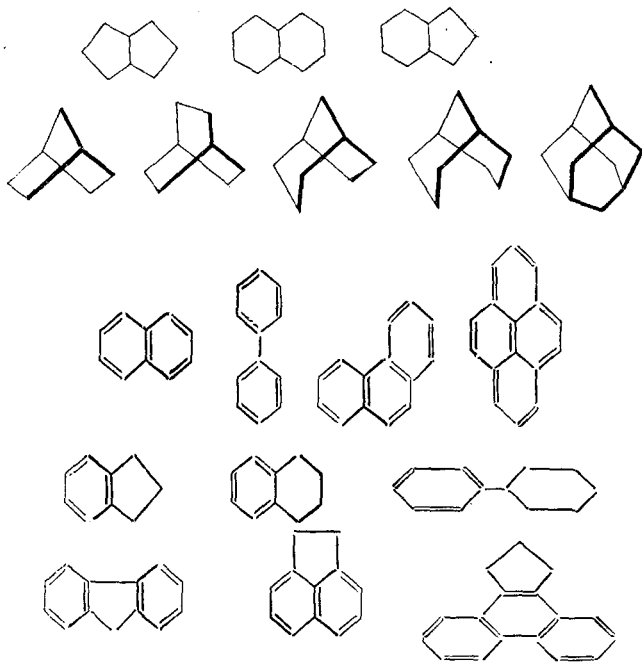
В нефти установлено присутствие всех парафинов нормального строения от *n*-бутана (т. кип. $-0,5^{\circ}$) до *n*-триаконтана, $C_{33}H_{68}$

(т. кип. 475°); некоторые из *n*-парафинов выделены в чистом виде, с чистотой выше 99 мол.%. В ряду *n*-парафинов нефти содержание их в нефти понижается с повышением молекулярного веса; содержание высших *n*-парафинов составляет 0,1% и ниже³⁰.

Интересно отметить, что при решении проблемы микробиологического синтеза белка на основе парафиновых углеводородов нефти предшествующая изученность этого ряда углеводородов позволила в короткий срок решить методические вопросы, связанные с определением парафинов (и, отчасти, ароматических углеводородов) в исходных для синтеза фракциях и получаемой биомассе.

Из перечня обнаруженных в нефти углеводородов видно, насколько ограничены наши сведения об углеводородах средних фракций нефти, в особенности о парафинах разветвленного строения и цикланах, а также смешанных структурах, содержащих бензольные и циклопарафиновые кольца. Лишь небольшое число обнаруженных в нефти углеводородов имеют т. кип. выше 200° .

Ниже приведены структурные формулы основных типов цикланов и ароматических углеводородов, содержащих два и более циклов, обнаруженных в средних фракциях нефти.



Были найдены некоторые гомологи этих углеводородов и их изомеры.

Представляется интересным сравнить результаты изучения углеводородного состава нефти, полученные в исследовательских лабораториях Советского Союза и за рубежом, прежде всего по работам 6-го проекта Американского нефтяного института^{16, 18, 20-34}. Общее число определенных углеводородов примерно одинаково; однако у нас более полно изучены алкилпроизводные цикlopентана и бицикланы. Зарубежные исследователи в последние годы больше внимания уделяли выделению и определению ароматических углеводородов нефти. Следует отметить, что в настоящее время исследователи в большинстве случаев стремятся определить углеводород хроматографическим путем без выделения его

из нефти. Это приводит к тому, что свойства некоторых углеводородов, обнаруженных в нефти, иногда остаются неизученными.

Огромное число структурных и геометрических изомеров средних фракций нефти ограничивает возможность их определения. Здесь большое значение имеют другие пути исследования, описанные ниже.

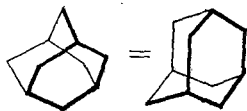
IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ТИПОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

Можно отметить одну группу углеводородов средних фракций нефти, а именно метилзамещенные нафталина, индивидуальный состав которых был в определенных пределах изучен уже в пятидесятых годах. Гомологи нафталина образуют кристаллические пикраты (молекулярные соединения) с пикриновой кислотой, и поэтому они уже относительно давно были выделены из нефтяных фракций. Выше были описаны современные методы их идентификации.

В последнее время проводится активное изучение четырех типов углеводородов, а именно алкилпроизводных адамантана и углеводородов, представляющих собой гидрированные аналоги терпенов — изопрены, стераны и тритерпаны.

а) Адамантан и его гомологи

Адамантан, трицикло[3,3,1,1^{3,7}]декан, обладающий весьма своеобразным полиэдрическим строением, был выделен из годонинской нефти (Чехословакия); его исследовали Ланда и Махачек в 1933 г.³⁵ Адамантан — кристаллическое вещество, температура его плавления 269° (самая высокая среди известных углеводородов). Молекула адамантана состоит из трех конденсированных циклогексановых колец, имеющих форму кресла; пространственное положение атомов углерода в молекуле адамантана, образующих как бы замкнутую со всех сторон клетку, такое же, как и в кристаллической решетке алмаза; отсюда и его название — адамантан.



Здесь следует отметить одно обстоятельство — открытие этого замечательного по строению и свойствам углеводорода в нефти послужило началом для развития весьма важного направления современной органической химии — химии адамантана. В настоящее время производные адамантана находят применение в различных областях (лекарственные вещества, полимеры и др.).

Адамантан обычно получается изомеризацией полностью гидрированного димера циклопентадиена (эндо-триметиленнорборнана) в присутствии хлористого алюминия³⁶:



Изомеризация происходит и над алюмосиликатным катализатором³⁷. Здесь не представляется возможным остановиться на механизме реакции, который рассмотрен в работе³⁸.

Содержание адамантана в средних фракциях отечественных нефтей было определено по методике Ланда и Гала³⁹. Из нефти перегонкой с водяным паром отгоняется весь дистиллат, который может содержать адамантан; концентрирование адамантана производится методом многократного комплексообразования с тиокарбамидом, выделение — с помощью препаративной газожидкостной хроматографии. Содержание адамантана в различных отечественных нефтях, даже отличающихся высоким содержанием цикланов, как в случае нефтей Балаханского и Сураханского месторождений, невелико и обычно составляет 0,004—0,01%³⁹. В нефти месторождения Понка (США) было найдено 0,004% адамантана⁴⁰. Несколько большим содержанием адамантана отличается нефть месторождения Годонин, в которой впервые был обнаружен адамантан⁴¹.

К настоящему времени в нефтях установлено присутствие ряда алкилпроизводных адамантана. Выделение и идентификация алкиладамантанов могут быть произведены следующим образом. Фракция нефти, состоящая из парафинов разветвленного строения и цикланов, подвергается термодиффузионному разделению, при этом получается концентрат трициклических углеводородов, содержащий алкиладамантаны. Эффективность метода термической диффузии в этом случае была подтверждена на примере искусственных смесей синтетических углеводородов. Полученный концентрат, содержащий помимо алкиладамантанов значительное количество «неадамантановых» структур, подвергается каталитическому крекингу и дегидрированию в импульсном режиме над катализатором Pt (0,5%) на окиси алюминия при температуре 420°, а образующиеся при этом непредельные и ароматические углеводороды (дегидрирование цикланов, содержащих гексаметиленовое кольцо) удаляются с помощью адсорбционной хроматографии на активированном силикагеле. В описанных условиях алкиладамантаны, отличающиеся повышенной стабильностью, практически не изменяются. Наблюдается лишь частичная эимеризация, например, частичное превращение *цис*-1,4-диметиладамантана в *транс*-1,4-диметиладамантан⁴². Алкиладамантаны в концентрате затем идентифицируются с применением капиллярной газожидкостной хроматографии (неподвижная фаза — сквалан)^{42, 43}.

Таким путем была исследована фракция 200—250° балаханской тяжелой нефти (Баку), которая могла содержать метил- и этиладамантаны. Выход фракции 200—225° составил 2,87%, содержание в ней смеси парафинов разветвленного строения и цикланов — 85%. Из этой смеси был выделен концентрат трицикланов и получен концентрат алкиладамантанов.

Было идентифицировано 24 алкиладамантана состава C_{11} — C_{14} , содержащих метильные и этильные заместители. Общее содержание алкиладамантанов составило 0,02%, что в десять раз превышает содержание в этой нефти самого адамантана (0,001%).

К настоящему времени в нефтях установлено присутствие моно-, ди-, три- и тетразамещенных алкиладамантанов, содержащих метильные и этильные заместители в различных положениях ядра адамантана⁴²⁻⁴⁶.

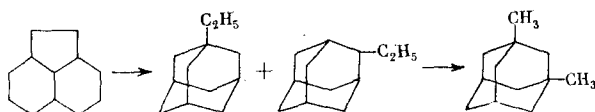
Алкиладамантаны нефти
(указаны алкильные группы и их положение в ядре адамантана)

C_{11}	C_{13}	C_{14}
1-Метил-	1,3,5-триметил-	1,3,5,7-тетраметил-
2-Метил-	1,3,6-триметил-	1,3,5,6-тетраметил-
	1,3,4-триметил-	1-этил-2,5-диметил-
C_{12}	1-этил-3-метил-	1,2,3,5-тетраметил-
1,3-Диметил-	1-метил-4-этил-	
1,4-Диметил-	1,2,6-триметил-	
1,2-Диметил-	1,2,4-триметил-	
1-Этил-		
2-Этил-		
2,2-Диметил-		
2,4-Диметил-		

Примечательно, что наряду с наиболее устойчивыми алкиладамантанами, содержащими заместители у третичных узловых атомов углерода ядра адамантана (положения 1, 3, 5 и 7), в нефти обнаружены, и притом в значительных количествах, алкиладамантаны с заместителями у вторичных атомов углерода (положения 2, 4 и 6). Следовательно, соотношение изомеров алкиладамантанов в нефтях не соответствует равновесному.

Соединения, содержащие адамантановое ядро, среди веществ растительного и животного происхождения не обнаружены. Поэтому следует предполагать, что углеводороды ряда адамантана образовались в результате вторичных процессов, — например, в результате изомеризации других трициклических углеводородов, присутствующих в нефти.

Известно, что трициклические (пергидроароматические) углеводороды, а именно пергидроаценафтен (C_{12}), пергидрофлуорен (C_{13}) и пергидроантрацен (C_{14}), в присутствии $AlBr_3$ изомеризуются в алкиладамантаны⁴⁷. В случае пергидроаценафтена схема процесса имеет вид



Изомеризация протекает и под действием других галогенидов металлов⁴⁴, причем изомеризоваться в адамантаны могут и соответствующие бициклические углеводороды⁴⁸.

Аналогичное превращение трициклических углеводородов претерпевают и в условиях гетерогенного катализа над алюмосиликатным катализатором или окисью алюминия при умеренных температурах ~ 180 — 250° , и более высоких⁴⁸⁻⁵¹. При этом образующиеся в ходе реакции алкиладамантаны подвергаются дальнейшей изомеризации, наблюдается увеличение общего числа заместителей, уменьшение длины заместителя и преимущественное образование наиболее устойчивых алкиладамантанов, содержащих метильные или другие группы только в узловых положениях ядра адамантана.

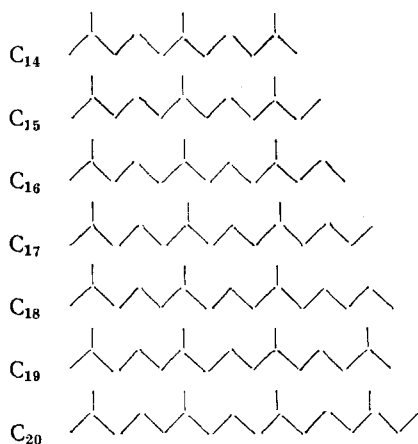
Как уже отмечалось выше, в ряду изомеров алкиладамантанов одной и той же молекулярной массы соотношения адамантанов в нефти далеки от равновесных. Так, содержание в нефти 1,3,5-, 1,3,6-, и 1,3,4-триметиладамантанов составило (относительно суммы алкиладамантанов C_{13}) 21,5; 14 и 28,5%, а в равновесной смеси (изомеризация над окисью алюминия) — 92,5; 3 и 3%. Вместе с тем наблюдается достаточно хорошее соответствие относительного содержания алкиладамантанов в нефти их содержанию в неравновесных смесях, полученных

при каталитической изомеризации трицикланов. Таким образом, если алкиладамантаны и образовались из трицикланов, то в условиях, исключавших завершение реакции изомеризации с образованием только устойчивых изомеров; при этом существенную роль могли играть кинетические факторы.

б) Изопренаны нефти

В шестидесятых годах в нефти были обнаружены алканы изопреноидного строения. К алифатическим изопреноидам в органической химии, как известно, относят алифатические политерпены, обладающие полиизопреновым скелетом, с характерным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы, которые можно рассматривать как бы продуктами полимеризации изопрена. Принятое название «изопреноидные углеводороды нефти» весьма условно отнесено к насыщенным алканам разветвленного строения, являющимся гидрированными аналогами изопреноидов. По нашему мнению, указанные углеводороды, по аналогии с терпанами (гидрированные аналоги терпенов) и стеранами (гидрированные аналоги стероидов), следует называть изопренанами.

Строение изопренанов состава C_{14} — C_{20} может быть представлено в следующем виде:

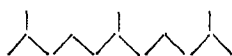


К углеводородам этого типа относятся преимущественно 2,6-диметилалканы, 2,6,10-триметилалканы и 2,6,10,14-тетраметилалканы.

К настоящему времени описан синтез большинства углеводородов изопренанов как модельных углеводородов нефти^{52, 53}. Так, 2,6-диметилалканы (C_{10} — C_{13}) могут быть получены исходя из ациклических терпеноидов — цитронеллола, цитраля, псевдоионона; исходя из псевдоионона можно получить также 2,6,10-триметилалканы (C_{14} — C_{18}). В общем виде синтез алканов этого типа проводится по схеме:

Соответствующий кебон→спирт→непредельный углеводород→алкан

Так, например, из геранилацетона, полученного конденсацией линалоола и этилового эфира ацетоуксусной кислоты, по реакции Гриньяра был получен спирт 2,6,10-триметилундекадиен-2,6,-ол-10; дегидратацией спирта был получен соответствующий триен, и гидрированием последнего — углеводород 2,6,10-триметилундикен:



Фитан (2,6,10,14-тетрамethylгексадекан) может быть получен путем дегидратации изофитола (2,6,10,14-тетрамethylгексадецен-15-ола-14) и последующего восстановления образующегося при этом тетраметилгексадиена до тетраметилгексадекана:



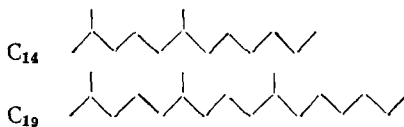
Физико-химические характеристики синтезированных изопренонов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Физико-химические характеристики изопренонов

Углеводороды	Т. кип., °С (мм рт. ст.)	Т. кип., °С, при 760 мм рт. ст. (пересчитано)	Т. застывания, °С	n_D^{20}	ρ_4^{20}
2,6,10-Триметилундекан	103,2—103,8 (11)	236,2—237,5	< -100	1,4270	0,7593
2,6,10-Триметилдодекан (фарнезан)	118,0 (10)	253	< -90	1,4335	0,7714
2,6,10-Триметилтридекан	123,5 (9)	272	< -90	1,4349	0,7773
2,6,10-Триметилтетрадекан	127,5 (7)	285	< -80	1,4361	0,7806
2,6,10-Триметилпентадекан	140,3 (8)	300	< -70	1,4400	0,7845
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан)	146—147 (4)	331,2—332,5	< -70	1,4390	0,7845
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан)	139,7—140,2 (3)	352,5—353,0	-70	1,4420	0,7935

Были синтезированы также алканы разветвленного строения, молекула которых содержит лишь фрагменты изопреноновой (полиизопреновой) структуры, например, 2,6-диметилдодекан, 2,6,10-триметилгексадекан и др.⁵⁴:



Изопреноны пристан и фитан впервые были обнаружены в иранской⁵⁵ и восточно-техасской^{56, 57} нефти. К настоящему времени установлено, что все нефти содержат то или иное количество изопренонов; они обнаружены также в сланцах, битуминозных углях и различных битуминозных осадочных породах^{58, 59}; их образование, по-видимому, связано с растительным веществом (фитолом), что имеет определенное отношение к проблеме происхождения нефти и каустобиолитов вообще. Именно широкое распространение этих своеобразных углеводородов и их биогенное происхождение («биологические метки») привлекает к ним внимание исследователей.

Для определения изопренонов используются различные методы, в особенности капиллярная газовая хроматография и масс-спектрометрия. Наметилось два подхода к идентификации изопренонов в нефти: первое предусматривает предварительное получение тем или иным путем концентратов изопренонов из достаточно узких фракций и их последующий анализ, второе — непосредственно определение изопрена-

нов в широких фракциях с помощью аналитической газовой хроматографии.

Описанная схема исследования углеводородов типа изопренанов во фракциях нефти 180—350° предусматривала удаление из фракции ароматических углеводородов (адсорбция на силикагеле), удаление алканов нормального строения (комплексобразование с карбамидом), разделение алканов разветвленного строения и цикланов адсорбционной хроматографией на активированном угле и разгонку в вакууме⁶⁰. Разработка метода разделения алканов разветвленного строения и цикланов представляла наибольшие трудности — такого рода разделение и в настоящее время является актуальной задачей, и здесь наряду с применением адсорбента — активированного угля, можно отметить работу американских исследователей с применением адсорбента сефадекса⁶¹. Таким образом были получены фракции алканов разветвленного строения, в которых изопренаны определялись с применением капиллярной хроматографии и масс-спектрометрии. Разработан масс-спектрометрический метод количественного определения алканов типа изопренанов в нефтях⁶². Все исследование проводилось с применением модельных углеводородов.

Определение изопренанов может быть произведено и более простым в методическом отношении способом. Широкая фракция нефти 150—350°, содержащая основную часть изопренанов нефти (состава C_{14} — C_{20}), после предварительного удаления ароматических углеводородов адсорбцией на силикагеле непосредственно подвергается анализу на содержание изопренанов с помощью капиллярной газовой хроматографии (неподвижная фаза — апьезон-L)⁵³. Данные по содержанию изопренанов в различных нефтях^{57, 60} приводятся в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Содержание изопренанов в различных нефтях, вес. %

Углеводороды	Состав	Т. кип., °С	Нефть		
			ромашкин- ская	иркутская	восточно- техасская
2,6,10-Триметилундекан	C_{14}	236,2—237,5	0,2	0,20	0,10
2,6,10-Триметилдодекан (фарне- зан)	C_{15}	253	0,2	0,20	0,20
2,6,10-Триметилтридекан	C_{16}	272	0,2	0,15	0,20
2,6,10-Триметилтетрадекан	C_{17}	285	0,1	0,10	не найдено
2,6,10-Триметилпентадекан	C_{18}	300	0,2	0,30	0,06
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан)	C_{19}	331,2—332,5	0,2	0,30	0,50
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан)	C_{20}	352,5—353	0,4	0,50	0,20

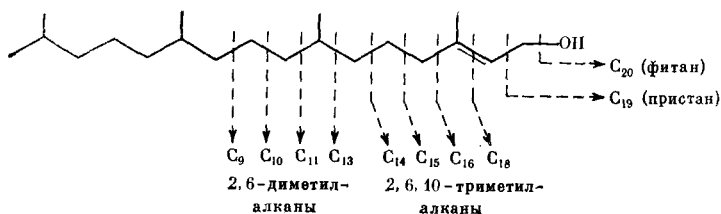
Из таблицы видно, что в нефтях содержатся все семь изопренанов состава C_{14} — C_{20} (2,6,10-триметил- и 2,6,10,14-тетраметилалканы). Общее их содержание в нефти ~1,5—2,0%; количество каждого углеводорода ~0,2—0,3%; некоторые нефти отличаются повышенным содержанием пристана (C_{19}) и фитана (C_{20}).

В работе⁵³ было определено содержание изопренановых углеводородов в четырех отечественных парафинистых нефтях (ромашкинской, грозненской, сургутской — Западная Сибирь и усинской — Ухта); при этом помимо указанных выше углеводородов состава C_{14} — C_{20} определялись также диметилалканы состава C_{11} — C_{13} , а именно, 2,6-диметил-

нонан, 2,6-диметилдекан, 2,6-диметилундекан. Общее содержание десяти изопренановых углеводородов состава C_{11} — C_{20} (2,6-диметил-, 2,6,10-триметил- и 2,6,10,14-тетраметилалканов) составило 2—3%.

Таким образом, нефти отличаются высоким содержанием изопренанов, среди которых основную часть (30—40%) составляют пристан и фитан. Содержание изопренанов в нефтях различно в зависимости от общего состава нефти; в наибольшем количестве изопренаны содержатся в парафинистых нефтях. При сопоставлении количественных данных о содержании изопренанов в нефтях следует также учитывать отклонения, связанные с особенностями примененных методов идентификации углеводородов.

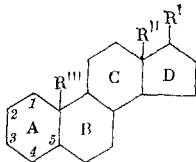
Большинство исследователей вполне обоснованно полагают, что основным источником образования изопренанов служит неопредельный алифатический спирт — фитол, который может быть выделен из хлорофилла растительных веществ омылением. Фитан (C_{20}) мог образоваться в соответствующих условиях из фитола путем дегидратации фитола и последующего гидрирования получающегося неопредельного углеводорода. Термокаталитическая деструкция самого фитола или фитана (также с последующим гидрированием) могла привести к образованию остальных углеводородов этого типа^{57, 63, 64}. Наглядно это можно представить в виде следующей диаграммы⁶⁴.



Опытные данные по термокаталитической деструкции фитола и состав изопренанов нефти подтверждают реальность приведенной схемы. Отметим, однако, что часть изопренанов могла образоваться из соответствующих кислот — фарнезановой, фитановой и др., которые были обнаружены в некоторых парафинистых нефтях.

в) Стераны и тритерпаны

Стераны — предельные тетрациклические углеводороды, в основе которых, как и в случае стероидов, лежит углеродный скелет циклопентанопергидрофенантрена:

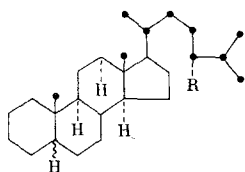


Происхождение стеранов, обнаруженных в нефти и других каустобиолитах, естественно, связывается со стероидами. Стероиды — вещества растительного и животного происхождения, как известно, различаются характером заместителей (они могут содержать гидроксильную, кетонную и другие группы), характером алкильных групп и степенью ненасыщенности тетрациклического ядра. Таким образом, стераны могли образоваться из стероидов в результате ряда химических превраще-

ний, среди которых существенную роль должен был играть процесс восстановления (в природных условиях, по-видимому, связанный с реакцией диспропорционирования водорода). Именно биологическое происхождение стеранов позволило рассматривать их (так же как и изопренаны) биологическими «метками», а результаты исследования стеранов нефти связать с общими вопросами происхождения нефти.

Стераны найдены в битуминозных осадочных породах, в горючих сланцах, в бурых углях и нефтях. Здесь особенно следует отметить исследования нигерийской нефти и горючего сланца месторождения Грин-Ривер (Колорадо), результаты которых изложены в обзорных статьях^{65, 66}.

Во фракции 458—526° нигерийской нефти были обнаружены холестеран, эргостан и стигмастан:

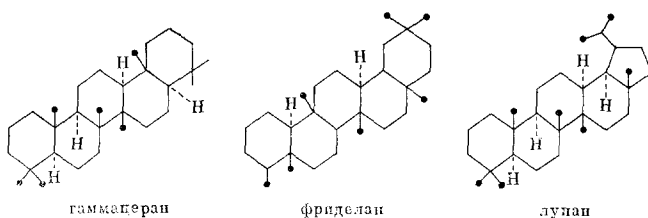


холестан $(C_{27}H_{48})$, $R = H$;
 эргостан $(C_{28}H_{50})$, $R = CH_3$;
 стигмастан $(C_{29}H_{50})$, $R = CH_2CH_3$;

Эти же стераны, а также ланостан, были обнаружены во фракции 450—500° отечественных нефтей Гюргянского и Анастасиевско-Троицкого месторождений⁶⁷.

Углеводород холестеран является аналогом стероида холестерина, относящегося к зоостеринам (холестерин $C_{27}H_{46}O$, т. пл. 149°, $[\alpha]_D = -39^\circ$); эргостан — аналог эргостерина, относящегося к микростеринам (эргостерин $C_{28}H_{50}$, т. пл. 165°, $[\alpha]_D = -130^\circ$); стигмастан — аналог стигмастерина, известного фотостерина (стигмастерин $C_{29}H_{52}$, т. пл. 170°, $[\alpha]_D = -40^\circ$).

В нефти (и других каустобиолитах) был обнаружен также ряд аналогов циклических политерпенов, а именно, дитерпаны C_{20} и тритерпаны C_{30} . Среди обнаруженных пентациклических тритерпанов были гаммацеран, фриделан и лупан:



Установлено также присутствие в нефти углеводородов со структурой тритерпана олеанана.

В нигерийской нефти было выделено несколько тритерпанов, представляющих собой твердые вещества, плавящиеся при относительно высоких температурах⁶⁸⁻⁷⁰. Тритерпан гаммацеран был изолирован из нефти (также из битума сланца Грин-Ривер) и тщательно исследован с применением масс-спектрометрии; его температура плавления 290°, $[\alpha]_{546}^{21} = +31,9 + 0,4^\circ$ ⁶⁹. Фриделан был обнаружен в нефтях Гюргянского

и Анастасиевско-Троицкого месторождений⁶⁷; тритерпаны лупан и моретан — в бакинской нефти Сураханского месторождения⁷⁴. В дополнение следует отметить, что в нигерийской нефти был также найден своеобразный пентациклический тритерпан, содержащий два цикла со спиранным сочленением⁷⁰.

Так как стероиды и тритерпаны построены из конденсированных алициклических колец, для них возможна стереоизомерия, зависящая от *цис*- или *транс*-расположения колец относительно друг друга, аналогично стереоизомерии пергидрофенантрена. В природных стероидах кольцо С занимает *транс*-положение относительно кольца В и кольца D, тогда как кольцо А по отношению к кольцу В может быть как в *цис*- так и в *транс*-конфигурации. Действительно, из битума сланца Грин-Ривер удалось выделить по два изомера холестерана, эргостана и стигматана, а именно 5 α - и 5 β -изомеры, в зависимости от положения атома водорода у пятого углеродного атома. 5 β -изомер (*транс*-сочленение колец А и В) обычно является преобладающим.

Стераны, так же как и стероиды, оптически активны, так как атомы углерода в местах соединений колец расположены асимметрично. Последнее должно было бы приводить к большому числу стереоизомеров. Так, например, у прегнана (стеран C₂₁) только за счет стереоизомерии могло бы существовать 128 стереоизомеров. При появлении двух дополнительных центров асимметрии (при введении в ядро заместителей) число возможных стереоизомеров достигнет 512. В действительности синтез стероидов в природе осуществляется с большой избирательностью, и среди огромного числа стероидов найдено лишь четыре пространственных формы скелета, отвечающих энергетически наиболее выгодной конфигурации. Это, естественно, относится и к стеранам.

Оптическая активность стеранов представляет особый интерес. Уже давно было отмечено, что нефти обладают оптической активностью; это служило основанием для утверждения, что нефть содержит компоненты, родственные природным органическим соединениям с асимметрическими молекулами. По-видимому, оптическая активность нефти в значительной мере обусловлена присутствием в ней углеводородов типа стеранов и тритерпанов. Более полные данные об оптически активных веществах нефти можно найти в работе⁷².

Для выделения и идентификации стеранов и тритерпанов пользуются различными методами. Из соответствующей фракции, содержащей парафины разветвленного строения и циклопарафины, выделяют концентрат тетрациклических и пентациклических углеводородов; при этом применяют термодиффузионное разделение, адсорбционное хроматографирование на активном угле, гель-проникающую хроматографию на декстране и др. Из полученного концентрата в свою очередь с помощью препаративной газожидкостной хроматографии получают концентраты стеранов (C₂₇, C₂₈ и C₂₉) и тритерпанов (C₃₀). Иногда концентраты стеранов обрабатываются тиокарбамидом для разделения α (*транс*)- и β (*цис*)-стеранов⁷³. Идентификация стеранов и тритерпанов производится с помощью аналитической газожидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии. Применение хромато-масс-спектрометрии оказалось весьма эффективным, так как характер фрагментации модельных стеранов и тритерпанов под влиянием электронного удара был предварительно хорошо изучен⁶⁶.

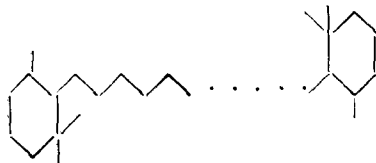
Следует отметить, что получение индивидуальных стеранов и тритерпанов, совершенно необходимых модельных углеводородов для их определения в нефти, сопряжено с известными трудностями. Описанные выше стераны (холестан, эргостан, стигматан) обычно получают из

соответствующих стеринов, содержащих двойные связи и гидроксильную группу. Стерины восстанавливают под давлением в атмосфере водорода в присутствии катализаторов или последовательно производят дегидратацию и гидрирование. При этом необходимо соблюдать такие условия реакции, при которых полученный насыщенный углеводород (стеран) по своему строению соответствовал бы исходному соединению, иначе говоря, не происходило бы перегруппировок и тем более разрыва пентаметиленового цикла.

Стераны и терпаны, как уже отмечалось, найдены в разных каустобиолитах, относящихся к различному, иногда весьма древнему, геологическому возрасту. Битуминозный сланец Грин-Ривер, стераны и тритерпаны которого были наиболее полно исследованы, по возрасту относится к эоцену (возраст около $52 \cdot 10^6$ лет). Стераны и терпаны обнаружены в органическом веществе более древних осадочных пород докембрийских отложений (возраст более 10^9 лет).

В настоящее время трудно дать оценку количественного содержания стеранов и терпанов в нефти, так как большинство определений носит качественный характер. Можно лишь отметить, что экстракт битума Грин-Ривер, состоящий из парафинов разветвленного строения и циклопарафинов (средний молекулярный вес 226—558), на 10% состоял из углеводородов биологического происхождения, среди которых изопренаны составляли 10%, терпаны 20 и стераны 20%. По-видимому, и в нефти стераны и тритерпаны находятся в относительно больших количествах, во всяком случае соизмеримых с количеством изопренанов.

В нефти и других каустобиолитах помимо изопренанов, стеранов и тритерпанов, обнаружены и другие биогенные углеводороды. К таковым, например, относится пергидро- β -каротин^{63, 66}:



Пергидро- β -каротин ($C_{40}H_{56}$) является гидрированным аналогом β -каротина — растительного пигмента.

В заключение этого раздела необходимо отметить, что дальнейшие исследования биогенных углеводородов различных нефтей будут полезными не только для расширения наших знаний о химическом составе нефтей, но и для решения геохимических аспектов происхождения нефти.

У. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СТРОЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП УГЛЕВОДОРОДОВ

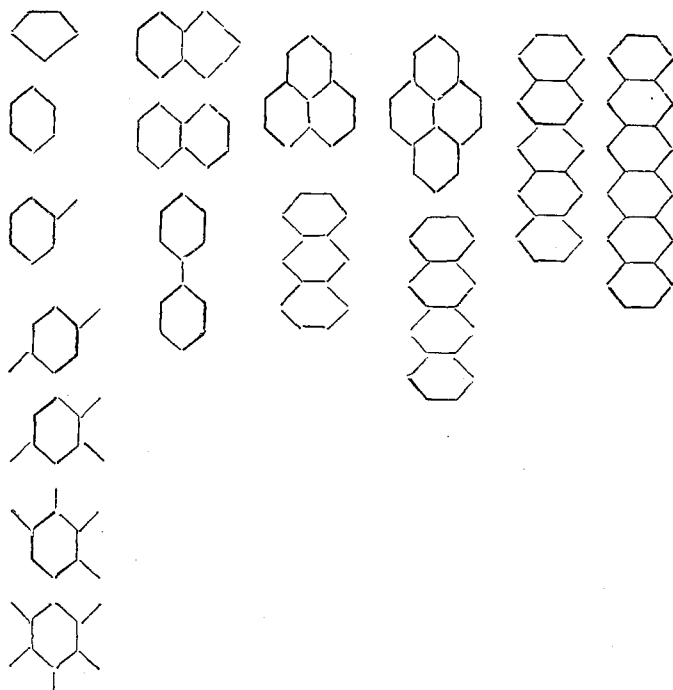
Выше уже отмечалось применение структурно-групповых методов для анализа высших фракций нефти, содержащих углеводороды относительно большого молекулярного веса. К таковым, например, относится метод $n-d-M$ Ван-Неса и Ван-Вестена для анализа масляных фракций нефти⁷⁴. В настоящее время благодаря широкому применению различных методов разделения углеводородов и использованию спектральных методов исследования может быть дана более общая и глубокая характеристика строения различных групп углеводородов в широком диапазоне температур кипения.

По масс-спектрам и ИК-спектрам в соответствующим образом выделенных фракциях могут быть охарактеризованы парафиновые углеводороды и нафтенy, могут быть определены циклопентановые и циклогексановые кольца, число колец в молекуле, число заместителей и их величина. Для исследования ароматических углеводородов применяют методы масс-спектрометрии, УФ-спектрометрии и ЯМР. При этом может быть установлен тип ароматического ядра молекулы (бензольное, нафталиновое, фенантроновое и др.)⁷⁵.

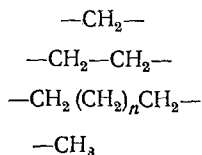
С помощью молекулярной спектроскопии в полициклических углеводородах определяется число циклов и лишь для некоторых углеводородов — их положение.

Был исследован ряд нефтей различных месторождений, включая фракции, перегоняющиеся при высоких температурах (до 470°). Ниже приведены структурные формулы (фрагменты) углеводородов, которые могут быть определены современными методами. Полициклические циклопарафины и смешанные углеводороды, содержащие циклогексановые и бензольные кольца, даны здесь условно в виде конденсированных систем.

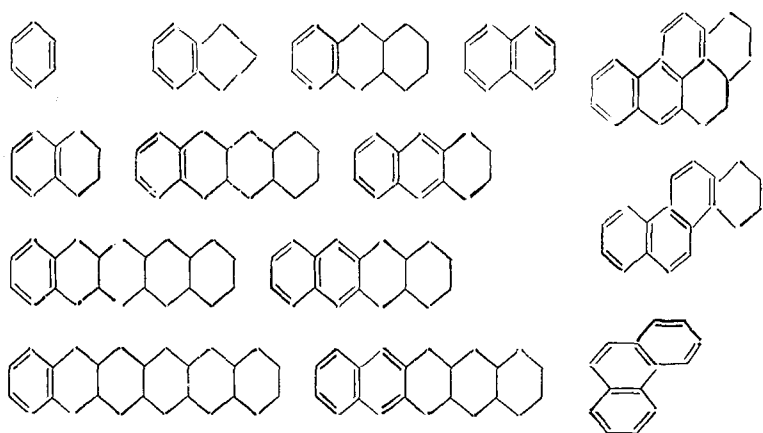
Цикланы



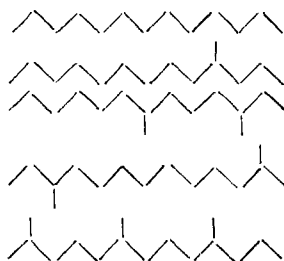
Алифатические цепи



Ароматические углеводороды



Алканы



Общая характеристика углеводородов нефти с использованием наиболее современных методов исследования помимо научного значения имеет существенное практическое значение, так как получаемые результаты могут быть использованы для оценки фракций, перерабатываемых в топлива и масла. Вместе с тем общая характеристика нефти является основой для последующих углубленных исследований специфических типов углеводородов.

VI. НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТИ

Изучение углеводородов средних и высших фракций нефти чрезвычайно затруднено из-за присутствия в них большого числа изомеров. Поэтому химики уже относительно давно стремились найти закономерности в содержании и распределении различных типов углеводородов нефти; такие закономерности должны наблюдаться, если состав нефти определяется некоторыми общими условиями ее происхождения из более или менее сходного органического материала. Найденные закономерности, естественно, облегчали бы и изучение химического состава нефти.

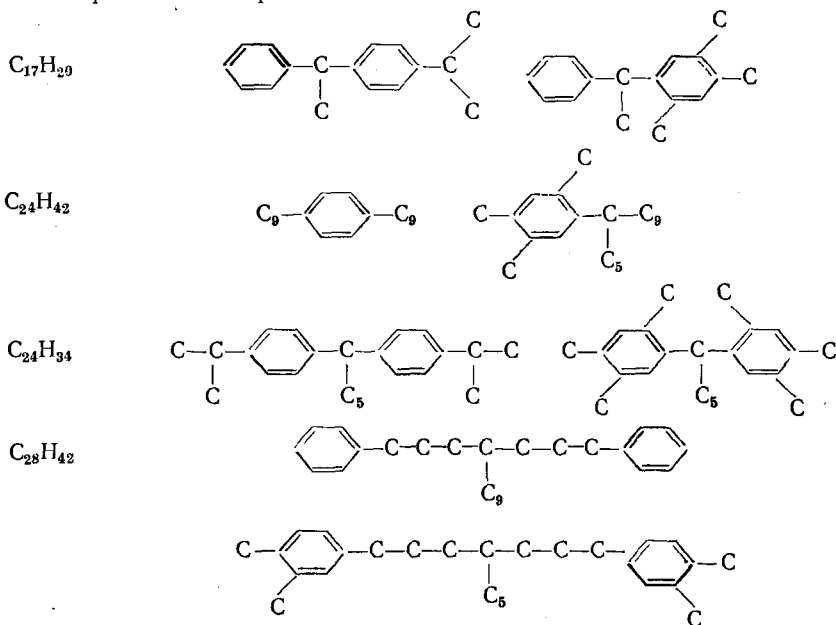
Можно, например, сделать весьма существенное общее заключение о составе ароматических углеводородов нефтяных фракций. Исследования Американского нефтяного института в свое время показали, что гидрирование синтетических полициклических углеводородов, состоящих из конденсированных бензольных колец, приводит к образованию цикланов, обладающих меньшей вязкостью и повышенным индексом вязкости, а гидрирование ароматических углеводородов, содержащих изолированные бензольные кольца, наоборот, ведет к увеличению вязкости и сни-

жению индекса вязкости^{16, 74, 76}. Вместе с тем было установлено, что гидрирование узких масляных фракций приводит к значительному снижению их вязкости, тем больше, чем больше бензольных колец содержится в углеводородах. На основании этого был сделан вывод, что полициклические ароматические углеводороды масляных фракций нефти практически все принадлежат к различного рода конденсированным системам (см.¹⁶, стр. 327).

К таким действительно «исключительным» типам полициклических углеводородов, при гидрировании которых наблюдается понижение вязкости, относят, например, алкилированные производные антрацена, фенантрена и нафтацена. Известно, однако, что гомологи нафталина, содержащие длинные алкильные группы (C_{18} — C_{26}), при гидрировании ведут себя как большинство ароматических углеводородов — их вязкость при этом повышается. Таким образом, не все ароматические углеводороды с конденсированными бензольными кольцами обнаруживают понижение вязкости при гидрировании.

Исследование физико-химических свойств около 50 углеводородов, а именно гомологов циклогексана и бензола, полициклических углеводородов, преимущественно бициклических углеводородов с изолированными кольцами состава C_{24} и C_{28} (отвечающих масляным фракциям нефти), дало основание для нового толкования строения ароматических углеводородов высших фракций нефти^{77, 78}. Было установлено, что ароматические углеводороды, содержащие метильные группы в кольце, вообще отличаются аномально высокой вязкостью по сравнению с другими алкилзамещенными ароматическими углеводородами того же молекулярного веса. Ароматические углеводороды, содержащие метильные группы, отличаются также более высокими значениями плотности и показателя преломления, меньшими молекулярными объемами и более высокими теплотами испарения. В табл. 5 приведены физико-химические характеристики некоторых алкилпроизводных бензола.

Аналогичные соотношения были получены и для углеводородов иного строения, отличающихся содержанием метильных групп в молекуле; некоторые из них приведены ниже:



Повышенная вязкость ароматических углеводородов с метильными группами в бензольных кольцах обусловлена повышенным межмолекулярным взаимодействием (относительно меньший молекулярный объем и более высокая теплота испарения). Такие углеводороды при гидрировании дают цикланы, вязкость которых не выше, а ниже вязкости исходных ароматических углеводородов.

Таким образом, понижение вязкости при гидрировании нефтяных фракций свидетельствует прежде всего о присутствии в этих фракциях значительных количеств метилзамещенных ароматических углеводородов (включая и полициклические конденсированные ароматические углеводороды). Причина указанной особенности метилзамещенных ароматических углеводородов неизвестна и требует специального рассмотрения. Здесь можно лишь отметить, что для молекул, содержащих

ТАБЛИЦА 5

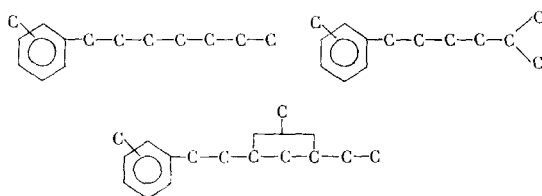
Физико-химические характеристики ароматических углеводородов

Формула	Строение	ρ_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярный объем, мл	Теплота испарения, ккал/моль		Вязкость, спз	
					50° С	0° С	50° С	0° С
C_8H_{10}		0,8670	1,4959	122,5	9,70	10,35	0,48	0,87
C_8H_{10}		0,8802	1,5055	120,6	10,05	10,63	0,56	1,06
C_9H_{12}		0,8620	1,4920	139,5	10,65	11,18	0,58	1,18
C_9H_{12}		0,8758	1,5048	137,2	11,06	11,64	0,72	1,32
C_9H_{12}		0,8944	1,5139	134,6	11,31	11,86	0,82	1,82
$C_{10}H_{14}$		0,8601	1,4898	155,9	11,67	12,29	0,68	—
$C_{10}H_{14}$		0,8904	1,5130	150,7	12,77	13,35	0,82	1,86

метильные группы, связанные с бензольным кольцом, наблюдается явление гиперконъюгации, которое может найти отражение и в некоторых особенностях их физико-химических свойств.

Полученный вывод о строении ароматических углеводородов нефти подтверждается и некоторыми данными непосредственных исследований углеводородов нефти. Например, среди ароматических углеводородов ромашкинской нефти состава C_{10} преобладают гомологи бензола с метильными группами. При переходе к высшим фракциям нефти гомологи бензола должны содержать и большие алкильные группы. По мнению зарубежных исследователей, в нефти среди алкилпроизводных бензола действительно преимущественно присутствуют углеводороды, содержащие метильные группы и одну большую алкильную группу³³.

Так, были исследованы ароматические углеводороды, алкилбензолы легкого газойля, выкипающего в пределах $230-305^\circ$ американской нефти (месторождение Понка)³³. Легкий газойль составлял 70% от нефти, выделенные ароматические углеводороды — 19,6% от легкого газойля. Для выделения и разделения углеводородов были использованы адсорбционная хроматография на силикагеле, адсорбция на молекулярных ситах, газожидкостная хроматография; для определения строения «средней» молекулы применялись низковольтная масс-спектрометрия и ЯМР. Было установлено, что алкилбензолы легкого газойля состава $C_{13}-C_{15}$ состоят главным образом из ди- и тризамещенных алкилбензолов. Дизамещенные алкилбензолы преимущественно содержат одну метильную группу и одну длинную алкильную группу C_7 и C_8 в положениях 1,3 и 1,2. Типичные диалкилбензолы могут быть представлены в следующем виде:



В последней формуле указаны два возможных положения метильной группы в алкильной цепи.

Аналогичное исследование ароматических углеводородов, содержащих одно бензольное кольцо, выделенных из тяжелого газойля и легкого масляного дистиллята ($305-405^\circ$) той же нефти, показало, что в этих погонах содержится около 75% алкилбензолов состава $C_{24}-C_{26}$ с одной длинной алкильной группой и несколькими, иногда тремя или четырьмя, метильными группами; часть таких алкилбензолов может содержать и этильные группы³⁴. Интересно отметить, что в этих же погонах были обнаружены оптически активные углеводороды типа тетра- или пентацикланобензола $C_{25}-C_{26}$, $[\alpha]_D^{25}=6$.

Систематические исследования углеводородов нефти, проводившиеся по программе 6-го проекта Американского нефтяного института, как известно, дали возможность сделать ряд выводов об углеводородном составе нефтей. Особенно следует отметить вывод о том, что относительное количественное содержание углеводородов в пределах каждого типа углеводородов (парафины нормального строения, парафины разветвленного строения, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, алкилбензолы) для различных нефтей примерно одинаково. Некоторые частные случаи этого общего заключения уже отмечались.

Рассмотрим возможную причину указанной общности в составе нефтей, относится ли это обобщение лишь к бензиновым фракциям или может быть распространена на углеводороды большего молекулярного веса и будет ли оно справедливо для нефтей, резко различающихся по возрасту.

Уже относительно давно было высказано предположение, что нефть представляет собой равновесную смесь углеводородов, образовавшуюся в результате тех или иных каталитических реакций, протекающих, например, под влиянием алюмосиликатов — природных глин, при определенных температурах около $150-250^\circ$. Так, Фрост³⁹ и Обрядчиков⁴⁰ впервые установили, что содержание циклогексана и метилциклопентана в самых различных нефтях отвечает равновесным концентрациям этих углеводородов при температурах $\sim 150-300^\circ$.

При температурах в пределах 150—300° отношение равновесных концентраций циклогексана и метилциклопентана (K_p) при различных температурах выражается следующими значениями:

$T, ^\circ\text{C}$	K_p
150	1,38
200	0,89
250	0,63
300	0,48

Примерно такие же соотношения наблюдаются и для содержания обоих углеводородов в различных нефтях. Знание температурных условий образования нефти с учетом возможных превращений углеводородов (или исходных соединений) под влиянием природных катализаторов типа алюмосиликатов, казалось, могло бы объяснить различия в химическом составе различных нефтей и открыло бы новые возможности для исследования самого химического состава нефти. Установив равновесные соотношения углеводородов в пределах определенной группы при указанной температуре, например при 200°, и определив термодинамически наиболее устойчивые структуры углеводородов, можно было бы заранее предвидеть их содержание и количественные соотношения в нефти; в особенности это было бы полезным при определении содержания в нефти структурных и пространственных изомеров различных типов углеводородов.

Имеется ряд публикаций по стереохимии и относительной устойчивости углеводородов^{46, 64, 81, 82}. К настоящему времени изучены стереохимия и равновесные соотношения (относительная устойчивость) в ряду алкилциклопентанов состава C_7 — C_9 , алкилциклогексанов состава C_8 — C_{12} , различных бицикланов состава C_8 — C_{10} , алкилдекалинов состава C_{11} — C_{12} , алкиладамантанов состава C_{11} — C_{13} . Широко исследуются конформационные особенности алканов и цикланов.

Полученные результаты представляют несомненную ценность для характеристики некоторых типов углеводородов и определения их в нефти. В нефти, например, в ряде случаев действительно наблюдается преобладание термодинамически наиболее устойчивых бицикланов.

Изучение относительной устойчивости изомерных форм метилбицикло[3,2,1]октанов и метилбицикло[2,2,1]октанов на примере синтетических модельных углеводородов⁸³ позволило в дальнейшем идентифицировать в отечественных нефтях различного происхождения девять метилбицикло[3,2,1]октанов и метилбицикло[2,2,2]октанов. Было установлено, что из идентифицированных углеводородов во фракции 125—150° нефти Грязевая сопка⁸⁴ и фракции 70—180° балаханской нефти⁸⁵ в наибольшем количестве присутствует наиболее устойчивый 1-метилбицикло[3,2,1]октан, а относительно менее устойчивые 2,3- и 6-замещенные метилбицикло[3,2,1]октаны содержатся в нефти в значительно меньших количествах. Имеются и другие примеры такого рода.

Таким образом, рассматриваемое направление изучения углеводородов, основанное на определении равновесных соотношений углеводородов и их относительной термодинамической устойчивости при определенных температурах, дает ценные указания для последующих непосредственных исследований углеводородов нефти.

Вместе с тем необходимо отметить, что до настоящего времени неясны пределы применимости такого подхода к изучению углеводородов нефти. Неизвестно, какие типы углеводородов находятся в нефти в равновесных соотношениях, отвечающих определенной температуре. Нельзя считать

строго установленными и температурные пределы образования углеводородов нефти. Термодинамическая устойчивость углеводородов в значительной степени зависит от температуры.

Можно полагать, что в нефти содержится три группы углеводородов. К первой группе относятся биогенные углеводороды, сохранившие структуру исходных природных соединений, как, например, изопренаны, стераны, тритерпаны и другие еще не изученные углеводороды, количественные соотношения в ряду которых естественно могут не соответствовать равновесным. Эти соотношения определяются количественным содержанием природных соединений в исходном веществе нефти. Ко второй группе можно отнести те типы углеводородов, в пределах которых количественные соотношения углеводородов соответствуют равновесным (при определенной температуре); к третьей группе — углеводороды, образовавшиеся в результате ряда превращений и не сохранившие свою первоначальную структуру, состав которых, однако, по тем или иным еще не выясненным причинам не соответствует равновесному. Надо иметь в виду, что количественные соотношения углеводородов могли изменяться и в результате вторичных процессов (адсорбция породами, в особенности при миграции нефти, и др.).

Необходимы дальнейшие исследования биогенных углеводородов нефти, а также определение типов углеводородов, количественное содержание которых может отвечать равновесным; это в свою очередь требует дальнейших глубоких исследований углеводородного состава нефти в целом. Такие исследования позволят уточнить и один из важнейших вопросов геохимии нефти — вопрос о температурных условиях образования нефти.

При обсуждении различных аспектов углеводородного состава нефти неоднократно затрагивались и некоторые вопросы, так или иначе относящиеся к проблеме происхождения нефти. Для исследователей, занимающихся изучением химического состава нефти, в настоящее время все в большей степени становится необходимым рассматривать новые данные о составе нефти с точки зрения общих современных представлений о происхождении нефти. Вероятно, именно на этом пути будут сделаны и наиболее крупные обобщения.

В данном обзоре были рассмотрены лишь некоторые вопросы, связанные с изучением углеводородов нефти и нефтяных фракций. Такие весьма важные вопросы этого направления химии нефти, как исследование химического состава масляных фракций и смазочных масел, исследование высокомолекулярных (включая и углеводороды) соединений нефти и другие, требуют специального освещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Наметкин, Собрание трудов, Изд-во АН СССР, М., т. 1, 1954; т. 2, 3, 1955.
2. Нефти СССР. Справочник, «Химия», М., т. 1, 1971; т. 2, 3, 1972; т. 4, 1974; дополнит. том., 1975.
3. Г. Г. Ашумов, Азербайджанские нефти, Изд-во АН АзССР, Баку, 1961.
4. Нефти Северного Кавказа, Справочная книга, Гостоптехиздат, М., 1963.
5. Е. Г. Ивченко, Г. В. Севастьянова, Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР, Гостоптехиздат, М., т. 1, 1963; т. 2, 1967.
6. С. Н. Павлова, З. В. Дриацкая, Нефти восточных районов СССР, Гостоптехиздат, М., 1958, 1962, 1967.
7. Нефти и газы Нижнего Поволжья, под ред. И. Б. Фейгельсона, А. Г. Габриэляна, Саратов, 1967.
8. Е. А. Робинзон, Нефти Татарской АССР, Изд-во АН СССР, М., 1960.
9. Нефти Татарской АССР, Справочная книга, «Химия», М., 1966.
10. А. Н. Ниязов, Нефти Туркмении, Изд-во АН Туркм. ССР, Ашхабад, 1962.

11. Г. Х. Ходжаев, Н. Д. Рябова, П. П. Дмитриев, Нефти Узбекистана, Изд-во АН УзССР, Ташкент, 1959.
12. В. Т. Скляр, Е. В. Лебедев, Нефти Украины, «Наукова думка», Киев, 1962.
13. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, П. А. Бажулин, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, М. М. Сущинская, Г. А. Тарасова, С. А. Ухолов, Определение индивидуального состава бензинов прямойгонки комбинированным методом, Изд-во АН СССР, М., 1959.
14. А. Ф. Платэ, В сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 217.
15. А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, А. Н. Кислинский, Г. Д. Гальперн, Там же, стр. 236.
16. Ф. Д. Россини, Б. Дж. Мэйр, А. Дж. Стрейф, Углеводороды нефти, Гостоптехиздат, М., 1957.
17. Ф. Россини, Б. Мэйр, V Междунар. нефтяной конгресс, Гостоптехиздат, М., т. 4, 1961, стр. 72.
18. B. J. Mair, Z. Vopen, J. Chem. Eng. Data, 12, 432 (1967).
19. З. К. Оленина, Ал. А. Петров, Нефтехимия, 9, 129 (1969).
20. Газоконденсаты и нефти, под ред. С. Р. Сергиенко, Изд-во АН Туркм. ССР, Ашхабад, 1968.
21. Сб. Конденсаты Средней Азии, под ред. С. Р. Сергиенко, «Илым», Ашхабад, 1969.
22. С. Ф. Моисейков, В. С. Толстенов, С. Р. Сергиенко, Нефть и конденсаты Туркмении, «Недра», М., 1971.
23. С. Р. Сергиенко, Нефтехимия, 9, 909 (1969).
24. I. A. Musayev, L. M. Rozenberg, P. I. Sanin, S. S. Nifontova, G. D. Galpern, M. M. Kusakov, I. B. Ushakova, Proceeding of the Sixth World Petroleum Congress, Frankfurt-on-Main, 1963, Section V, Paper 21, p. 31.
25. Г. В. Севастьянова, П. И. Санин, И. А. Мусаев, Е. Г. Ивченко, К. М. Вайсберг, Нефтехимия, 7, 694 (1967).
26. Л. М. Розенберг, И. Б. Ушакова, И. С. Генех, П. И. Санин, Там же, 6, 659 (1966).
27. К. М. Вайсберг, З. П. Печерникова, Ал. А. Петров, Там же, 12, 669 (1972).
28. С. Р. Сергиенко, Е. В. Лебедева, Избирательное каталитическое дегидрирование высокомолекулярных углеводородов, Изд-во АН Туркм. ССР, Ашхабад, 1961.
29. Н. А. Нечитайло, А. В. Топчиев, Л. М. Розенберг, Е. М. Терентьева, Ж. физ. химии, 34, 2694 (1960).
30. B. J. Mair, Oil and Gas J., 62, № 37, 130 (1964).
31. F. D. Rossini, J. Chem. Educ., 37, 554 (1960).
32. B. J. Mair, F. J. Mayer, Analyt. Chem., 36, 351 (1964).
33. B. J. Mair, J. M. Barnewall, J. Chem. Eng. Data, 9, 282 (1964).
34. B. J. Mair, Там же, 12, 126 (1967).
35. S. Landa, V. Machacek, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 5, 1 (1933).
36. P. V. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc., 79, 3292 (1957).
37. А. Ф. Платэ, З. К. Никитина, Т. А. Бурцева, Нефтехимия, 1, 599 (1961).
38. P. V. R. Schleyer, M. M. Donaldson, J. Am. Chem. Soc., 82, 4645 (1960).
39. Е. И. Багрий, Е. И. Амосова, П. И. Санин, Нефтехимия, 6, 665 (1966).
40. B. J. Mair, M. Shamaienger, N. C. Kronsop, E. D. Rossini, Analyt. Chem., 31, 2082 (1959).
41. S. Landa, S. Hala, Erdöl und Kohle, 11, 698 (1958).
42. З. В. Якубсон, О. А. Арефьев, Ал. А. Петров, Нефтехимия, 13, 345 (1973).
43. П. И. Санин, Е. И. Багрий, Н. Н. Цицугина, А. А. Сучкова, И. А. Мусаев, Э. Х. Курашова, Там же, 14, 333 (1974).
44. S. Hala, S. Landa, Erdöl und Kohle, 19, 737 (1966).
45. С. Ланда, Нефтехимия, 7, 475 (1967).
46. Ал. А. Петров, Химия нафтеннов, «Наука», М., 1971, стр. 355.
47. A. Schneider, R. W. Warren, E. I. Ianoski, J. Am. Chem. Soc., 86, 5365 (1964).
48. С. Ланда, Л. Мандик, В сб. Химико-технологического ин-та, Технология топлива, Д29, Прага, 1973, стр. 111.
49. С. Ланда, Л. Мандик, Там же, стр. 99.
50. Е. И. Багрий, П. И. Санин, Т. Н. Долгополова, Нефтехимия, 9, 353 (1969).
51. С. Ланда, В. Подружкова, Там же, 14, 547, 551 (1974).
52. И. Б. Ушакова, Л. М. Розенберг, И. С. Генех, П. И. Санин, Там же, 8, 651 (1968).
53. М. И. Красавченко, А. А. Михновская, Н. В. Никитина, А. Л. Цедилина, Ал. А. Петров, Там же, 9, 651 (1969).
54. Ал. А. Петров, А. Л. Цедилина, С. Д. Пустыльников, М. И. Красавченко, Н. Н. Абриютина, З. В. Якубсон, Там же, 13, 779 (1973).
55. R. A. Dean, E. V. Whitehead, Tetrahedron Letters, 21, 768 (1961).
56. I. G. Bendoraitis, B. L. Brown, L. S. Heppner, Analyt. Chem., 34, 49 (1962).
57. I. G. Bendoraitis, B. L. Brown, L. S. Heppner, см. ²⁴, Paper 15, p. 158.
58. Organic Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin, 1969, Ch. 2.
59. М. Кальвин, Химическая эволюция, «Мир», М., 1971.

60. Л. М. Розенберг, И. Б. Ушакова, И. С. Генех, Ф. Г. Унгер, Б. А. Смирнова, Т. А. Заботнова, Л. А. Сосулина, А. А. Полякова, П. И. Санин, Нефтехимия, 9, 331 (1969).
61. В. J. Mair, T. B. Hwang, B. G. Ruberto, *Analyt. Chem.*, 39, 838 (1967).
62. Ф. Г. Унгер, И. Б. Ушакова, Л. М. Розенберг, А. А. Полякова, П. И. Санин, Нефтехимия, 10, 444 (1970).
63. G. Eglinton, *Advances in Org. Geochem.*, Pergamon Press, Oxford — Braunshweig, 1972, p. 29.
64. Ал. А. Петров, Химия алканов, «Наука», М., 1974, стр. 204.
65. J. R. Hills, G. W. Smith, E. V. Whitehead, *J. Institute of Petroleum*, 56, № 549, 127 (1970).
66. E. J. Gallegos, *Analyt. Chem.*, 43, 1151 (1971).
67. С. Д. Пустыльников, Н. А. Абрютина, Ал. А. Петров, Нефтехимия, 15, 183 (1975).
68. J. R. Hills, E. V. Whitehead, *Nature*, 209, 977 (1966).
69. J. R. Hills, E. V. Whitehead, D. E. Anders, J. J. Cummings, W. E. Robinson, *Chem. Commun.*, 1966, 752.
70. J. B. Hills, G. W. Smith, E. V. Whitehead, *Nature*, 219, 243 (1968).
71. И. Б. Ушакова, В. Г. Заикин, И. С. Генех, Б. А. Смирнов, П. И. Санин, Нефтехимия, 15, 635 (1975).
72. M. Louis, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 23, 299 (1968).
73. E. Gelpi, P. C. Wezolek, E. Jang, A. Z. Burlingame, *Analyt. Chem.*, 43, 864 (1971).
74. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. Состав масляных фракций нефти и их анализ, ИЛ, М., 1954.
75. К. И. Зимица, А. А. Полякова, Н. И. Лулова, А. Г. Сирюк, С. А. Леонтьева, Тр. VIII Мирового нефтяного конгресса, Дискуссионный симпозиум, 20, М., 1971.
76. R. W. Schiessler, H. Sutherland, *Proc. Petrol. Inst.*, 32, 74 (1952).
77. П. И. Санин, Е. И. Багрий, Ал. А. Петров, Е. А. Никитская, А. Л. Цедилина, Нефтехимия, 3, 835 (1963).
78. П. И. Санин, Ал. А. Петров, Е. И. Багрий, Тр. Конференции по химии, химической переработке нефти и природного газа, Будапешт, 1965, стр. 778.
79. А. В. Фрост, Нефт. хозяйство, № 3—4, 36 (1946).
80. С. Н. Обрядчиков, Там же, № 3—4, 39 (1946).
81. Э. Х. Курашова, И. А. Мусаев, В. Н. Новикова, Б. А. Смирнов, П. И. Санин, Нефтехимия, 13, 3 (1973).
82. Э. Х. Курашова, И. А. Мусаев, В. Н. Новикова, П. И. Санин, Там же, 15, 190 (1975).
83. А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, А. А. Бобылева, Н. И. Гусарь, С. В. Витт, ДАН СССР, 163, 902 (1965).
84. В. К. Солодков, Н. С. Воробьева, А. А. Михновская, Ал. А. Петров, Нефтехимия, 7, 511 (1967).
85. Е. И. Багрий, П. И. Санин, Н. С. Воробьева, Ал. А. Петров, Там же, 7, 515 (1967).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва