

Б А К А Л А В Р И А Т

ОБЩАЯ НЕФТЕХИМИЯ

Е. И. Тупикин

www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

Е. И. ТУПИКИН

ОБЩАЯ НЕФТЕХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Издание второе, стереотипное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2019

УДК 665.71
ББК 24.1я73
Т 85

Тупикин Е. И.
Т 85 **Общая нефтехимия: Учебное пособие.** — 2-е изд.,
стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. —
320 с. — (Учебники для вузов. Специальная литера-
тура).

ISBN 978-5-8114-4105-1

В настоящем пособии рассматриваются положения общей нефтехимии, которые позволят оптимально организовать самостоятельную работу по изучению основных понятий нефтехимии, органической химии, экологических понятий и закономерностей, особенности реализации и взаимодействия различных групп экологических факторов, особое внимание уделено антропогенным факторам, охарактеризованы и обоснованы мероприятия по охране природы.

Пособие предназначено для студентов ВПО и СПО, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС: «Химия», «Химические технологии», «Техносферная безопасность и природообустройство», «Прикладная геология, горное дело, нефтегазовое дело и геодезия», «Образование и педагогические науки», где предусмотрен курс общей нефтехимии, очно-заочной форм обучения.

УДК 665.71
ББК 24.1я73

Рецензенты:

О. И. СЕРЕБРЯКОВ — доктор геолого-минералогических наук,
профессор Астраханского государственного университета;
Э. Ф. МАТВЕЕВА — кандидат педагогических наук,
доцент кафедры органической, неорганической и фармацевтической химии
Астраханского государственного университета.

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019
© Тупикин Е. И., 2019
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие по дисциплине «Общая нефтехимия» для студентов является базисной составной частью учебно-методического комплекса, позволяющего оптимально освоить основы нефтехимии на уровне действующего Федерального Государственного стандарта, обеспечивающего получение высшего профессионального образования на уровне квалификации «бакалавр».

Это пособие соответствует программе данной учебной дисциплины на основе ныне действующего Федерального стандарта. В нем учебный материал рассредоточен в четырех крупных разделах, которые подразделяются на более мелкие разделы.

Первый раздел посвящен рассмотрению общих свойств нефти и характеристике химии классов органических веществ, образующих нефть, а содержание трех остальных крупных разделов посвящено рассмотрению особенностей переработки нефти (первичной, вторичной, третичной), свойствам и применению нефтепродуктов, технологиям их получения.

В данном учебном пособии достаточное внимание уделено особенностям воздействия нефтедобычи, нефтехимической промышленности, транспортировки нефтепродуктов и нефти на природные экологические процессы, проблемам, при этом возникающим, а также способам разрешения этих проблем.

Каждый подраздел снабжен комплексом заданий, которые студенту необходимо выполнить для самопроверки освоения учебного материала.

Учебное пособие является основой (наряду с другими источниками и дидактическими материалами) освоения студентами профессиональных компетенций, связанных со знаниями и умениями в области нефтехимии, основ экологии и природоохранной деятельности в нефтедобывающей и нефтехимической отраслях экономики.

Раздел первый
**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
НЕФТИ**

1.1. НЕФТЬ — ПРИРОДНЫЙ ЖИДКИЙ МИНЕРАЛ

1.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИРОДНОЙ НЕФТИ

Природные растворы твердых и газообразных углеводородов и некоторых их производных в жидких углеводородах называется нефтями.

Нефти — природные (естественные) смеси большого числа веществ; их химический состав зависит от месторождений, поэтому свойства их непостоянны в определенных пределах. Нефть является природным жидким минералом, так как содержится в недрах Земли и имеет свои месторождения, а также характеризуется определенным происхождением, как и многие минералы, в том числе и твердые.

Нефти характеризуются элементным, групповым, фракционным и химическим составами.

Элементный состав нефти показывает массовую долю (%) химических элементов, содержащихся в данной нефти.

Групповой состав нефти представляет собой количественное соотношение отдельных групп (классов) углеводородов и других соединений.

Под фракционным составом нефти подразумевают содержание (процентное, по массе или объему) в ней фракций, выкипающих в определенных температурных интервалах.

Эти показатели имеют большое значение в технологии переработки нефти и использовании полученных нефтепродуктов.

Нефти разных месторождений содержат одни и те же химические компоненты, имеют одинаковый качественный элементный состав, но различаются соотношением парафинов, циклопарафинов, ароматических и нафтенароматических углеводородов. В жидких углеводородах нефти растворены смолисто-асфальтеновые высокомолекулярные соединения, содержащие до 88% углерода, около 10% водорода и до 14% других элементов.

Для описания химического состава различных разновидностей нефти применяют понятие «характеризующий фактор» — параметр, определяющий химическую природу и степень парафинистости нефтепродукта. Характеризующий фактор предопределяет технологические и другие свойства нефти и нефтепродуктов, из нее получаемых.

Углеводородный и элементный состав нефтей некоторых месторождений показан на рисунке 1.1. Из него следует, что содержание алканов превалирует на всех месторождениях, колеблясь от 52 до 64%, а циклоалканов больше, чем аренов (ароматических углеводородов).

Нефтяными месторождениями называют одну или совокупность нескольких залежей нефти на конкретной земной территории, которая может занимать большие площади.

По запасам нефти месторождения подразделяют на:

- мелкие — количество нефти не превышает 10 млн т;
- средние — от 10 до 100 млн т нефти (к таким месторождениям относят Кукмоль, Верх-Тарское и др.);
- крупные — от 100 млн до 1 млрд т (Каламкас, Правдинское и др.);
- гигантские, или крупнейшие — 1–5 млрд т нефти (Ромашкино, Самотлор и т. д.);
- уникальные (супергигантские) — более 5 млрд т (к самым крупным месторождениям можно отнести залежи на Аль-Гаваре, Большом Кургане, в Эр-Румайле).

Для нефтедобычи используют нефтяные скважины, которые строят в процессе бурения (рис. 1.2).

Российская Федерация богата нефтяными месторождениями.

Состав нефти

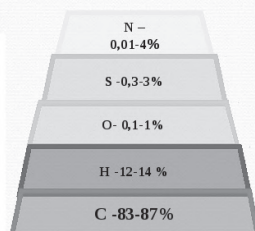


Рис. 1.1

Углеводородный состав некоторых месторождений Российской Федерации



Рис. 1.2

Вид нефтяной скважины

В настоящее время на территории Российской Федерации открыто более двадцати территорий, где нефть активно добывается. С каждым годом число обнаруженных нефтяных месторождений увеличивается, но из-за сегодняшних низких цен на нефть разработка новых месторождений невыгодна (касается малых и средних месторождений). Основная часть месторождений находится в арктических морях, что затрудняет их разработку из-за сложных климатических условий.

Есть и другая проблема — доставка нефти и газа на нефтеперерабатывающие заводы. По этой причине на территории РФ имеется небольшое число пунктов, осуществляющих первичную и вторичную нефтепереработку. Так, на востоке России такой завод есть на острове Сахалин, а другой находится на материковой части. И так в целом по РФ. Обусловлено это тем, что на территории России имеется много крупных месторождений нефти, и по законам капитализма нефть выгоднее добывать и не перерабатывая поставлять в другие страны как сырье, что, безусловно, не экономично и не природосообразно.

Наиболее крупными месторождениями нефти в РФ являются Самотлорское, Ромашкинское, Приобское и др.

Для примера охарактеризуем некоторые крупные месторождения РФ.

Уренгойское месторождение является одним из самых больших и занимает второе место в мировом рейтинге. Количество природного газа здесь составляет примерно 10 триллионов кубических метров, а нефти — меньше примерно на 15%. Находится это месторождение в Тюменской области, в Ямало-Немецком автономном округе. Название было дано в честь небольшого поселения Уренгой, которое располагается неподалеку. После открытия месторождения в 1966 году тут вырос небольшой городок. Первые скважины начали свою работу в 1978 году. Они функционируют по сегодняшний день.

Находкинское газовое месторождение тоже достойно упоминания. Несмотря на то что количество природного газа здесь оценивается в 275 млрд кубических метров, в нем

находится большое количество «черного золота». Первые добычи начались только через 28 лет после открытия — в 2004 году.

Туймазинское месторождение нефти находится около города Туймазы, что в республике Башкортостан. Оно было открыто в 1937 году. Нефтедержащие пласты залегают относительно неглубоко, примерно на 1–2 км под землей. На сегодняшний день Туймазинское месторождение входит в ТОП-5 крупнейших мест по запасам нефти. Разработка началась еще в 1944 году и успешно ведется до сих пор. Залежи нефти располагаются на площади примерно 40×20 километров. Использование передовых методов добычи нефти позволило извлечь основные запасы газа и нефти за 20 лет. Кроме того, из девонских пластов было добыто примерно на 45–50% нефти больше, чем при использовании классических способов.

В дальнейшем оказалось, что количество нефти в этом месте больше, чем ожидалось, поэтому она добывается и сейчас.

Многообразие химического состава нефтей предопределяет многообразие ее физических свойств.

Нефти представляют собой маслянистые жидкости различного цвета и запаха, нерастворимые в воде и легче ее. Бывают светлые (светло-желтые, светло-бурые) и темные (черно-смоляного цвета) нефти, что зависит от наличия в них асфальтенов и нефтяных (нафтеновых) кислот.

Так как нефти являются смесью разных веществ, то они не имеют постоянной температуры кипения: с ростом температуры из нее выделяются вещества, обладающие более низкой температурой кипения, чем другие компоненты нефти.

Нефть, добытая из недр и не подвергшаяся обработке, называется **сырой нефтью**.

Сырая нефть в своем составе содержит и неорганические вещества, важнейшим среди которых является вода, растворенные неорганические газы (диоксид углерода и др.) и соли (преимущественно хлориды и сульфаты натрия, кальция и др.).

Нефти являются очень сложными смесями переменного состава, поэтому говорить о константах нефти нельзя, кроме того, состав и свойства нефти существенно изменяются в зависимости от месторождений. Тем не менее для характеристики нефти необходимо определение ряда физико-химических свойств, с тем чтобы оценить ее состав и товарные качества.

Плотность относится к числу наиболее распространенных показателей, характеризующих нефти. Это масса определенного объема, являющаяся отношением масс к объему (ρ). Особое значение этот показатель имеет при расчете нефтей, занимающих данный объем, или для определения объема нефтей. Это важно как для расчетно-конструктивных исследований, так и для практической работы на местах производства, транспортировки и потребления нефтей. Величины плотности у нефти сильно различаются. Она колеблется в пределах 0,77–2,0, хотя в большинстве случаев укладываются в более узкие пределы 0,83–0,96 (тыс. кг/м³).

Вязкость (внутреннее трение) — свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое нефть оказывает при перемещении одной ее части относительно другой под влиянием действия внешних сил.

Различают динамическую и кинематическую вязкость нефтей.

Значение вязкости при характеристике нефтей очень велико. Наибольшее значение вязкость имеет при расчете нефтепроводов, при расчетах, связанных с подачей топлива, и т. д.

Нефть характеризуется не температурами кипения, а **температурными пределами начала и конца кипения** и выходом отдельных фракций, перегоняющихся в определенных температурных интервалах. По результатам перегонки судят о фракционном составе. Определение температурных пределов кипения отдельных фракций нефти, а также процентного содержания этих фракций в составе нефти имеет большое значение для определения характеристик этой нефти.

Температура вспышки — это температура, при которой нефть, нагреваемая при определенных условиях, выделяет такое количество паров, которое образует с воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.

Температурой воспламенения называется температура, при которой нагреваемый при определенных условиях нефтепродукт загорается и горит не менее 5 секунд.

При понижении температуры часть компонентов нефти становится более вязкими и малоподвижными, растворенные углеводороды могут выделяться из нефти в виде кристаллов, что значительно осложняет товарно-транспортные операции и эксплуатацию нефтей при пониженных температурах. Температуру, при которой нефть переходит в малоподвижное состояние, называют **температурой застывания**.

КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТИ

Классификации нефти строятся на разных основах. Это или генетические, или технологические классификации. Первые из них учитывают состав исходного материала и условия его преобразования, а вторые характеризуют нефть как сырье для производства тех или иных нефтепродуктов.

По генетической классификации нефти подразделяют на гумитосапропелитовые, сапропелитовые и сапропелитогумитовые типы по соотношению остатков высших и низших растений в их составе.

Типы подразделяют на классы и группы по степени преобразования компонентов в анаэробной среде.

Принятая в России технологическая классификация делит их на три класса по содержанию серы ($I < II < III$), три типа по выходу фракций, перегоняющихся до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T^1 > T^2 > T^3$), четыре группы по потенциальному содержанию базовых масел ($M^1 > M^2 > M^3 > M^4$), две подгруппы по индексу вязкости ($И^1 > И^2$) и три вида по содержанию твердого парафина ($П^1 < П^2 < П^3$).

В целом нефть характеризуется шифром, составляемым последовательно из обозначения класса, типа, группы, подгруппы и вида, которым соответствует данная нефть.

Классификация, имеющая признаки научной и технологической, была построена на основе группового состава нефти. В соответствии с ней нефти делятся на шесть классов: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтенно-ароматические, нафтенноароматические, ароматические.

Каждый класс включает в себя нефти с преобладанием одного-двух компонентов группового состава или с их примерно равным содержанием.

Промышленно-генетическая классификация нефти, аналогичная разработанной к настоящему времени для углей, пока отсутствует. Вероятно, это связано с тем, что разнообразие жидких горючих ископаемых намного меньше, чем твердых горючих ископаемых, а их свойства легче стандартизуются по сравнительно просто определяемым кривым интервалам температур кипения фракций и групповому составу.

Принятые в разных странах национальные системы классификаций можно достаточно успешно применять в международной торговле нефтью и нефтепродуктами и с их помощью планировать направления переработки нефти конкретного месторождения.

Задания для самостоятельной работы

1. Что такое нефть и можно ли применять термин «нефти» и почему?
2. Назовите основные углеводородные компоненты нефтей.
3. Что такое элементный, групповой, химический и фракционный составы нефтей, в чем их различие?
4. Кратко охарактеризуйте три физико-химических свойства нефтей.
5. Что такое нефтяное месторождение, каковы их виды? Кратко охарактеризуйте три месторождения в Российской Федерации.
6. Назовите виды классификаций нефтей и принципы, на которых они основаны, а также раскройте практическое значение этих классификаций.

1.1.2. ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

О существовании нефти было известно в глубокой древности. Нефть добывали на берегу реки Евфрат (Ирак) за 4–6 тыс. лет до н. э. Древнегреческие летописцы Геродот и Плиний называли черное маслянистое вещество, применяемое и как горючее, и как связующее, «нафта». О добыче «черного масла» в Ферганской впадине было известно еще во время похода Александра Македонского.

Нефть применялась как компонент получения вещества для покрытия дорог, для бальзамирования трупов (Древний Египет), в военных целях, в качестве горючего вещества (Древняя Греция), в медицине и т. д.

На следующих этапах развития цивилизации области применения нефти все более расширялись. Это вызвало необходимость нахождения нефтяных месторождений, в связи с этим возрос интерес к происхождению нефти, условиям нефтеобразования как теоретическим предпосылкам научной базы поисков локализации нефти, то есть мест скопления нефти.

В формировании теоретических основ возникновения жидкого природного минерала можно условно выделить несколько этапов.

1-й этап — с древнейших времен по XVII в. (стихийные ненаучные представления).

Первой известной теорией была теория арабского ученого Их-Ван-эс-Сафа (950 гг. н. э.). Он считал, что «элементы» — «вода» и «воздух» — созревают под действием огня, образуя два вторичных элемента — «огненную серу» и «водяную ртуть». Эти два последних элемента смешиваются с разным количеством «земли» и в зависимости от температуры образуют минералы, находящиеся в земле, включая битуминозную субстанцию, такую, как нефть, имеющую «высокий воздух», поэтому нефть огнеопасна.

В конце XVII в. существовало представление об образовании нефти в результате перегонки янтаря, при этом каменный уголь является остатком этой перегонки.

Интересным было предположение П. Ф. Генкеля (первая половина XVII в.) о том, что нефть образуется из остан-

ков животных и растений, и это было гениальной догадкой ученого. В 1750 г. немецкий ученый Шпильман писал, что нефть образуется из растений, преимущественно из ели. Были и другие предположения о происхождении нефтей.

2-й этап (середина XVIII–XIX вв.) — этап разработки первых научных представлений о генезисе нефти.

Первой теорией, научно обосновавшей органическое происхождение каменных углей и нефти, были высказывания М. В. Ломоносова в трактате «О слоях земных».

Интересно отметить, что в ряде работ, посвященных этой проблеме, были высказаны весьма курьезные предположения. Так, одним из таких курьезов является «творение» некоего варшавского каноника, в котором утверждается, что Земля в райский период была настолько плодотворна, что на большой глубине содержала жировые примеси. После грехопадения этот жир частично испарился, а частично погрузился в землю, смешиваясь с различными веществами. Всемирный потоп содействовал превращению его в нефть.

В другом «творении» американского нефтепромышленника конца XIX в. утверждалось, что нефть возникла из мочи китов на дне полярных морей и по подземным каналам проникла в Пенсильванию.

Эти курьезы упоминаются в связи с тем, что обывательские представления могут исказить научную картину мира, опошлять и оглуплять научные представления, особенно в периоды реставрации клерикальности.

В этом периоде проводятся различные эксперименты, моделирующие предполагаемые процессы, в результате которых из органических соединений, входящих в состав растений или животных, можно получать смеси соединений, напоминающих нефть.

Параллельно научной гипотезе органогенного генезиса нефти в этот период разрабатывалась гипотеза об абиогенном (неорганическом, минеральном) нефтегенезисе. Автором этой научной гипотезы был Д. И. Менделеев (эта гипотеза получила название карбидной). Он считал, что во время горообразовательных процессов по трещинам, рассе-

кающим земную кору, поверхностная вода просачивалась в глубь Земли к металлическим массам. Взаимодействие ее с карбидами железа приводило к образованию оксидов металлов и углеводов. Углеводороды по тем же трещинам поднимались в верхние слои земной коры и насыщали пористые породы, образуя месторождения.

Так, к концу XIX в. сформировались, казалось бы, противоположные представления о генезисе нефти, каждое из которых имеет научное обоснование, но не способно ответить на ряд вопросов, связанных с особенностями состава нефтей и характера месторождений.

3-й этап (середина XX в. и современность).

В течение этого времени окончательно формируются современные научные представления о генезисе нефти. Преодоление противоречий между биогенным и абиогенным происхождением нефти пока не разрешено, так как нет достаточного количества научных данных, и это требует проведения дополнительных исследований.

Большое значение в этот период имели труды И. М. Губкина и его книга «Учение о нефти», в которых он убедительно обосновал гипотезу образования нефти из рассеянного количества органического вещества, накапливавшегося в значительных осадках морских бассейнов.

Резюмируя рассмотренные представления о генезисе нефтей, можно выделить несколько теорий происхождения нефти.

1. Достаточное распространение имеет **гипотеза минерального происхождения нефти**, которая возникла во второй половине XIX в. и развивалась как альтернатива биогенной концепции. Это связано с тем, что биогенная теория при попытке быть универсальной не могла объяснить ряд важных фактов и удовлетворительно обосновать некоторые собственные принципиальные теоретические положения. К ним относятся:

- крайняя неравномерность в распространении запасов нефти на Земле;
- отсутствие существенных специфических признаков «нефтематеринских» горных пород, кроме наличия

рассеянной нефти, близкой по составу к обычной нефти;

- невозможность количественного объяснения образования крупнейших и гигантских месторождений нефти и газа за счет рассеянного в окружающих породах органического вещества и др.

Сущность минерального генезиса нефти сводится к следующему.

Нефтегазообразование и формирование нефтяных и газовых месторождений рассматривается как одно из проявлений природного процесса — дегазации Земли. Этот процесс (в разных его формах) является одним из основных факторов эволюции Земли, сформировавших ее современный облик, создавших на ранних этапах геологической истории гидросферу, атмосферу и биосферу.

Глубинная дегазация связана с активными зонами земной коры, для которых характерны наличие глубинных разломов, высокая сейсмичность и вулканизм. Основными компонентами газовых смесей являются водные пары, диоксид углерода, водород, сероводород, азот и углеводороды. Первым высказал предположение об абиогенном генезисе А. Гумбольдт. Позднее оно получило развитие в трудах Д. И. Менделеева. В XX в. были осуществлены исследования, подтвердившие ряд положений этой гипотезы. Были осуществлены синтезы, позволяющие из неорганических веществ получить компоненты, образующиеся в процессах нефтепереработки, что актуально в связи с тем, что нефть является невозобновляемым источником сырья. Однако, несмотря на ряд обоснований, теория абиогенеза нефти не смогла объяснить некоторых особенностей состава нефти, в частности, того, что в ее составе имеются вещества, являющиеся производными веществ, входящих в состав живого вещества, например растений. Это является определенным аргументом в пользу теории (гипотезы) органического генезиса нефти.

2. Теория органического происхождения нефти.

Основателем этой теории является М. В. Ломоносов. Основы этой теории развивались в трудах многих ученых и наибольшее развитие получили в трудах И. М. Губкина.

Теория состоит в следующем: останки организмов сначала преобразовывались в каменный уголь, а затем в нефть. В осадочных породах всегда содержится очень незначительное количество органического вещества (всего 0,2–0,9%). Изучение его состава показало, что оно состоит из веществ, напоминающих жироподобные вещества, содержащиеся в остатках растений на дне морей, а по своему молекулярному строению похоже на соединения, входящие в состав нефти. Благодаря этому некоторые ученые считают доказанной возможность образования углеводородов нефти из липоидов, белков и углеводов, которые входили в состав животных организмов.

В 1921 г. японскому ученому Кобаяси удалось получить искусственную нефть при перегонке жира рыб без давления, но в присутствии катализатора — ускорителя реакции. Подобные опыты были проведены и другими исследователями. Это натолкнуло их на мысль, что такими катализаторами в природных условиях могут быть глины, содержащие вещества-катализаторы, и что в глинистых толщах рассеянное органическое вещество превращается в нефть. Поэтому такие глинистые толщи получили название «нефтепроизводящих», или «нефтематеринских».

Биогенная концепция нефтегенеза объясняет основные особенности распространения и состава нефти:

- установлено, что более 99% месторождений нефти и газа сосредоточено в осадочных горных породах. Ими являются породы, образовавшиеся из донных отложений древних водных бассейнов, в которых развивалась жизнь;
- осадочные породы (глины, песчаники, известняки и др.) характеризуются широким распространением дисперсных битуминозных веществ («диффузно-рассеянной нефти»), близких по составу к обычной нефти;
- общее количество рассеянной нефти в осадочной оболочке Земли намного превышает общее количество нефти в месторождениях;

- в нефтегазоносных регионах залежи нефти и газа стратифицированы, то есть в каждом регионе приурочены в основном к пластам горных пород определенного возраста;
- химический состав нефти в месторождениях и состав рассеянной нефти в горных породах имеют много сходных черт с составом живого вещества: в них присутствуют биомолекулы или их фрагменты (изопrenoиды, порфирины и др.), часть которых обуславливает оптическую активность нефти, присущую живому, и т. д.

Биогенная концепция происхождения нефти не представляет собой единую законченную теорию. В ее рамках по сей день остаются дискуссионными принципиальные вопросы:

- стадии литогенеза, с которыми в основном связано нефтеобразование;
- источники энергии для синтеза нефтяных углеводородов из керогена;
- механизм собирания рассеянных углеводородов в скопления;
- формы и энергия миграции нефти в горных породах;
- происхождение типов нефтей и др.

На все эти вопросы биогенная концепция пока не дает однозначных ответов — большинство решений имеют альтернативы.

3. К теории абиотического нефтегенеза примыкает **гипотеза космического происхождения нефти**, выдвинутая в 1892 году М. А. Соколовым.

Ее суть сводится к минеральному синтезу углеводородов из простых веществ, но на первоначальной, космической стадии формирования Земли.

Представляется возможным принять положения и неорганического, и органического происхождения нефти и проводить исследования в области сочетания этих представлений, так как и та и другая концепции в некоторой степени дополняют друг друга и позволяют практически осуществлять разведку месторождений, нефтедобычу и нефтепереработку.

Задания для самостоятельной работы

1. Кратко охарактеризуйте основные этапы становления представлений о нефтегенезе.
2. Назовите фамилии четырех ученых, внесших вклад в развитие научных представлений о происхождении нефти. В чем состояли достижения этих ученых?
3. В чем состоит суть абиогенного генезиса нефти, кто является родоначальником этой теории (гипотезы)?
4. В чем состоит суть биогенного генезиса нефти, кто является родоначальником этой теории (гипотезы)?
5. Назовите три положения, которые нельзя объяснить на основе биогенной теории нефтегенеза.

1.1.3. НЕФТЬ И ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ

Хоть нефть и является природной (естественной) смесью, она в контакте с большинством организмов (кроме некоторых бактерий) оказывает на них негативное воздействие. Это воздействие проявляется в следующем.

Человек теснит природу, которая отвечает агрессией на агрессию. Одним из ответов является значительное проседание грунта в местах активной откачки нефти. Это происходит как на суше, так и на участках морского дна, на которых расположены разрабатываемые месторождения. В критических случаях скорость проседания может достигать 81 см в год. Учеными отмечается и прямая зависимость между активной откачкой нефти и активизацией мелких землетрясений.

Добыча нефти оказывает свое негативное воздействие и на Мировой океан, в котором ежегодно по разным причинам оказывается до 10 млн т нефти. Результаты аэрофотосъемки показывают, что около трети всей поверхности уже покрыто тонкой нефтяной пленкой, вызывающей массовую гибель морской фауны и птиц.

Большой ущерб природным экологическим процессам на Земле доставляет использование нефти в качестве топлива, так как при сгорании нефти и нефтепродуктов в атмосферу выбрасывается огромное количество диоксида



Рис. 1.3

Попадание нефти и нефтепродуктов в гидросферу



Рис. 1.4

Воздействие нефти на фауну

углерода, сернистых соединений и оксидов азота. За время существования человечества соотношение углекислого газа и кислорода значительно изменилось: уровень кислорода упал на 0,02%, углекислого газа увеличился на 12%. Эти изменения не только сами по себе отрицательно воздействуют на общее состояние живого вещества на Земле, но и вызывают парниковый эффект, изменение климата и т. д.

Добыча нефти и экологические проблемы, начинающиеся уже на стадии ее активной добычи, связаны с изменением внешнего облика природных ландшафтов, нарушением растительного покрова, сокращением популяций животных, загрязнением оболочек Земли и т. д.

Рассмотренные положения делают необходимым проведение мероприятий по охране природы по преодолению негативного воздействия нефтедобывающей и нефтехимической промышленности. Ими являются:

- охрана и рациональное использование водных ресурсов;
- охрана атмосферного воздуха;
- охрана и рациональное использование земель;
- охрана недр.

В нефтяной (нефтедобывающей и нефтехимической) промышленности проводится комплекс мероприятий, направленных на уменьшение расхода воды. В частности, для поддержания пластового давления используются сточные воды и воды, извлеченные вместе с нефтью.

Основными показателями «Плана мероприятий по охране и рациональному использованию водных ресурсов» являются:

- забор воды — определяет весь объем воды, забираемой собственными водозаборами из различных поверхностных источников (рек, морей, озер и т. д.), подземных источников, городского водопровода и т. д. Суммарный объем забора воды устанавливают с учетом потерь при транспортировке воды до потребителя;
- водопотребление (общее использование воды) — показатель, отражающий суммарный объем воды различ-

ной категории, используемой на собственные нужды по разным направлениям;

- использование оборотной воды — включает в себя расход воды оборотного водоснабжения, при отсутствии которого потребовалось бы использование равноценного количества свежей воды; количество воды в системе оборотного водоснабжения поддерживается постоянным; убыль воды из системы (безвозвратное потребление, потери в производстве, при испарении и т. д.) возмещается свежей водой из источника водоснабжения;
- повторно-последовательное использование воды — учитывает объемы отработанной, а затем вторично используемой воды (той воды, которая прошла через станции очистки); дождевые стоки и другие воды, которые после соответствующей очистки и обработки направляются в систему производственного водоснабжения;
- передача воды другим предприятиям и организациям — показатель, отражающий суммарный объем воды, передаваемой другим потребителям в производство, очистку или захоронение, а также в системы канализации других организаций для очистки и сброса;
- водоотведение (сброс сточных вод) — определяет суммарные объемы всех видов сточных вод независимо от их происхождения и характера (производственные, коммунальные, шахтные и др.), в том числе полученные со стороны для их очистки. При определении объемов сброса сточных вод исходят из условия снижения их объема за счет рационального использования воды для технологических нужд и нужд охлаждения технологических сред, сокращения сброса неочищенных вод до нормативного уровня и до нуля. Из общего объема водоотведения выделяется сброс сточных вод в поверхностные водоемы;
- извлечение из сточных вод ценных веществ — определяет стоимость уловленных веществ, которые используются как самостоятельные продукты на предприятии или передаются на переработку другим предприятиям.

«План мероприятий по охране атмосферного воздуха» обеспечивает сокращение поступления вредных для человека и природной среды веществ, выбрасываемых с отходящими газами стационарными источниками тепла промышленных предприятий и вентиляционным воздухом. Они связаны с совершенствованием технологии и оснащения источников вредных выбросов в атмосферу установками для их улавливания и обезвреживания.

В нефтяной промышленности мероприятиями по охране атмосферного воздуха являются:

- герметизация системы сбора, транспорта, хранения, переработки нефти;
- утилизация попутного нефтяного газа, ликвидация факелов;
- сбор выхлопных газов при бурении скважин с применением двигателей внутреннего сгорания и др.

Основными плановыми показателями являются:

- количество вредных веществ, отходящих от всех стационарных источников загрязнения, — учитывает сумму вредных веществ, содержащихся в технологических газах, вентиляционном воздухе, а также выделяющихся при производстве и транспортировке продукции;
- количество улавливаемых и обезвреженных веществ — отражает сумму вредных веществ, улавливаемых газоочистными и пылеулавливающими установками;
- количество загрязнителей, выбрасываемых стационарными источниками загрязнения в атмосферу, — учитывает сумму вредных веществ, не подвергающихся улавливанию;
- количество загрязнителей, выбрасываемых передвижными (транспортными) источниками загрязнения, — отражает сумму вредных веществ, содержащихся в выхлопных газах транспортных двигателей (оксидов углерода, азота; углеводородов — для бензиновых двигателей, твердые частицы и оксиды азота — для дизельных двигателей).

При планировании мероприятий по охране воздушного бассейна используется понятие предельно допустимого содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Содержание вредных веществ не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК). Кроме показателя ПДК используют показатель предельно допустимого выброса вредных веществ в атмосферу (ПДВ), величина которого не должна превышать значения ПДК. Размер ПДВ зависит от многих факторов, в том числе от высоты источника выброса (от уровня земли), от условий рассеивания в воздухе вредных веществ, скорости оседания их в атмосфере, объема газо-воздушной смеси и др.

При разработке «Плана мероприятий по охране и рациональному использованию земель» необходимо планировать мероприятия, способствующие снижению негативного воздействия нефтяной промышленности в связи с выбытием земель из сельскохозяйственного оборота. Они включают в себя комплекс работ организационно-хозяйственного, агротехнического, лесомелиоративного характера, которые направлены на предохранение земель от эрозии, селей, иссушения, заболачивания и других нежелательных процессов, а также на повышение плодородия и продуктивности сельскохозяйственных угодий.

Основными мероприятиями являются: создание лесозащитных насаждений, искусственное изменение поверхности земельных склонов путем создания террас (террасирование), строительство гидротехнических сооружений, приведение земель в первоначальное состояние после их промышленного использования, способствующее полезному их использованию в сельском хозяйстве, лесонасаждения и др.

В нефтегазодобывающей промышленности необходимо проведение значительных работ по предотвращению или снижению потравы посевов, вырубке леса, порчи земель в процессе бурения, разработки месторождения. После окончания строительства скважин производится рекультивация земельных участков, которые были отведены на эти цели. Производится восстановление продуктивного земельного слоя, ликвидируется загрязнение участков.

План мероприятий по охране земель содержит показатель рекультивации земель, определяющий объем восстановления и приведения в состояние, пригодное для использования в народном хозяйстве земель, нарушенных при добыче полезных ископаемых, производстве геологоразведочных, строительных работ (сюда же относится восстановление земель, высвобождаемых из-под отвалов, терриконов, мусора и т. д.).

«Планирование мероприятий по охране недр» отражает перечень работ, обеспечивающих совершенствование системы и методов разработки месторождений полезных ископаемых. Рациональное использование минеральных ресурсов определяется полнотой извлечения полезных ископаемых из недр при добыче.

В нефтегазовой промышленности мероприятия по охране недр группируют так:

- повышение степени извлечения геологических запасов нефти (газа), то есть увеличение конечной нефтегазоотдачи;
- предупреждение преждевременной обводненности залежей нефти и газа в результате нарушения технологии их разработки;
- предупреждение открытых нефтегазовых фонтанов в результате нарушения технологии бурения скважин;
- ликвидация потерь нефти (газа) при добыче, подготовке, транспортировке и переработке;
- сокращение потерь попутного нефтяного газа путем более полной его утилизации;
- увеличение глубины переработки нефти (газа);
- сокращение расхода нефти и газа как топлива, более широкое использование их в качестве сырья для нефтехимии.

Плановыми показателями мероприятий по охране являются ликвидация скважин и разные виды капитального ремонта, в том числе ремонт устья скважин, ремонт перетоков.

Мероприятия по охране недр должны обеспечить надежную изоляцию продуктивных, водоносных горизонтов

в процессе их вскрытия, герметизацию устья скважин при их ликвидации по различным причинам. Важным условием охраны недр является строгое выполнение требований соблюдения проектной сетки скважин, четкое попадание забоя бурящихся скважин в намеченный круг. Процесс разработки месторождений нефти или газа должен проходить в строгом соответствии с проектом (технологической схемой) и подвергаться экологической экспертизе.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите три аспекта воздействия нефтегазовой промышленности на природные экологические процессы.
2. Обоснуйте двумя примерами необходимость проведения природоохранных мероприятий в нефтегазовой промышленности.
3. Поясните, почему в нефтегазовой промышленности необходим комплексный подход к охране природной среды и в чем он состоит.
4. Охарактеризуйте особенности охраны атмосферы в нефтегазовой промышленности.
5. Охарактеризуйте особенности охраны гидросферы в нефтегазовой промышленности.
6. Охарактеризуйте особенности охраны недр в нефтегазовой промышленности.

1.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ И ВОДОРОДОМ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ НЕФТЕЙ

1.2.1. ВАЖНЕЙШИЕ ПОНЯТИЯ И СВЕДЕНИЯ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ПОНИМАНИЯ НЕФТЕХИМИИ

Как было показано выше, основную массу нефтей образуют органические вещества, принадлежащие к разным классам углеводородов и других органических веществ. Поэтому для понимания особенностей нефтехимии и нефтепереработки необходимо актуализировать представления о некоторых важнейших видах химической связи, специфических понятиях органической химии, строении молекул органических веществ и т. д.

ГОМОЛОГИ И ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ РЯДЫ

Особенностью органических веществ является то, что они образуют группы соединений, сходных по составу, которые называют гомологическими рядами.

Гомологический ряд — это совокупность органических веществ, имеющих одинаковый качественный состав, сходное строение, содержащих одинаковые функциональные группы и отличающихся одно от другого на одну или несколько групп CH_2 .

Группа CH_2 — это гомологическая разность.

Определение понятия «гомолог» составьте *самостоятельно*, исходя из того, что гомолог — это органическое вещество, являющееся членом гомологического ряда.

Органические соединения объединены в довольно большое число гомологических рядов. Основу большинства из них составляет гомологический ряд метана (см. 1.2.2).

Примеры гомологов:

CH_4 (метан) и C_3H_8 ; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (пропан); отличаются друг от друга на две группы CH_2 ;

C_2H_4 (этен) и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ (бутен-1); отличаются друг от друга на две группы CH_2 .

ИЗОМЕРЫ, ИЗОМЕРИЯ

Для органических веществ большое значение имеет изомерия, которая является одной из причин многообразия органических веществ.

Явление существования изомеров называется *изомерией*.

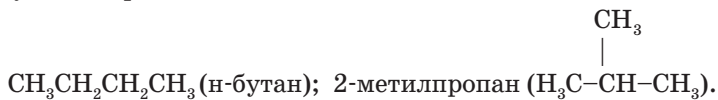
Изомерами называются вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав (имеющие одинаковую эмпирическую формулу), но различное расположение атомов в молекуле (разное строение), а вследствие этого — различные свойства.

Например, формула $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ характеризует два вещества: диметиловый эфир ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$) и этанол ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), то есть эти вещества являются изомерами.

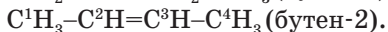
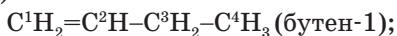
Изомерия — сложное явление. Существуют разные виды изомерии.

Для углеводородов, входящих в состав нефтей, характерны следующие:

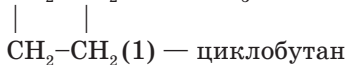
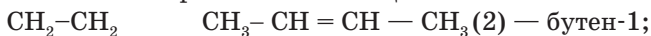
1. Изомерия строения углеводородной цепи. Изомеры отличаются друг от друга расположением атомов углерода в углеводородной цепи:



2. Изомерия положения кратной (двойной или тройной) связи:



Межклассовая изомерия — изомеры принадлежат к разным классам органических веществ:



Углеводороды 1 и 2 являются межклассовыми изомерами; первое вещество относится к циклопарафинам, а второе — к алкенам.

Для веществ, содержащихся в нефти, возможны и другие виды изомерии.

РАДИКАЛЫ

В органической химии большое значение имеют особые частицы — радикалы, знание о которых необходимо для составления названий органических веществ и для понимания сущности реакций в органической химии. Радикалы могут состоять из одного или нескольких атомов, характеризоваться различным составом и валентностью. Их обязательным признаком является наличие одной или нескольких незавершенных электронных пар, обуславливающих высокую химическую активность таких частиц. Специфическими для органической химии являются углеводородные радикалы. Группа атомов углерода и водорода, обладающая одной или несколькими незавершенными электронными парами и поэтому высокой химической активностью и коротким сроком жизни, называется углеводородным радикалом. По числу незавершенных электронных пар (неспаренных электронов) различают одно-, двух- и более валентные радикалы. Рассмотрим примеры разных групп радикалов исходя из их валентности.

Одновалентные радикалы:

1) $\cdot\text{Cl}$ ($-\text{Cl}$): атом хлора является одновалентным радикалом, так как содержит один неспаренный электрон;

2) $\cdot\text{CH}_3$ ($-\text{CH}_3$) — метил;

3) $-\text{C}_2\text{H}_5$ ($\cdot\text{C}_2\text{H}_5$) или $(\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ — этил;

4) $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) или $[-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]$ — пропил;

5) $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ [$\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] или $[-\text{CH}-\text{CH}_3]$ — изопропил;



6) $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ или $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ — н-бутил и т. д.

Радикалы 2–6 являются предельными углеводородными. Существуют одновалентные непредельные радикалы, например $\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ — винил, а также ароматические, например $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (фенил), и т. д.

Примечание: незавершенную электронную пару (неспаренный электрон) можно обозначать или «·» (что более правильно), или «-» (это не совсем точно, так как таким способом обозначают химическую связь; в литературе последнее применяют чаще; в данном пособии используются оба способа).

Название одновалентного радикала образуется заменой окончания «ан» на окончание «ил» в названии предельного углеводорода [метан (CH_4) — метил ($\cdot\text{CH}_3$)].

Существуют и многовалентные радикалы, например:

1) $=\text{CH}_2$ (метилен);

2) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (этилиден) и т. д.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

В составе нефти встречаются не только углеводороды. В нефтях имеются вещества, содержащие функциональные группы, определяющие свойства различных классов органических веществ (спиртов, карбоновых кислот и др.).

Функциональная группа — это атом или группа атомов, определяющие все характерные свойства данного класса соединений или конкретного вещества.

Органические вещества в своем составе имеют большое число функциональных групп, некоторые из которых мы рассмотрим:

- гидроксидная группа, или гидроксогруппа ($-\text{OH}$); она определяет характерные свойства спиртов и фенолов;

- карбонильная группа ($=C=O$) определяет свойства кетонов;
- альдегидная группа ($-C=O$)



представляет собой карбонильную группу, которая связана одной химической связью с водородом, а другой — с радикалом; характеризует типичные свойства альдегидов;

- карбоксильная группа ($-COOH$ или $H-O-C=O$)



характеризует свойства органических кислот;

- аминогруппа ($-NH_2$) определяет свойства первичных аминов.

Существуют и другие функциональные группы.

ОСОБЕННОСТИ НОМЕНКЛАТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

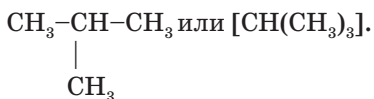
Номенклатура органических веществ — это их названия. Органические вещества многообразны, их открывали или синтезировали в разное время, поэтому и названия сначала были бессистемными. Позднее были разработаны принципы составления названий органических соединений.

На современном этапе развития органической химии существует три типа названий органических веществ.

1. Тривиальная (историческая) номенклатура: названия веществам присваивались по источнику получения, автору, синтезировавшему (открывшему) вещество, например: глицерин, уксусный альдегид и т. п.

2. Рациональная номенклатура: для группы веществ название строится по определенным правилам. Так, при составлении названия гомологов парафинов избирается скелет какого-либо соединения (метана, например), называют радикалы, которые с ним связаны, и прибавляют название вещества, скелет которого был избран.

Примером рационального названия может служить триметилметан, формула которого:



Вещество названо так потому, что в центре формулы избран скелет метана, в котором три атома водорода заменены на три радикала метила (CH_3).

Главным недостатком рациональной номенклатуры является отсутствие общих принципов составления названий.

3. Систематическая номенклатура (ИЮПАК) — самая совершенная на сегодняшний день номенклатура, которую наиболее часто используют.

Названия органических веществ по ИЮПАК составляют на основе общих принципов, принятых международным научным сообществом. Разберем некоторые наиболее важные из них.

3.1. В основе систематической номенклатуры лежат названия гомологов метана, то есть алканов (их необходимо знать).

3.2. Производными гомологов метана являются одновалентные радикалы. Для названия одновалентного радикала необходимо в названии гомолога заменить окончание «ан» на «ил» (например, этан — этил). В названиях двухвалентных радикалов окончание «ан» заменяют на «илиден».

3.3. Составляя названия алкенов (гомологи этилена), вместо окончания «ан» вводят окончание «ен» (этан — этен); для алкинов (гомологов ацетиленов) вводится окончание «ин» (этан — этин); для алкандиенов (диеновых углеводородов) — окончание «диен» (бутан — бутadiен). Циклопарафины называют добавлением к названию гомолога метана приставки «цикло» (пропан — циклопропан) и т. д.

3.4. Названия одноатомных предельных спиртов составляют добавлением к названию углеводорода окончания «ол» (метан — метанол).

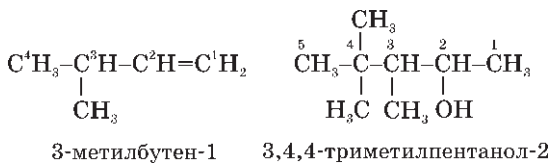
3.5. Кетоны называют, добавляя к названию углеводорода окончание «он» (пропан — пропанон); альдегиды — к названию углеводорода добавляют окончание «аль» (метан — метаналь). Название кислоты составляют, вводя в

название углеводорода, из которого она получилась, окончание «овая» и слово «кислота» (метан — метановая кислота) и т. д.

Рассмотрим некоторые особенности составления названий веществ по систематической номенклатуре:

- выбирается самая длинная углеводородная цепь, желательно прямая; в нее обязательно должны входить функциональные группы, кратные (двойные или тройные) связи (если такие имеются);
- атомы углерода нумеруются, причем нумерация начинается от того атома, ближе к которому располагается радикал, двойная (тройная) связь, функциональная группа;
- в начале названия записывают номера атомов углерода (обязательно для каждого радикала), около которых располагаются углеводородные радикалы; называют число радикалов греческим числительным (2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса и т. д.); записывают название радикала, причем радикалы называют в порядке их усложнения (сначала метил, потом этил и т. д.);
- название вещества завершает название соединения, в скелете которого располагаются перечисленные радикалы; полное завершение названия включает в себя номер атома углерода, около которого находится двойная или тройная связь (берется меньший номер) или функциональная группа.

Рассмотрим примеры составления названий органических веществ:



Примечание: в органической химии очень часто используют тривиальные названия, которые необходимо запоминать.

Задания для самостоятельной работы

1. Найдите среди приведенных формул веществ те, которые являются гомологами: а) C_2H_2 ; б) C_2H_4 ; в) C_6H_{12} ; г) C_3H_6 .
2. Напишите формулы и назовите одновалентные радикалы, которые можно получить из: а) метана; б) этана; в) пропана (два радикала).
3. Найдите среди приведенных формул веществ те, которые являются изомерами:
а) CH_3-CH_2-OH ; б) $CH_3-CH_2-CH_2-OH$; в) CH_3-O-CH_3 ;
г) $CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3$.
4. Напишите формулы функциональных групп, которые характеризуют: а) фенолы; б) кетоны; в) карбоновые кислоты.
5. Напишите формулу 2,3-диметил-3 этилгексена-1.

1.2.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для понимания сущности химических процессов, протекающих в нефтехимии, необходимо знание особенностей химических связей, так как от строения вещества зависят их свойства. Для веществ молекулярного строения, которыми является большинство органических веществ, большое значение имеют представления о строении молекул, которые базируются на учении о химической связи.

Химическая связь — силы, приводящие к образованию молекул или других структур (кристаллов, межмолекулярных образований и т. д.).

Химическая связь возникает как между отдельными атомами, имеющими неспаренные («валентные») электроны, так и между молекулами и отдельными частями макромолекул (полимерных молекул) или между всеми частицами, находящимися в немоллекулярном образовании — кристалле.

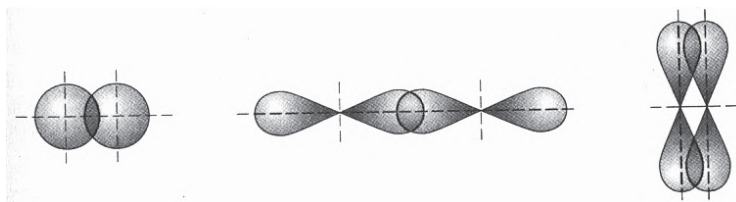


Рис. 1.5

Схема, иллюстрирующая понятие «общая электронная пара» (заштрихованные области — «общая электронная пара»)

Различают три типа химической связи — ковалентную, водородную и металлическую. Металлическая связь для органических веществ не характерна.

Ковалентная связь. *Общая характеристика ковалентной связи.* В природе наиболее распространенным типом химической связи является ковалентная связь.

Химическая связь, возникающая за счет образования общих электронных пар, называется ковалентной.

Общая электронная пара — максимальная плотность электронного облака, возникающая при перекрывании электронных облаков атомов, образующих химическую связь (рис. 1.5).

Механизмы образования общей электронной пары. Общая электронная пара может образовываться по обменному и донорно-акцепторному механизмам.

Обменный механизм образования общей электронной пары состоит в том, что валентная орбиталь данного атома, содержащая один электрон, взаимодействует с аналогичной валентной орбиталью другого атома, в результате чего возникает связывающая молекулярная орбиталь, то есть общая электронная пара (рис. 1.6).

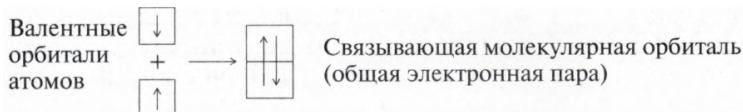


Рис. 1.6

Схема обменного механизма образования ковалентной связи

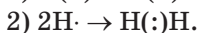
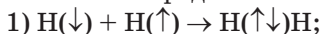


Рис. 1.7

Схема донорно-акцепторного механизма образования ковалентной связи

Молекула водорода образуется по обменному механизму из двух атомов: $2 \text{H} = \text{H}_2$.

Это можно представить в виде схем:

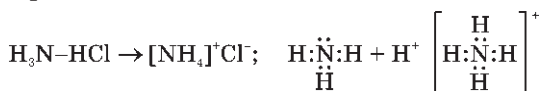


В них (:) или ($\uparrow\downarrow$) — общая электронная пара (связывающая молекулярная орбиталь).

Ковалентную связь, осуществляемую общей электронной парой, образованной по обменному механизму, называют обменной ковалентной связью.

Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи состоит в том, что происходит взаимодействие валентной, содержащей два электрона, орбитали донора с валентной, вакантной (не содержащей электронов) орбиталью акцептора, сопровождающееся возникновением связывающей молекулярной орбитали (общей электронной пары) (рис. 1.7).

Примером возникновения донорно-акцепторной связи служит образование иона аммония:



Ковалентную связь, осуществляемую общей электронной парой, образованной по донорно-акцепторному механизму, называют донорно-акцепторной ковалентной. Она характерна для комплексных соединений, например, солей аммония, аминов и т. д.

Виды связи по полярности. Неполарная ковалентная связь — химическая связь, осуществляемая общей элек-

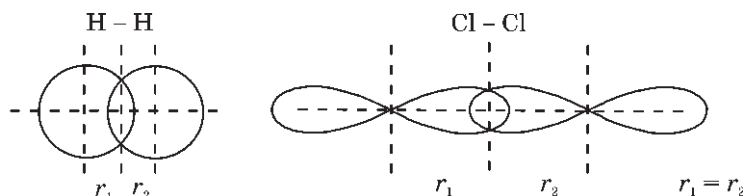


Рис. 1.8

Схема неполярной ковалентной связи (r — расстояние между ядром и общей электронной парой)

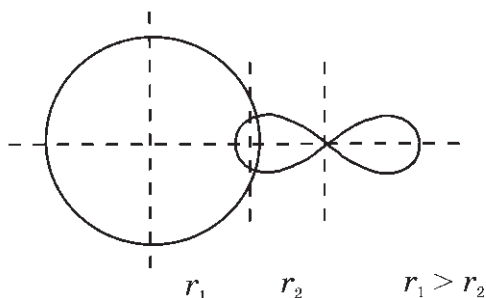


Рис. 1.9

Схема полярной ковалентной связи

тронная парой, равномерно распределенной между атомами, ее образующими (рис. 1.8).

Полярная ковалентная связь — химическая связь, реализуемая общей электронной парой, смещенной к атому более активного неметалла.

Схема полярной ковалентной связи изображена на рисунке 1.9 на примере связи между атомом водорода и хлора в хлороводороде (H-Cl).

С полярной ковалентной связью тесно связана ионная связь. Ионной называется химическая связь, возникающая за счет электростатического притяжения ионов.

Ионная связь возникает аналогично ковалентной, то есть образуется общая электронная пара, которая настолько сильно смещается к атому активного неметалла, что можно считать, что атом металла отдал электрон атому неметалла, то есть возникли ионы (см. рис. 1.10).

Ионная связь является крайним случаем полярной ковалентной связи, так как она образуется подобно ковалентной, но происходит очень сильное смещение общей

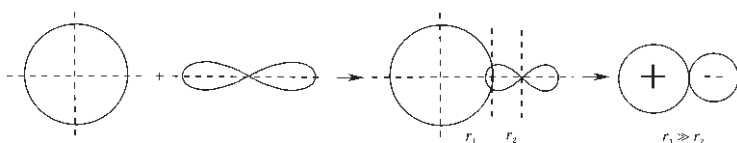


Рис. 1.10

Схема образования ионной связи

электронной пары к атому очень активного неметалла. Эта связь редка в природе и в «чистом» виде практически не встречается. Даже в хлориде натрия у атома натрия возникает заряд «+0,95» (от единицы элементарного заряда), а у атома хлора — «-0,95». Такая величина заряда означает, что 5% времени общая электронная пара в одинаковой степени принадлежит и натрию, и хлору. Ионная связь характерна для щелочей и солей, при этом в состав солей входят либо сложные анионы, либо это соли щелочных и щелочноземельных металлов. Во всех оксидах связь ковалентная (на природу связи в оксидах есть и другие точки зрения).

Следовательно, ионная связь по типу является крайним случаем полярной ковалентной связи, но это отдельный вид связи, она имеет значительные отличия от ковалентной связи: ковалентная связь всегда насыщена, а ионная — ненасыщена:



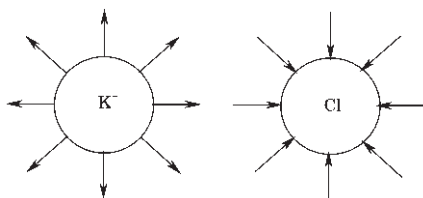
Ковалентная связь всегда направлена ($\text{H} \rightarrow \text{Cl}$; $\text{Cl} \rightarrow \leftarrow \text{Cl}$), а ионная — не направлена (рис. 1.11).

Виды ковалентной связи по характеру перекрывающихся электронных облаков. Валентные электронные облака имеют различную форму, поэтому при образовании ковалентной связи они перекрываются по-разному, что приводит к возникновению разных видов химической связи. Рассмотрим наиболее важные из них.

Сигма-связь — ковалентная связь, сопровождающаяся возникновением одной области перекрывания, находящейся на линии, соединяющей ядра атомов, ее образующих, при этом большие оси симметрии перекрывающихся электронных облаков совпадают друг с другом и линией, соединяющей ядра атомов (рис. 1.12).

Рис. 1.11

Схема, иллюстрирующая ненасыщенность ионной связи: стрелки показывают направление силовых линий электромагнитного поля



Образовавшиеся сигма-связи подразделяются в зависимости от того, какие валентные электронные облака (по форме) участвовали в их образовании. По этому признаку различают s-s (а); s-p (б); p-p (в); s-q (г); p-q (д); q-q (е) и другие виды (буквы, указанные в скобках, соответствуют номерам схем на рисунке 1.12).

Пи-связь — ковалентная связь, сопровождающаяся таким перекрыванием валентных электронных облаков, при котором образуются две области перекрывания, находящиеся по обе стороны от линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов, а большие оси симметрии перекрывающихся электронных облаков перпендикулярны линии, соединяющей ядра атомов, и параллельны друг другу (рис. 1.12).

Отличия пи-связи от сигма-связи:

- в случае сигма-связи возникает одна область перекрывания, а при образовании пи-связи — две;
- для пи- и сигма-связи характерно различное расположение больших осей симметрии перекрывающихся электронных облаков;

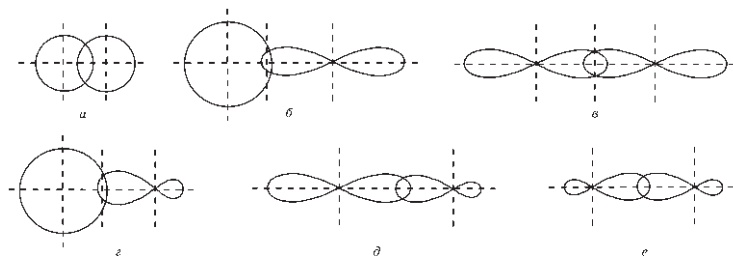


Рис. 1.12

Схема, иллюстрирующая разновидности сигма-связей

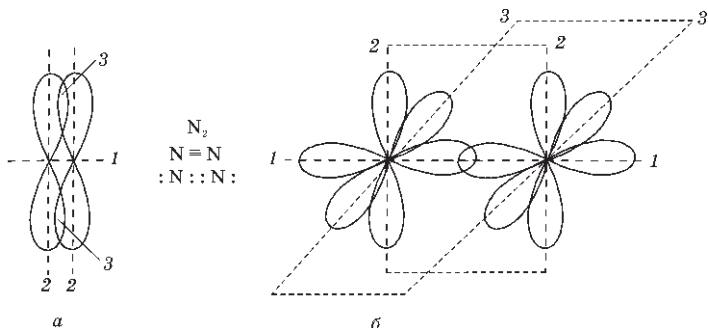


Рис. 1.13

Схема пи-связи (а) и химических связей в молекуле азота (б):

а) 1 — линия, соединяющая ядра атомов; 2 — большие оси симметрии перекрывающихся электронных облаков; 3 — перекрывающиеся электронные облака; заштрихованы области перекрывания электронных облаков; б) 1 — линия, соединяющая ядра атомов (по этой линии возникает сигма (р-р)-связь, штриховка в центре); 2 — плоскость первой пи-связи; 3 — плоскость второй пи-связи.

- энергетически сигма-связь прочнее, чем пи-, так как в случае сигма-связи плотность перекрывающихся электронных облаков значительно больше, чем в случае пи-связи.

Большинство веществ, содержащих пи-связи, проявляют большую химическую активность, чем вещества, не содержащие этой связи (исключение — молекулярный азот).

Исходя из видов перекрывающихся электронных облаков выделяют и другие виды ковалентной связи, например, дельта-связь и др.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите главный признак ковалентной связи.
2. Что такое «общая электронная пара» или «связывающая молекулярная орбиталь»?
3. Почему ионная связь является крайним случаем полярной ковалентной связи?
4. Назовите основные отличия ионной связи от ковалентной.
5. Назовите основные различия сигма- и пи-связи.

6. Как называются виды ковалентной сигма-связи, образующиеся валентными электронными облаками, находящимися на разных энергетических подуровнях?

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Особым типом химической связи является водородная связь, которая, в отличие от других типов и видов связей, является или межмолекулярной, или реализуется между отдельными частями макромолекул (например, в молекулах белка, нуклеиновых кислот). Она характеризуется небольшой энергией. Для ее осуществления необходим «частично свободный протон». «Частично свободным протоном» является атом водорода, связанный с атомом активнейшего неметалла (азота, кислорода, фтора), так как возникшая между ними общая электронная пара около 20% времени находится только около атома этого неметалла, поэтому ядро атома водорода (H; протон) свободно от электронной плотности.

Водородной называется химическая связь, возникшая за счет втягивания «частично свободного протона» одной молекулы (части макромолекулы) в электронную оболочку атома активнейшего неметалла другой молекулы (другой части макромолекулы) (рис. 1.14).

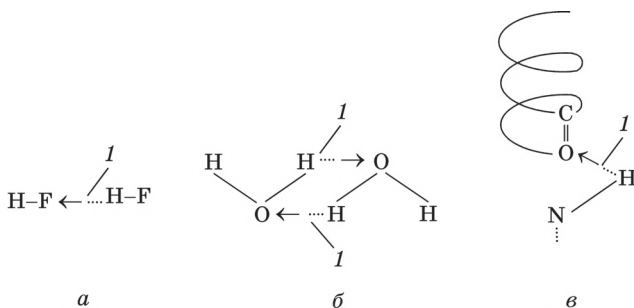


Рис. 1.14

Схемы водородной связи:

- а) схема молекул фтороводорода; б) воды; в) участка молекулы белка;
I — схема водородной связи в молекулах веществ (обозначена точками со стрелкой).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните сущность терминов «частично свободный протон», «водородная связь».
2. Назовите «активнейшие неметаллы», атомы которых могут участвовать в образовании водородной связи.
3. Назовите отличия водородной связи от: а) ковалентной полярной связи; б) ионной связи.

ГИБРИДИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБЛАКОВ

Одним из условий устойчивости молекул является обязательность одинаковости связей, образующихся между атомами. Однако валентные электроны могут находиться на различных энергетических подуровнях, поэтому происходит гибридизация валентных электронных облаков.

Гибридизацией валентных электронных облаков называется образование из нескольких электронных облаков различной формы такого же числа этих облаков одинаковой формы за счет перехода электронов, находящихся на различных энергетических подуровнях, на единый, общий для всех, промежуточный подуровень.

Название гибридизации определяется по числу валентных электронов и подуровней, на которых они находятся.

Известно несколько видов гибридизации, из которых рассмотрим sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизацию.

В процессе sp -гибридизации участвует одно облако « s » и одно облако « p », при этом возникает два гибридных облака « q » («неправильная гантель» — одна часть «гантели» меньше другой). Гибридные облака ориентируются по линии, соединяющей ядра атомов (большие оси симметрии), поэтому молекулы обладают линейной структурой. Так, молекула хлорида бериллия ($BeCl_2$) имеет линейную структуру: « $Cl-Be-Cl$ ». Ее особенности показаны на рисунке 1.15.

Гибридизация валентных электронных облаков, в которой участвуют два p - и один s -электрон, называется sp^2 -гибридизацией. В данном случае из трех негибридных облаков (одного « s » и двух « p ») образуются три гибридных

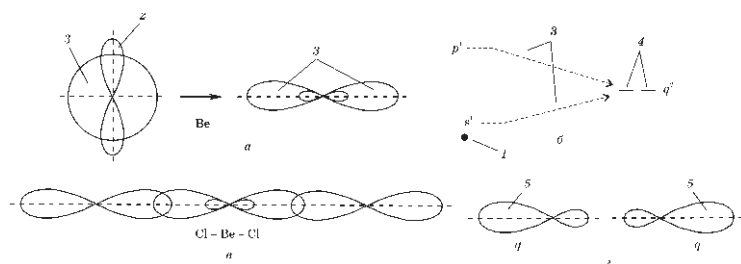


Рис. 1.15
Схема sp -гибридизации

электронных облака («q»), ориентированных в плоскости под углом в 120° , поэтому молекулы имеют форму плоского треугольника (молекула BCl_3 имеет пространственную форму плоского треугольника).

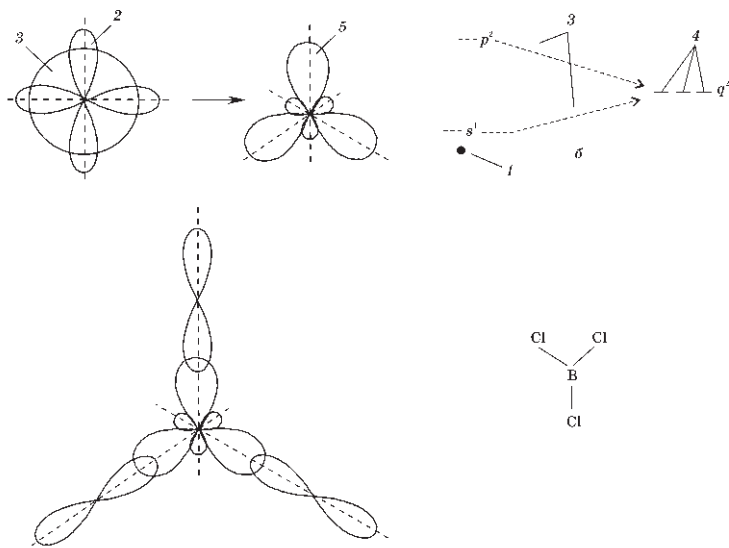


Рис. 1.16
Схема sp^2 -гибридизации

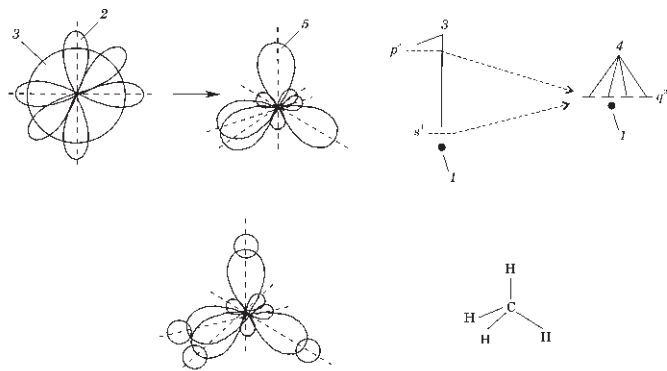


Рис. 1.17

Схема sp^3 -гибридизации

В sp^3 -гибридизации участвуют три валентных электрона: одно s -облако и два p -облака, при этом образуются три гибридных (« q ») облака. При sp^2 -гибридизации гибридные облака ориентированы друг относительно друга в плоском равностороннем треугольнике под валентным углом, равным 120° , поэтому у трихлорида бора молекула представляет собой плоский равносторонний треугольник.

В sp^3 -гибридизации участвуют четыре валентных электрона: одно s -облако и три p -облака, при этом образуются четыре гибридных (« q ») облака. При sp^3 -гибридизации гибридные облака ориентированы друг относительно друга по осям тетраэдра (правильной четырехгранной пирамиды), поэтому молекулы и иные структуры (комплексные ионы и т. д.) имеют тетраэдрическую форму (например, молекулы метана (CH_4), катионы аммония (NH_4^+) и других частиц).

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните причину гибридизации валентных электронных облаков.
2. Назовите виды гибридизации валентных электронных облаков.
3. Назовите пространственную структуру молекул метана и катиона аммония и объясните, почему им свойственна такая структура.

1.2.3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСОБЕННОСТЕЙ ХИМИИ ПАРАФИНОВ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Парафинами (алканами, предельными или метановыми углеводородами) называют углеводы, в которых реализуются ковалентная одинарная сигма-связь.

Алканы образуют гомологический ряд, в котором первое место занимает метан, содержащий один атом углерода.

C_nH_{2n+2} — общая формула;

CH_4 — (метан);

C_2H_6 ; CH_3-CH_3 (этан);

C_3H_8 ; $CH_3-CH_2-CH_3$ (пропан);

C_4H_{10} ; $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ (н-бутан);

C_5H_{12} ; $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ (н-пентан);

C_6H_{14} ; $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ (н-гексан);

C_7H_{16} ; $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ (н-гептан);

C_8H_{18} ; $CH_3-(CH_2)_6-CH_3$ (н-октан);

C_9H_{20} ; $CH_3-(CH_2)_7-CH_3$ (н-нонан);

$C_{10}H_{22}$; $CH_3-(CH_2)_8-CH_3$ (н-декан);

.....

$C_{70}H_{142}$; $CH_3-(CH_2)_{68}-CH_3$ (н-гептаконтан).

Необходимо запомнить названия гомологов метана, так как на их основе строится номенклатура других гомологических рядов. Парафины являются ациклическими углеводородами, то есть в их молекулах отсутствуют замкнутые или циклические структуры. Для них характерна изомерия строения углеводородной цепи, а также конформационная изомерия.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛКАНОВ (УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА МЕТАНА)

В молекулах этих веществ углерод находится в первом валентном состоянии, то есть его валентные электроны находятся в sp^3 -гибридном состоянии, поэтому в их молекулах реализуется сигма ($s-q$ и $q-q$) химическая связь.

Общая формула алканов — C_nH_{2n+2} .

В гомологическом ряду метана (как и в других гомологических рядах) происходит закономерное изменение свойств гомологов, то есть четко проявляется один из важнейших законов диалектики — переход количественных изменений в качественные (растет число атомов углерода — количественные изменения; это приводит к появлению новых свойств у соединений — качественные изменения). Например, рост углеводородной цепи у гомологов приводит к увеличению температуры плавления и кипения. «Метан — бутан» являются газами, «пентан — тетрадекан» представляют собой жидкости, а остальные гомологи — твердые вещества.

С ростом числа атомов углерода в молекуле алкана меняется и его химическая активность: чем больше величина углеводородной цепи, тем легче разлагается это вещество при нагревании и легче окисляется с разрывом углеводородной цепи.

У гомологов метана реализуется изомерия строения углеводородной цепи и конформационная изомерия.

Конформационной называется изомерия, связанная с различным пространственным расположением отдельных частей молекулы относительно друг друга.

Такие изомеры называют конформерами; они нестойки и легко превращаются друг в друга; однако у одного из них

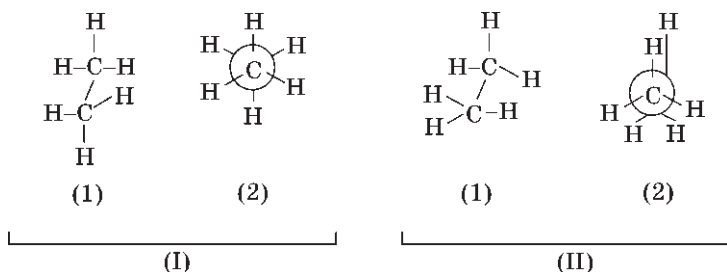


Рис. 1.18

Схема, иллюстрирующая конформационную изомерию (на примере этана):

I — заслоненная форма; *II* — заторможенная форма (энергетически более устойчива).

энергетическое состояние более выгодно, чем у другого, поэтому его существование наиболее вероятно.

Конформеры близки по свойствам и свободно переходят из одной формы в другую, поэтому в первом приближении считают, что данные вещества в строгом смысле не являются изомерами (что не совсем точно). Понятие о конформационной изомерии дано для ознакомления.

Изомеры в классическом их понимании среди парафинов появляются только у бутана (C_4H_{10}):

1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ или $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ (н-бутан);

2) $CH_3-CH-CH_3$

|
 CH_3 или $CH(CH_3)_3$ (изобутан, 2-метилпропан).

Принципы номенклатуры алканов: см. раздел 1.2.1.

В молекулах органических веществ атомы углерода различаются по их положению в углеводородной цепи. Различают четыре вида атомов углерода:

- первичный — связан с одним атомом углерода;
- вторичный — с двумя;
- третичный — с тремя;
- четвертичный — с четырьмя атомами углерода (рис. 1.19).

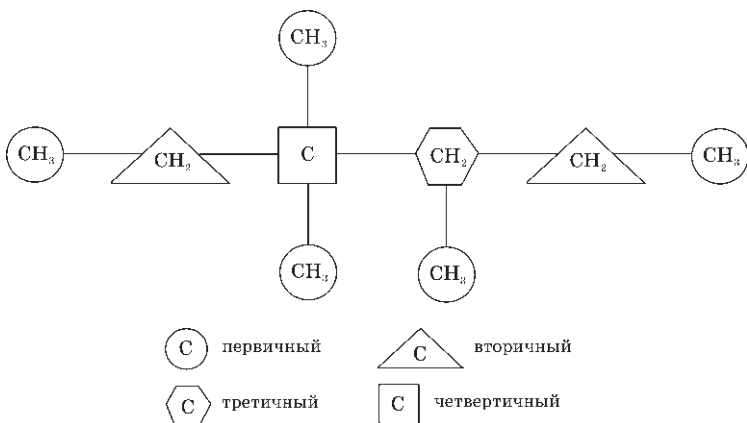


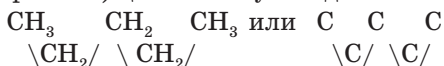
Рис. 1.19

Формула 3,3,4-триметилгексана, иллюстрирующая различные виды атомов углерода в молекуле

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКАНОВ

Квантово-механическая модель молекулы метана рассмотрена ранее в его характеристике. Модель молекулы этана изображена на рисунке 1.20.

Молекулы остальных гомологов метана являются чередованием тетраэдров, расположенных под определенным углом. Поэтому у гомологов нормального (неразветвленного строения) цепь изогнута и для н-пентана выглядит так:



Парафинам характерен ряд химических свойств. Как и все органические вещества, они горят в кислороде и на воздухе (продукты полного сгорания: CO_2 , H_2O). Разлагаются при нагревании; продукты реакции — углерод H_2 , могут образовываться и другие вещества. Характер продуктов этой реакции зависит от условий проведения. Этот процесс лежит в основе крекинга (как термического, так и каталитического). Крекинг при высокой температуре (более 1000°C) называют пиролизом. Эти процессы более подробно будут рассмотрены при характеристике вторичной переработки нефти.

Алканы вступают в реакции замещения. Реакции замещения у парафинов, содержащих разные атомы углерода (вторичные, третичные, первичные), протекают так, что

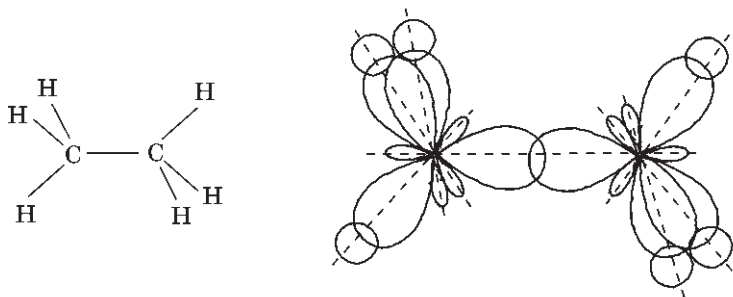


Рис. 1.20

Квантово-механическая модель молекулы этана

сначала идет замещение атома водорода у третичного атома углерода, затем у вторичного и только потом — у первичного. Например, при хлорировании 2-метилпропана вначале получается 2-хлор-2-метилпропан:

- с галогенами — реакция носит радикально-цепной характер;
- с азотной кислотой (в парах и жидкой фазе);
- с серной кислотой. Эта реакция имеет большое значение для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ); применяют как синтетические моющие средства (СМС):

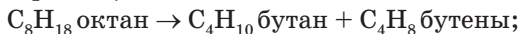
алкан $R-\underline{H} + \underline{HO}-SO_2-OH_{\text{конц}} \rightarrow H_2O + R-SO_2OH$ сульфопроизводное алкана.

Для парафинов характерны и другие свойства (дегидрогенизация и т. д.).

Алканы (парафины) получают различными способами. Рассмотрим некоторые из них:

1) разгонка природных смесей углеводородов (при перегонке нефти); этот метод применяют в промышленности;

2) разложение сложных парафинов на более простые (крекинг-процесс):



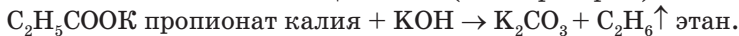
3) гидрогенизация непредельных углеводородов (теоретически):



4) методом Вюрца из галогенопроизводных (в лаборатории):



5) разложение солей предельных одноосновных карбоновых кислот в смеси со щелочами (в лаборатории):



Задания для самостоятельной работы

1. Напишите общую формулу алканов и на ее основе составьте формулы 3, 5, 7 и 10-го гомологов этого ряда.
2. Поясните, какие виды изомерии встречаются у алканов и напишите формулы возможных изомеров пятого гомолога этого ряда; назовите их.

3. Напишите уравнение реакции 2-метилпропана с одной молекулой брома; назовите продукт реакции, содержащий углерод.
4. Напишите схему реакции Вюрца для хлорэтана; назовите все получающиеся вещества.
5. Как экспериментально доказать предельность бутана?

1.2.4. МЕТАН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Метан является первым членом гомологического ряда алканов.

Эмпирическая формула — CH_4 (строение молекулы метана см. рисунок 1.21); $M(\text{CH}_4) = 16 \text{ г/моль}$.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Метан — газ без цвета, запаха и вкуса, легче воздуха, сжижается при $111,5 \text{ К}$, плохо растворим в воде, лучше — в органических растворителях.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Горит:

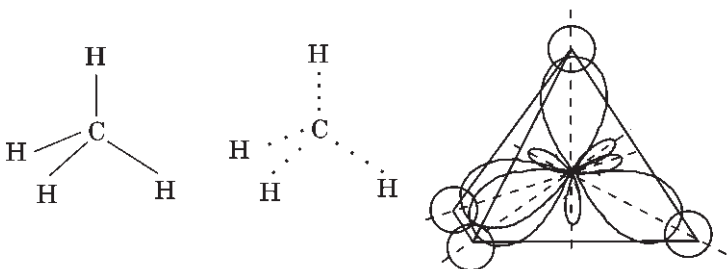
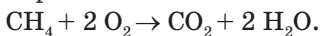


Рис. 1.21

Строение молекулы метана

2) Разлагается:



При полном разложении образуется тонкодисперсный углерод — сажа. Проводя эту реакцию в особых условиях (1500°C в реакционной зоне и быстрое выделение смеси газов из зоны реакции), можно получить ацетилен, так как разложение метана в этих условиях идет в две стадии: в первой образуется C_2H_2 — ацетилен, а во второй ацетилен разлагается до углерода и водорода (высокотемпературный крекинг):



3) Вступает в реакцию замещения с галогенами. Реакция протекает при ультрафиолетовом облучении и носит радикальный характер (см. далее). Ниже рассмотрены схемы последовательного замещения атомов H на атомы Cl в метане и его производных:

1-я фаза: $\text{H}_3\text{C}\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CH}_3\text{Cl}$ (хлорметан, хлористый метил);

2-я фаза: $\text{H}_2\text{CCl}-\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (хлористый метилен, дихлорметан);

3-я фаза: $\text{HCCl}_2-\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CHCl}_3$ (хлороформ, трихлорметан);

4-я фаза: $\text{CCl}_3-\underline{\text{H}} + \underline{\text{Cl}}-\text{Cl} \rightarrow \underline{\text{HCl}} + \text{CCl}_4$ (тетрахлорметан, четыреххлористый углерод).

Если условия проведения реакции строго не соблюдаются, то в ее результате получается смесь рассмотренных выше веществ.

Механизм реакции замещения метана. Реакции замещения, в которых участвуют органические вещества, отличаются от таковых между неорганическими соединениями тем, что при реакциях, в которых участвуют неорганические вещества, один из продуктов реакции является простым веществом; в случае органических соединений оба продукта реакции часто являются сложными веществами (кроме взаимодействия органических кислот с металлами).

Общим для этих процессов является то, что при реакции замещения изменяются степени окисления ато-

мов элементов, то есть они принадлежат к окислительно-восстановительным процессам.

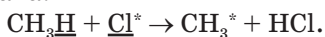
Механизм реакции замещения для метана является радикальным (S_R). Он рассмотрен на примере взаимодействия метана с хлором на свету по первой фазе; реакции имеют цепной характер.

Реакция идет на свету в несколько стадий.

1 стадия. Молекула хлора поглощает квант света ($h\nu$) и превращается в два радикала:



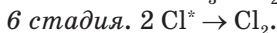
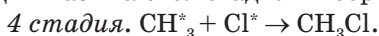
2 стадия. Радикал Cl^* взаимодействует с молекулой метана:



3 стадия. Радикал CH_3^* взаимодействует с молекулой хлора:

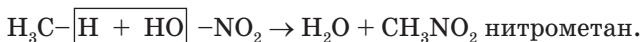


Стадии 2 и 3 называются стадиями роста цепи, так как в их результате образуется новый радикал. Однако возможны стадии, в которых новых радикалов не образуется. Эти стадии называются стадиями обрыва цепи (4–6):

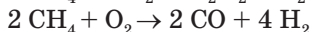
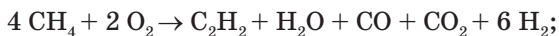


Примечание: взаимодействие метана с хлором протекает более сложно, так как в его молекуле могут замещаться все четыре атома водорода.

4) Вступает в реакцию замещения с азотной кислотой; реакция происходит в парах HNO_3 (образуются радикалы HO^* и NO_2^* ; NO_2^* — инициатор реакции); этот процесс называют *реакцией Коновалова*:



5) Проводя окисление метана в особых условиях, можно получить много различных соединений (берется разное соотношение кислорода и метана, различный температурный режим и аппаратурное оформление, различное давление и т. д.):



(эта смесь называется синтез-газ и применяется для синтеза различных органических веществ); реакцию проводят при $T = 1673\text{--}1773 \text{ K}$ в присутствии паров воды;



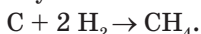
Возможны и другие вариации этого процесса. Такие процессы реализуют при третичной переработке нефти.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНА

Метан можно получать разными способами. Рассмотрим некоторые из них.

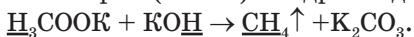
1. Из природных источников, так как метан — главная составная часть природных и попутных газов.

2. Его можно получить синтезом из углерода и водорода в присутствии никеля (катализатор) при $T = 773 \text{ K}$:



Эта реакция очень важна в генетическом отношении. Следует помнить, что при взаимодействии C и H_2 можно получить только метан!

3. В лаборатории метан получают нагреванием смеси ацетата натрия (калия) с гидроксидом натрия (калия):



4) В промышленности метан получают из водяного газа — смеси CO и H_2 , который образуется при взаимодействии раскаленного углерода и паров воды:



Так можно получать и другие алканы.

5) Образуется метан и при гидролизе карбида алюминия; этот способ интересен с теоретических позиций; его можно использовать для лабораторного получения метана:



6) Большое количество метана образуется при разложении органических веществ в природе.

Метан иначе называют болотным газом, так как он образуется на болотах за счет разложения органических веществ без доступа воздуха. Из-за наличия в нем примесей фосфина (PH_3) может самовозгораться («блуждающие» огни), что явилось причиной различных суеверий. Входит в состав попутных и природных газов, образует либо собственные месторождения (природный газ), либо сопутствует нефтяным или каменноугольным месторождениям. Метан скапливается в рудниках, поэтому называется рудничным газом; может служить причиной взрывов в рудниках и шахтах.

Метан широко используется в народном хозяйстве. При его горении выделяется много тепла, поэтому он является дешевым и удобным топливом, ведь при его сгорании не образуется золы. Однако вместе с воздухом метан образует взрывоопасные смеси, поэтому требует крайне осторожного обращения, то есть необходимо тщательно соблюдать правила техники безопасности. В экологическом отношении это одно из лучших видов топлива, но при транспортировке природного газа нужно очень тщательно следить за сохранностью труб, ибо утечка газа может привести к созданию аварийных ситуаций, так как в местах утечки транспортируемого газа возникают области пространства, где возможен взрыв. Кроме того, при горении природного газа образуется углекислый газ, который в больших количествах является вредным газом. Накопление больших количеств метана в рудниках, шахтах и т. д. приводит к гибели организмов за счет их «удушения».

Метан — ценное сырье для химической промышленности. Из него получают метанол, формальдегид, синтез-газ, ацетилен, которые являются ценным сырьем для органического синтеза. Из метана получают различные галогенопроизводные, которые используют как растворители (например, CCl_4 — тетрахлорметан), как анестезирующие вещества (хлороформ, иодоформ) и как промежуточные вещества для синтеза других органических веществ. Метан применяют для получения нитропроизводных и др.

Задания для самостоятельной работы

1. Изобразите структурную формулу метана и объясните, почему его молекула в пространстве является тетраэдром.
2. Получите четыре вещества при реакции метана с бромом; дайте им названия.
3. Напишите уравнения реакций, поясняющих причину получения из метана:
 - а) ацетилена;
 - б) тонкодисперсной сажи;
 - в) метанола.
4. Напишите уравнения реакций получения метана в лаборатории — три способа.
5. Поясните, в чем состоят особенности реакций радикального замещения на примере получения хлористого метила из метана.
6. К какому виду нефтепереработки относится получение продуктов из метана?

1.2.5. НАФТЕНЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИКЛОАЛКАНОВ

Нафтенами называют насыщенные алициклические углеводороды, содержащиеся в нефти.

Алициклическими углеводородами являются вещества, состоящие из углерода и водорода, содержащие в молекулах углеводородные циклы.

Они являются карбоциклическими веществами, принадлежащими к циклоалканам.

Углеводороды, в молекулах которых содержится циклическая группировка и реализуются сигма-связи, называются циклоалканами (циклопарафинами).

C_nH_{2n} — общая формула циклоалканов.

Самым простым гомологом является циклопропан.

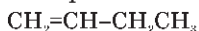
$(CH_2)_3$ или C_3H_6 (вторая формула не точна, так как ей соответствуют и пропен, и циклопропан);

$(\text{CH}_2)_4$ или C_4H_8 — циклобутан;
 $(\text{CH}_2)_5$ или C_5H_{10} — циклопентан;
 $(\text{CH}_2)_6$ или C_6H_{12} — циклогенсан и т. д.

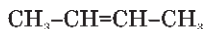
Для циклопарафинов характерна изомерия строения углеводородной цепи, межклассовая изомерия — циклопарафинам изомерны олефины (алкены).

Рассмотрим пример: изомеры вещества с формулой C_4H_8 :

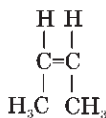
1. Как олефины:



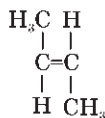
бутен-1



бутен-2

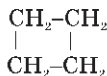


цис-бутен-2

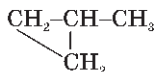


транс-бутен-2

2. Как циклопарафины:



циклобутан



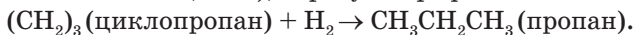
метилциклопропан

(для этого вещества характерны и другие изомеры).

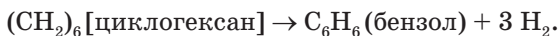
Характер изменения физических свойств у циклоалканов подобен таковым для алканов: циклопропан и циклобутан, газы, циклоалканы с C_5 до C_{10} — жидкости, остальные гомологи — твердые вещества.

По химическим свойствам циклопарафины сходны с парафинами — они вступают в реакции замещения, горят, разлагаются. Однако циклоалканы имеют некоторые особенности, связанные с их строением.

1) Циклопропан и циклобутан при определенных условиях (повышенная температура до 393 К; никель — катализатор) вступают в реакцию гидрогенизации (связано с неустойчивостью цикла), образуя парафин:

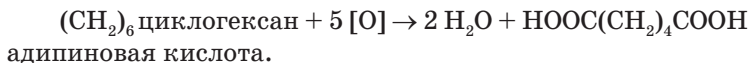


2) Вступают в реакцию дегидрогенизации, образуя ароматические углеводороды (циклопарафины, у которых в цикле 6 атомов углерода):

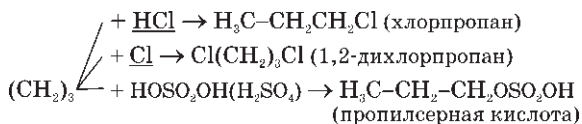


Эта реакция протекает при $P = 2 \text{ МПа}$, $T = 833 \text{ К}$, катализатор $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

3) Довольно легко окисляются, образуя двухосновные кислоты:



4) Циклопропан и циклобутан не вступают в реакцию замещения, так как цикл легко разрушается и получаются двухзамещенные галогенопроизводные. Аналогично идет реакция с галогенопроизводными и минеральными кислотами.



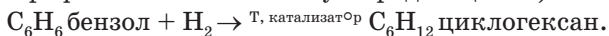
Циклоалканы являются сырьем для получения ароматических углеводородов и применяются как реактивы в органическом синтезе.

Циклопарафины получают многообразными способами. Рассмотрим некоторые из них.

1) Воздействие металлов на дигалогенопроизводные:



2) Гидрогенизация ароматических углеводородов (циклопарафины с 6-ю атомами углерода в цикле):



Существуют и другие способы получения циклоалканов.

НАФТЕНЫ КАК КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

Нафтенами являются имеющиеся в нефтях насыщенные алициклические углеводороды ряда циклопентана и циклогексана, а также сложные би- и полициклические углеводороды, включающие от двух до пяти циклов в молекуле. Нафтены содержатся во всех нефтях и во всех нефтяных фракциях. Бензиновые и керосиновые фракции

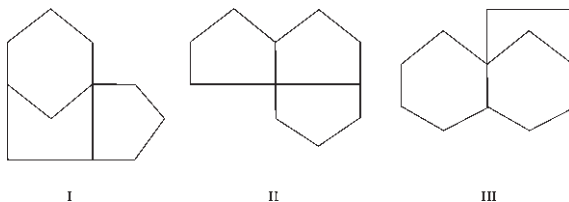


Рис. 1.22

Схематические формулы трициклических нафтенов

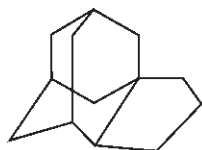
включают около восьмидесяти отдельных нафтенов, содержащих C_5 – C_{12} . В нефтях чаще всего присутствуют метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан. Моноциклические нафтенны, имеющие два и более хиральных центров в молекуле, находятся в виде нескольких эпимеров, при этом термодинамически устойчивый преобладает. В нефтях содержатся и бициклические нафтенны: бициклооктаны, бициклононаны и др.

Трициклические нафтенны: адамантан и его метил- и этилзамещенными, а также вещества, содержащие в цикле 10, 11, 12 и 14 углеродных атомов, например соединения с формулами I–III (рис. 1.22).

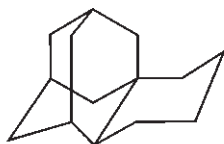
Для би- и трициклических углеводородов характерны эпимеры. Углеводороды со структурой пергидрофенантрена содержатся в нефтях в форме гомологов, образуя ряды состава C_{19} – C_{30} .

Из тетрациклических нафтеннов в нефти содержатся производные адамантана (вещества IV и V) и насыщенных углеводородов стероидного и терпеноидного типов, соответствующих стеранов (VI, VII) и дитерпанов (VIII, IX). Для би- и трициклических углеводородов, особенно для алкилзамещенных, характерно наличие нескольких эпимеров. Углеводороды со структурой пергидрофенантрена образуют гомологические ряды, и эти гомологи содержатся в нефтях. Гомологи имеют разное содержание атомов углерода: от C_{19} до C_{30} . Схематические формулы тетрациклических нафтеннов представлены на рисунке 1.23.

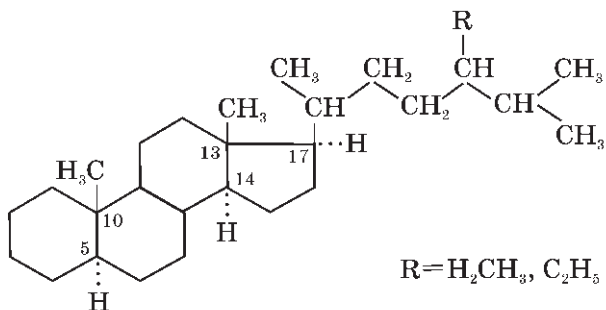
Имеются и другие нафтенны, но их рассмотрение является предметом более глубокого изучения (в пособии не рассматриваются).



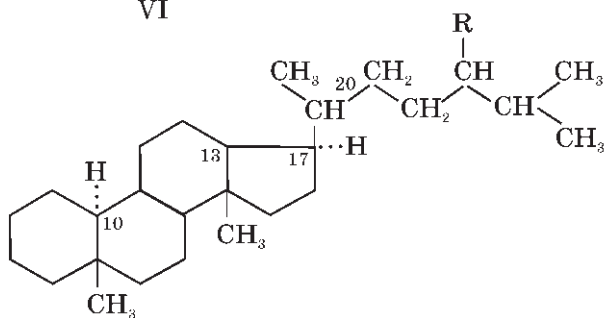
IV



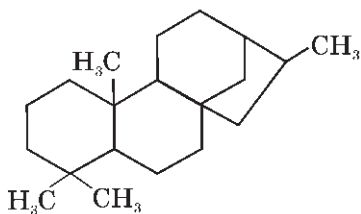
V



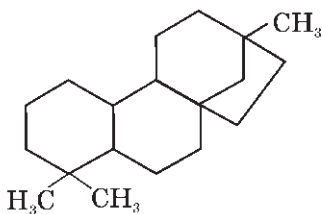
VI



VII



VIII



IX

Рис. 1.23

Схематические формулы тетрациклических нафтенов

Выделение и идентификация нафтенос представляют большие трудности. В промышленном масштабе из легких бензиновых фракций нефти выделяют циклогексан и метилциклогексан.

Идентификация нафтенос позволяет определять степень изменения нефтей в природе и оптимально осуществлять разведку нефтяных месторождений.

Задания для самостоятельной работы

1. В чем состоит общность и различие алканов и циклоалканов?
2. Поясните, почему циклоалканы являются изомерами алкенов; ответ обоснуйте.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия циклопропана с: а) хлором; б) бромоводородом; в) водородом.
4. Что такое нафтенос и какова их классификация?
5. Назовите три группы нафтенос, различающихся по строению.
6. Каково практическое значение нафтенос в нефтедобыче?

1.2.6. АЛКЕНЫ (ОЛЕФИНЫ, ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

В составе сырых нефтей алкенов нет, но они являются продуктами нефтепереработки, поэтому знания о них при изучении нефтехимии актуальны.

Общая характеристика олефинов (алкенов, углеводородов ряда этилена)

Алкены (олефины, углеводороды ряда этилена) — углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную связь.

Особенностью олефинов является то, что по месту двойной связи одна из них является π -связью. Алкены — непредельные углеводороды, образующие гомологический ряд соединений с общей формулой C_nH_{2n} . Самый простой олефин содержит два атома углерода:

C_2H_4 ; $CH_2 = CH_2$; этилен, этен;
 C_3H_6 ; $CH_2 = CH-CH_3$; пропилен, пропен;
 C_4H_8 ; $CH_2 = CH-CH_2-CH_3$; бутилен, бутен-1;
 C_5H_{10} ; $CH_2 = CH-(CH_2)_2-CH_3$; пентилен, амилен,
 пентен-1;

C_6H_{12} ; $CH_2 = CH-(CH_2)_3-CH_3$; гексилен, гексен-1 и т. д.

Для олефинов характерна изомерия положения двойной связи, строения углеводородной цепи, цис-, транс- и межклассовая изомерия (олефинам изомерны циклоалканы).

Рассмотрим изомерию на примере веществ с формулой C_4H_8 .

У олефинов в гомологическом ряду физические свойства меняются аналогично таковым для парафинов: этилен-бутилены являются газами, гомологи от C_5 до C_{10} — жидкости, остальные представляют собой твердые вещества.

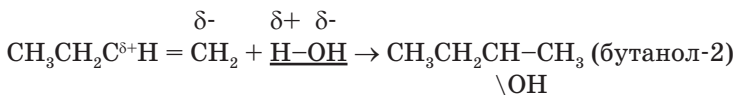
В отличие от парафинов, олефины являются химически более активными веществами, так как их молекулы содержат π -связь. Как и все органические вещества, олефины горят и разлагаются.

Качественной реакцией на непредельность является способность непредельных соединений обесцвечивать бромную воду (реакция присоединения) или подкисленный раствор перманганата калия (окисление).

Олефины легко вступают в реакцию присоединения.

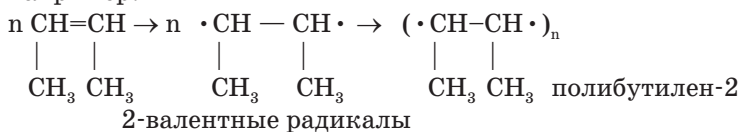
Алкены вступают в реакции галогенирования (с галогенами), галогенгидрирования (с галогеноводородами, например, с HCl), гидратации и гидрогенизации.

При написании уравнений реакций присоединения (с водой, галогеноводородами, циановодородом — HCN) необходимо использовать правило Марковникова. Например:



Олефины вступают в реакции полимеризации,

например:



Алкены подвергаются дегидрогенизации, образуя ацетиленовые или диеновые углеводороды (в зависимости от условий протекания реакций):



Олефины окисляются в мягких условиях, образуя двухатомные спирты.

Получают алкены или дегидрогенизацией парафинов (1), или гидрогенизацией ацетиленовых (2) либо диеновых (3) углеводородов, можно их получать и дегидратацией предельных одноатомных спиртов (4):

- 1) $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 2) $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 3) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$;
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

5) Они образуются при термическом крекинге парафинов при вторичной нефтепереработке, что важно для нефтехимии:



Олефины находят широкое применение в органическом синтезе: из них получают полимеры (полиэтилен, полипропилен и др.), спирты, галогенопроизводные и т. д.

Задания для самостоятельной работы

1. Чем олефины отличаются от циклопарафинов и алканов?
2. Алкены или алканы являются более реакционноспособными? Обоснуйте ответ.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия пропена с H_2 , HCl , H_2O , Cl_2 и схему его полимеризации; назовите получающиеся вещества.

ЭТИЛЕН (ЭТЕН).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

C_2H_4 — эмпирическая формула.

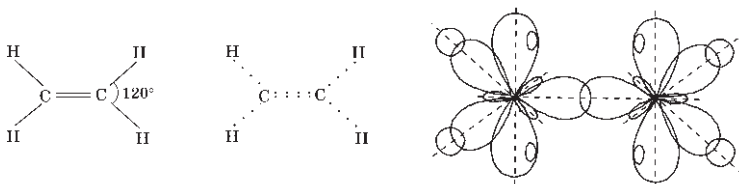


Рис. 1.24

Строение молекулы этена (этилена)

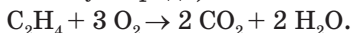
$$M(C_2H_4) = 28 \text{ г/моль}$$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

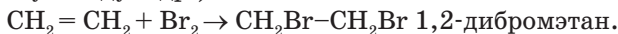
Этен — газ, без цвета и запаха, вкуса, плохо растворяется в воде, $T_{\text{сж}} = 376,7 \text{ К}$.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1) Горит на воздухе коптящим пламенем (высокое содержание углерода):



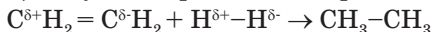
2) Вступает в реакцию галогенирования (обесцвечивает бромную воду и др.):



3) Реагирует с галогеноводородами:

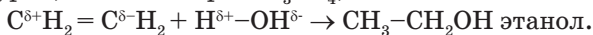


4) Вступает в реакцию гидрогенизации:



($\delta+$ и $\delta-$ возникают за счет смещения электронных плотностей у атомов при колебательном движении).

5) Подвергается гидратации (при повышенных температурах; катализатор — H_3PO_4 , нанесенная на силикагель):

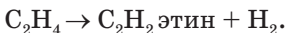


Реакции 2–5 являются реакциями присоединения. Возможно присоединение и других веществ, например циановодорода (HCN).

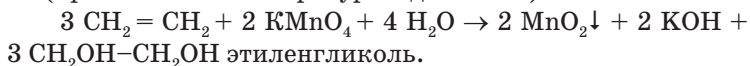
6) Разлагается:

$C_2H_4 \rightarrow 2 C + 2 H_2$ (возможно получение и других веществ).

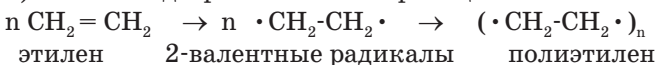
7) В определенных условиях подвергается дегидрогенизации:



8) Окисляется перманганатом калия в мягких условиях (при обычной температуре и давлении):



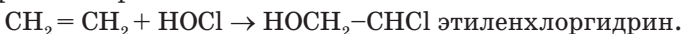
9) Этилен подвергается полимеризации:



10) В определенных условиях при реакции с кислородом образует окись этилена:



11) Реагирует с хлорноватистой кислотой, образуя этиленхлоргидрин, который используют при синтезе акрилонитрила и акролеиновой кислоты:



Этен может вступать и в другие реакции.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА

Способы получения этилена многообразны. Рассмотрим некоторые из них.

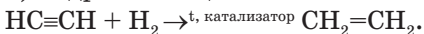
1) Дегидратация этанола:



2) Дегидрогенизация этана:



3) Гидрогенизация этина:



ПРИМЕНЕНИЕ

Этилен — химически активное вещество; из него можно получить большое число разнообразных, применяемых в практической деятельности соединений, поэтому его применяют для получения полиэтилена, галогенопроизводных, окиси этилена, этанола и других веществ. Его можно

использовать для резки металлов, если сжигать в кислороде. В сельском хозяйстве его применяют для ускорения созревания плодов томатов.

Задания для самостоятельной работы

1. Чем строение молекул этилена отличается от этана?
2. Поясните, какое вещество — этан или этен — является химически более активным, почему?
3. Получите из углерода и водорода этен наименьшим числом стадий.
4. Назовите три области использования этена, исходя из его химических свойств.

1.2.7. АРЕНЫ (АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АРЕНОВ

Углеводороды, молекулы которых содержат в своем составе особую группировку — бензольное кольцо, называют аренами, или ароматическими.

Арены в составе своих молекул могут содержать одно или несколько бензольных ядер. Наибольшее практическое значение имеют бензол и его гомологи.

Бензол, как и циклопарафины, относится к карбоциклическим соединениям, то есть эти вещества в цикле содержат только атомы углерода.

Общая формула бензола и его гомологов: C_nH_{2n-6} .

Самый простой по строению гомолог содержит 6 атомов углерода.

C_6H_6 (бензол);

C_7H_8 или $CH_3-C_6H_5$ (толуол, метилбензол);

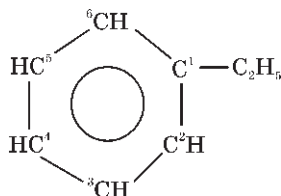
C_8H_{10} или $C_2H_5-C_6H_5$ (этилбензол);

C_9H_{12} или $CH_3(CH_2)_2-C_6H_5$ (пропилбензол) и др.

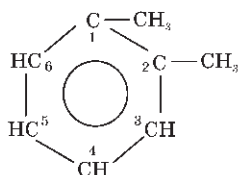
ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА АРЕНОВ

У бензола и толуола изомеров, относящихся к аренам, нет (это следует из строения молекул этих веществ). Изо-

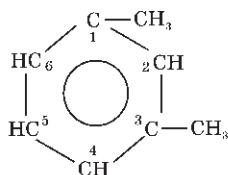
меры, относящиеся к аренам, характерны для этилбензола и всех других гомологов бензола, содержащих больше двух атомов углерода в боковой цепи. Возможно наличие разнообразных углеводородов, содержащих кратные связи (теоретически).



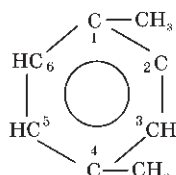
Строение этилбензола выражается формулой:



1,2-диметилбензол,
орто-ксилол (о-ксилол)



1,3-диметилбензол,
мета-ксилол (м-ксилол)



1,4-диметилбензол,
пара-ксилол (п-ксилол)

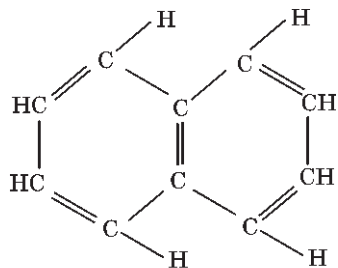
Ему изомерны вещества, формулы которых таковы:

В бензольном ядре шесть атомов углерода; положение 2 и 6 называют орто- (о-), 3 и 5 мета- (м-), 4 — параположение (п-).

Соединение (1) называют 1,2-диметилбензол или орто-ксилол (о-ксилол); вещество (2) — 1,3-диметилбензол или мета-ксилол (м-ксилол) и, наконец, соединение (3) — 1,4-диметилбензол или пара-ксилол (п-ксилол).

Следовательно, вещество с формулой C_8H_{10} имеет четыре арена, относящихся к аренам.

Из-за наличия в ароматических соединениях бензольного кольца (ядра) они обладают особыми свойствами. Кроме гомологов бензола существуют и другие вещества, то есть конденсированные ароматические соединения, например, нафталин:



нафталин

Существуют и другие типы ароматических веществ. Наибольшее практическое значение имеют бензол, толуол, ксилолы.

Задания для самостоятельной работы

1. Чем арены отличаются от циклоаланов, что у них есть общего?
2. Каковы особенности бензольного ядра, в чем состоит смысл ароматичности?
3. Почему бензол и нафталин относят к аренам, в чем состоит различие строения их молекул?

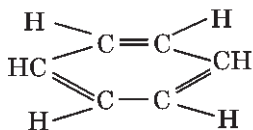
БЕНЗОЛ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

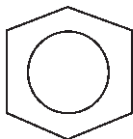
Эмпирическая молекулярная формула бензола C_6H_6 .

Строение молекул бензола представлено на рисунке 1.25.

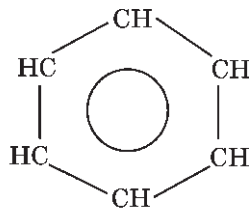
$M(\text{бензола}) = 78 \text{ г/моль}$.



(1)



(2)



(2')

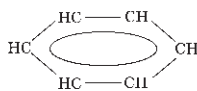
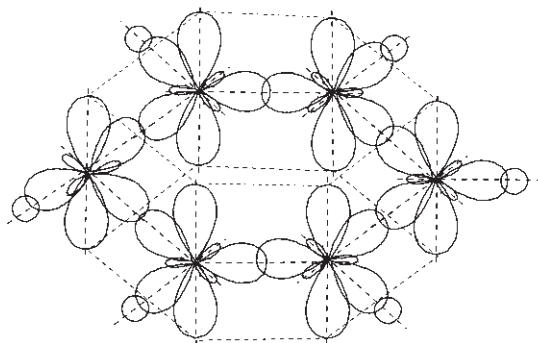
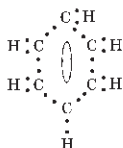
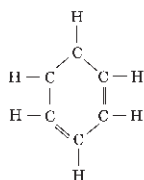


Рис. 1.25

Строение молекулы бензола

Формула (1) была предложена немецким химиком Кекуле, но она не объясняет некоторых свойств бензола, однако удобна с точки зрения наглядности, поэтому ее применяют и в настоящее время, но учитывают то, что в реальном веществе (бензоле) двойных связей в молекуле нет. Обобщенно схематически используют формулу (2), подразумевая под ней формулу (2').

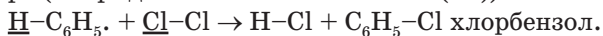
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Бензол — бесцветная легкоподвижная жидкость, легче воды, не растворяется в ней, обладает характерным запахом, $T_{\text{кип}} = 353 \text{ K}$; $T_{\text{пл}} = 278 \text{ K}$.

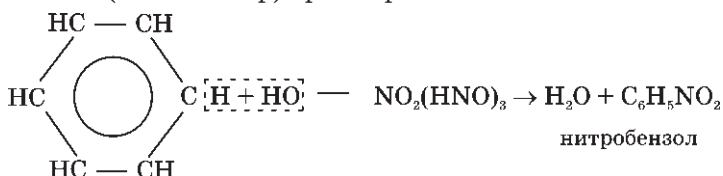
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ароматичность бензола с точки зрения его химических свойств состоит в способности его молекул вступать и в реакции присоединения, и в реакции замещения, но оба эти свойства выражены у бензола очень слабо, так как «гексет электронов», то есть шестичленный π -сопряженный комплекс, придает особую устойчивость бензольному кольцу.

1) Бензол вступает в реакции замещения с галогенами. Реакция протекает при нагревании в присутствии катализатора (хлорид алюминия или железа (III)):



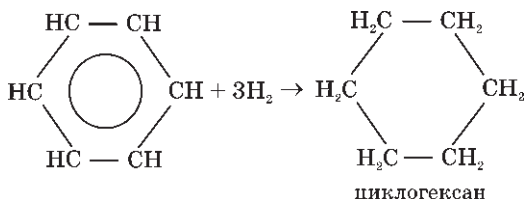
2) Реагирует с азотной кислотой в присутствии серной кислоты (катализатор) при нагревании:



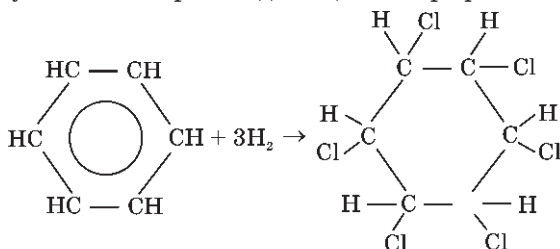
3) Взаимодействует с концентрированной серной кислотой — реакция сульфирования:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{H} + \text{HO}-\text{SO}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$ (фенилсерная кислота).

4) В присутствии никеля или платины при $T = 473 \text{ K}$ и $P = 5 \text{ МПа}$ взаимодействует с водородом, образуя циклогексан:



5) Под влиянием яркого света реагирует с галогенами, образуя галогенопроизводное циклопарафинов:



1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан
или гексахлоран

Как и все органические вещества, бензол горит и разлагается.

б) Способен взаимодействовать с галогенопроизводными углеводородов в присутствии хлорида алюминия (катализатор) при нагревании (реакция Фриделя-Крафтса):

$$\text{H}_5\text{C}_6 - \text{H} + \text{Cl} \xrightarrow{t, \text{катализатор}} \text{H-Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 \text{ этил-бензол.}$$

Для бензола характерны и другие свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ БЕНЗОЛА

Бензол получают при дегидрогенизации гексана, циклогексана, в результате тримеризации ацетилена, из каменноугольной смолы (при ее разгонке).

Он применяется как растворитель различных органических веществ, из него получают нитробензол, являющийся сырьем для получения анилина, различных веществ, используемых для синтеза других химических соединений (лекарственных, взрывчатых и других).

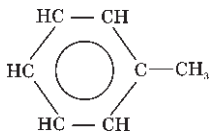
Необходимо отметить, что бензол и его производные требуют строгого соблюдения правил техники безопасности с ними, так как они отрицательно влияют на организм животных и человека, а также на растения. Операции, реализуемые с ароматическими соединениями, следует проводить так, чтобы исключить их попадание в среду, окружающую человека.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, в чем проявляется ароматичность бензола, используя соответствующие уравнения реакций.
2. Изобразите схему образования «гексета электронов» и поясните, как это отражается на свойствах бензола.
3. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль бензола.
4. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение бензола.

ТОЛУОЛ, ИЛИ МЕТИЛБЕНЗОЛ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА



$C_6H_5-CH_3$ — эмпирическая формула. Толуол, в отличие от бензола, в своем составе содержит метильную группу ($-CH_3$), которая является заместителем первого рода, так как не содержит в своем составе кратных (двойных или тройных) связей (заместителями 1-го рода является « $-OH$ », все предельные углеводородные радикалы, атомы галогенов Cl , Br и др.). Заместители 1-го рода обогащают бензольное ядро электронной плотностью. За счет этого толуол (по сравнению с бензолом) будет легче вступать в реакции замещения с электрофильными реагентами (галогенами, азотной кислотой), при этом заместители будут направляться в положения 2, 4 и 6.

$$M(C_7H_8) = 92 \text{ г/моль.}$$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Толуол — это бесцветная жидкость, с характерным запахом, легче воды, не растворяется в ней, $T_{\text{кип}} = 383 \text{ К}$, хорошо растворяет неполярные органические вещества.

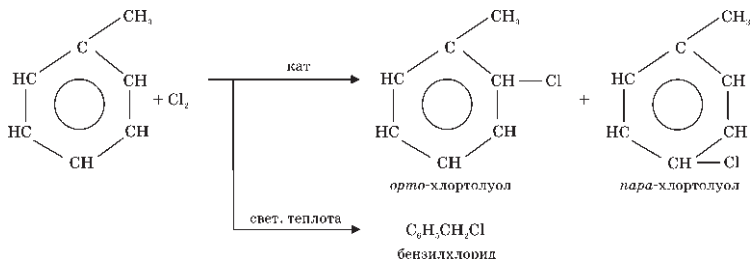
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Толуол, как и все органические вещества, горит и разлагается.

1) Он вступает в реакции замещения с азотной кислотой. Процесс идет достаточно сложно. Сначала образуются орто- и паранитротолуол, а далее возможно получение изомерных динитротолуолов (2,6- или 2,4-динитротолуолов), и наконец получается 2,4,6-тринитротолуол (тротил или тол).

2) При взаимодействии толуола с галогенами (реакция замещения) на свету при нагревании образуется хлористый

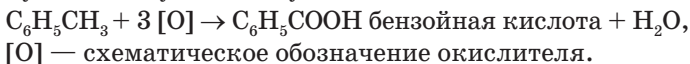
бензил или хлорбензил, то есть идет замещение водорода в метильном радикале; в присутствии катализатора (FeCl_3) получается смесь орто- и параклортолуола (замещается водород в бензольном ядре):



3) Тoluол вступает в реакции присоединения (например, гидрогенизации):



4) Он довольно легко окисляется перманганатом калия, образуя бензойную кислоту:

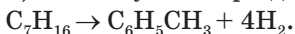


Толуол вступает и в другие химические превращения.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ТОЛУОЛА

Способы получения толуола многообразны.

1) Его получают при дегидрогенизации гептана:



2) В промышленности толуол получают при разгонке каменноугольной смолы.

3) Для получения толуола используют реакцию Фриделя–Крафтса.

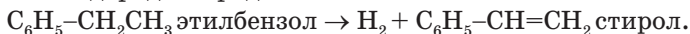
Существуют и другие способы получения толуола.

Толуол обладает ценными потребительскими свойствами, поэтому его используют как растворитель для получения бензойной кислоты, взрывчатых веществ, сахараина и синтеза других химических соединений.

Среди гомологов бензола большое практическое значение имеет этилбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$. Его изомерами являются орто-, мета- и параксилолы: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$.

В технике применяют нефтяной ксилол — смесь трех изомеров ксилола и этилбензола, который получают в процессе ароматизации нефтяных фракций. Его применяют для выделения изомеров ксилола и как растворитель лаков и красок.

Этилбензол используют для получения стирола, который образуется при частичной дегидрогенизации этилбензола: от 1 моля этилбензола отщепляется 1 моль молекулярного водорода из радикала этила:



Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему толуол обесцвечивает бромную воду; является ли это доказательством непредельности толуола?
2. Поясните, почему при взаимодействии азотной кислоты с достаточным количеством азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитротолуол; запишите схему этой реакции.
3. Приведите два обоснованных примера, иллюстрирующих применение толуола.
4. Приведите обоснованный пример, иллюстрирующий экологическую роль толуола.
5. Что такое нефтяной ксилол, где он применяется?

ОБЗОР АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЕЙ

Арены, входящие в состав нефти, относятся, в основном, к гомологическому ряду бензола. Большой вклад в изучение химии ароматических углеводородов внесли труды В. В. Марковникова и его сотрудников. Они доказали, что в состав этих веществ входят бензол и его ближайшие гомологи. Они способны при нитровании образовывать промежуточный слой между углеводородами и азотной кислотой, что и в настоящее время используется при количественном определении ароматических углеводородов в нефти.

В нефтях обнаружены различные изомеры ксилолов, при этом метаксилол, по сравнению с орто- и параксилолами, содержится в большем количестве.

В составе ароматических углеводородов нефтей присутствуют и сложные ароматические конденсированные би- и трициклические структуры. Молекулы аренов нефти содержат ароматическую и ациклическую и циклически нафтеновую составляющие. Важной особенностью, часто определяющей характер и свойства ароматических углеводородов масляных фракций нефтей, является число и строение их боковых цепей. Строение боковых цепей у ароматических углеводородов определяет вязкостно-температурные характеристики, стойкость к окислению и т. д. Число атомов углерода в боковых цепях у ароматических углеводородов нефтей может изменяться в широких пределах — от 2–5 (у низкокипящих) до 25–30 для высококипящих, наиболее тяжелых. Так, в ароматических углеводородах масляных фракций на долю ароматического ядра приходится примерно половина всей массы молекулы, а 50–55% приходится на боковые цепи. Как правило, боковые цепи ароматических углеводородов в нефтяных маслах значительно короче, чем боковые цепи соответствующих (по температурам кипения) нафтеновых углеводородов.

Парафиновые фрагменты в средних молекулах представлены преимущественно разветвленными цепочками средних размеров. По соотношению алифатических и нафтеновых атомов углерода, по среднему числу нафтеновых колец в молекулах аренов изученные нефти отличаются от нефтей других регионов меньшей долей алифатических атомов углерода в средних молекулах. Общим характерным признаком для изученных нефтей является повышенная доля нафтеновых фрагментов молекул аренов в высококипящих фракциях независимо от химического типа нефти. Чем больше возраст и глубина залегания вмещающих нефтяную залежь пород, тем более отчетливо проявляется данная особенность строения молекул ароматических углеводородов.

Изучение ароматических углеводородов остаточных фракций нефтей тоже показывает преобладание в их структуре нафтеновых фрагментов. Ароматические углеводороды нефтей, менее погруженных, характеризуются повышенной долей алифатической части молекул, наличием

более длинных парафиновых заместителей. Ароматические углеводороды нефти относятся к смешанным гибридным формам нафтеново-ароматических соединений. Такая же гибридная форма молекул с некоторым преобладанием ароматических циклов над нафтеновыми характерна и для ароматических углеводородов, возникших в условиях низкотемпературного катализа над глинами жирных кислот и нефтяного масла.

Ароматические углеводороды нефти могут содержать один, два и более циклов и, соответственно, называются моно-, би-, три- и тетрациклическими.

Практически все индивидуальные ароматические углеводороды, выделяемые в настоящее время из нефти, содержатся в прямогонной бензиновой фракции, выкипающей в пределах примерно от 66 до 204°C. Известно, что в такой прямогонной фракции присутствуют бензол, толуол, ксилолы и ароматические углеводороды с C_9 и выше. Так как все эти компоненты отличаются высокой детонационной стойкостью, их основное значение определяется в основном ценностью как высокооктановых компонентов прямогонных бензинов.

Для разделения изомеров ароматических углеводородов используется их способность образовывать кристаллические клатратные соединения с некоторыми металлоорганическими комплексными соединениями. Так, никель-тетра-(3-аминопиридин)-дироданид образует кристаллическое клатратное соединение преимущественно с п-ксилолом, никель-тетра-(4-этилпиридин)-диформиат — с о-ксилолом, никель-тетра-(3-этил-4-метилпиридин)-дироданид — с м-ксилолом и никель-тетра-(4-ацетилпиридин)-дироданид — с этилбензолом. Ароматическая фракция обрабатывается комплексным соединением в среде различных растворителей при обычных температурах и давлении.

Реакция заканчивается через несколько минут. Выпавшие кристаллы клатратного соединения отфильтровывают от жидкой фазы. Выделение ароматического углеводорода происходит при обработке аддукта разбавленной соляной кислотой.

Роль ароматических углеводородов нефти — одной из важнейших составных частей топливных бензинов — состоит в понижении их детонационных свойств. С этих позиций большую ценность для получения высокооктановых бензинов представляют нефти, богатые аренами (например, майкопская и ей подобные нефти).

Ароматические углеводороды, присутствующие в бензиновых и керосиновых фракциях нефти, являются сырьем для нефтехимического синтеза. Например, их применяют для получения бензольных производных, содержащихся в каменноугольном дегте в небольших количествах или совсем отсутствующих в нем.

Арены, содержащиеся в нефти, являются хорошими растворителями, но они иногда могут вносить в рецептуру специфический запах. Для его подавления применяют маскирующие отдушки.

Ароматические углеводороды нефти по сравнению с другими соединениями обладают повышенной растворяющей способностью асфальто-смолистых веществ. Замечено, что нефти с повышенным содержанием ароматических углеводородов легче поддаются деэмульсации. По сравнению с нафтенами ароматические углеводороды химически более активны: довольно легко вступают в различные реакции замещения.

Арены нефти можно применять:

- после их выделения из нефти — как сырье для дальнейшей химической переработки в различные химические соединения ароматического ряда;
- без выделения аренов из нефтяных фракций — как составную их часть, которая придает им (фракциям) необходимые потребительские свойства.

Различные нефти по содержанию ароматических углеводородов довольно сильно отличаются друг от друга. Легкие, парафинистые нефти содержат аренов значительно меньше, чем тяжелые, смолистые.

Ароматические углеводороды нефти имеют различное происхождение. Во-первых, ароматические группировки содержатся уже в самом сапропелитовом материале на

более или менее глубоких стадиях его изменения. Найдено до 26% ароматических систем, не превратившихся в углеводороды (относятся к другим классам органических соединений). Известно, что ароматические ядра не уничтожаются, а переходят из одного класса органических веществ в другой, превращаясь в конечном счете в арены. Наличие кислородных, а часто и серосодержащих органических веществ в аренах, выделенных из нефтей физическими методами, является признаком, унаследованным ими от исходного материала, который мог содержать ароматические системы лигнина водных растений.

Негативное воздействие нефти на природные экологические процессы (массовая гибель морских или почвенных организмов) связано с наличием ароматических соединений в нефти, в том числе и с аренами.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите три особенности аренов, входящих в состав нефтей.
2. Кратко охарактеризуйте особенности происхождения аренов нефти.
3. Назовите свойства аренов, повышающие потребительские качества бензинов и обуславливающие их воздействие на природную среду.
4. Кратко охарактеризуйте применение аренов нефти (два направления).

1.3. ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ НЕФТИ

1.3.1. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА НЕФТИ. ФЕНОЛЫ. КАРБОЛОВАЯ КИСЛОТА, ФЕНОЛЫ НЕФТИ. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Кислородсодержащие соединения в нефтях представлены различными фенолами и производными, нефтяными и нафтеновыми кислотами, кетонами, эфирами и лактонами, иногда ангидридами и фурановыми соединениями. Их содержание, как правило, составляет примерно 10%. Они принадлежат к разным классам органических веществ, тождественным по структуре углеводородного скелета углеводородам данной фракции нефти.

Необходимо отметить, что нафтеновые кислоты в качестве углеводородных радикалов содержат циклические группировки нафтеновых углеводородов и являются одной из групп нефтяных кислот, которые кроме нафтеновых могут быть предельными, ароматическими и др. К кислородсодержащим соединениям в нефти относятся и асфальто-смолистые вещества. Ниже рассмотрены некоторые важнейшие кислородные соединения, входящие в состав нефти.

Задания для самостоятельной работы

1. Чем кислородсодержащие вещества нефти отличаются от углеводородов, входящих в ее состав?
2. Какие функциональные вещества входят в кислородные соединения нефти (назовите не менее трех групп)?

3. Назовите группы кислот, образующие нефтяные кислоты, и поясните, в чем проявляются особенности нафтеновых кислот.

ФЕНОЛ. КАРБОЛОВАЯ КИСЛОТА

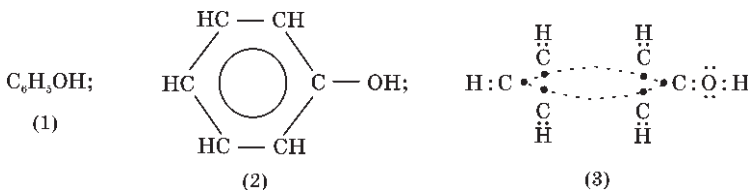
Фенолами называют вещества, в молекулах которых гидроксидная группа связана непосредственно с бензольным кольцом.

Существует большое разнообразие веществ, относящихся к фенолам.

Рассмотрим самый простой фенол — карболовую кислоту, которую традиционно называют фенолом (бензенолом, монооксибензолом).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Фенол характеризуется формулами: эмпирической (1), графической (2), электронной (3).



Группа OH является заместителем 1-го рода, то есть не содержит двойных (тройных) связей, за счет чего обогащает бензольное ядро дополнительной «электронной плотностью» (аналогичным воздействием обладает любой предельный углеводородный радикал).

В бензольном ядре имеется большой дефицит электронов (до предельного состояния не хватает шести электронов). Поэтому бензольное ядро будет притягивать к себе общую электронную пару от гидроксидного кислорода. За счет этого в орто- (о, или 2, 6) и пара- (п; 4) положениях бензольное ядро (в целом) становится более реакционноспособным относительно реакции замещения с электрофильными

реагентами, заместители будут направляться преимущественно в пара- и орто-положения (чем выше электронная плотность, тем легче замещается атом водорода в бензольном ядре: в положениях 2, 4, 6). Особенности воздействия гидроксогруппы показано на рисунке 1.26.

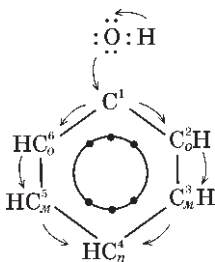


Рис. 1.26

Воздействие группы OH на электронную плотность в бензольном ядре молекулы фенола

Химические свойства фенола определяются характером этого влияния.

$$\text{MC}_6\text{H}_5\text{OH} = 0,094 \text{ кг/моль (СИ)}.$$

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

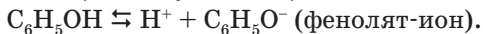
Фенол — твердое кристаллическое вещество, бесцветное, плохо растворимое в холодной воде, с повышением температуры растворимость увеличивается, при $T = 353 \text{ К}$ он смешивается с водой в любых отношениях. Фенол бесцветен, но за счет окисления на воздухе имеет цвет от розового до черного. При $T_{\text{пл}} = 316 \text{ К}$ с водой образует кристаллогидрат.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

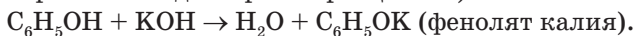
Как и все органические вещества, фенол разлагается и горит при определенных условиях. Другие химические свойства фенола определяются, с одной стороны, гидроксидной группой, а с другой — наличием бензольного ядра.

1) Бензольное ядро сильно поляризуют связь Н—О в гидроксогруппе, поэтому у фенола достаточно ярко выраже-

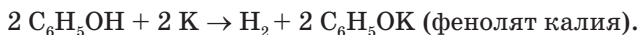
ны кислотные свойства (отсюда и название — карболовая кислота), то есть фенол диссоциирует, но является слабой кислотой (слабее угольной):



2) Реагирует со щелочами (нерастворимый в воде фенол растворяется в водном растворе щелочи):



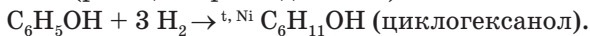
3) Фенол вступает в реакции с активными металлами:



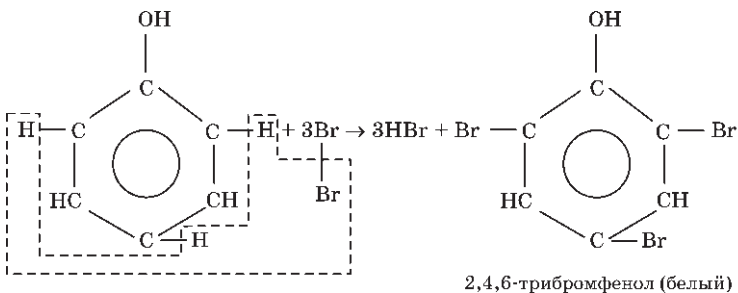
Возможны и другие реакции по гидроксидной группе (реакция этерификации, с галогеноводородами и др.).

По бензольному ядру фенол вступает в реакции замещения и в реакции присоединения.

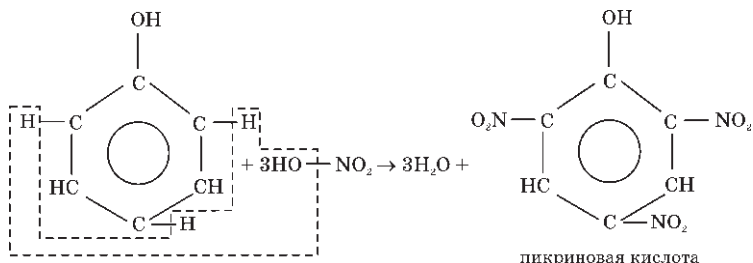
4) При каталитическом гидрировании (повышенная температура, никелевый катализатор) образуется циклогексанол (реакция присоединения):



5) Так как фенол содержит гидроксигруппу, являющуюся заместителем 1-го рода, то он легче, чем бензол, вступает в реакцию замещения с электрофильными реагентами (с галогенами и азотной кислотой):

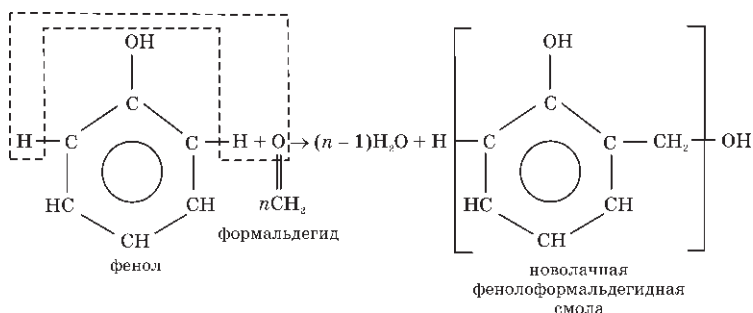


- взаимодействуя с галогенами, направляет три атома заместителя в положения 2, 6 (орто-) и 4 (пара-);
- реагирует с концентрированной азотной кислотой, образуя 2,4,6-тринитрофенол, или пикриновую кислоту:

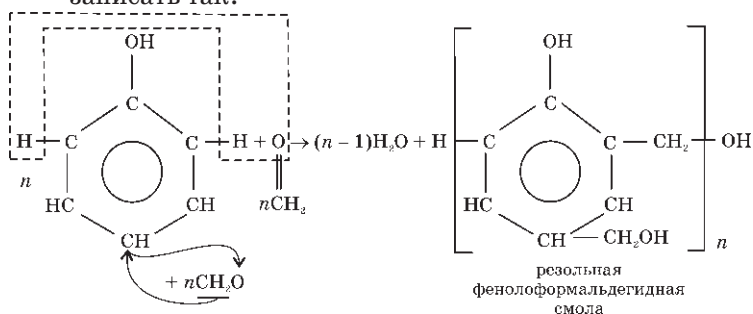


6) Вступает в реакции поликонденсации с формальдегидом, образуя различные фенолформальдегидные смолы:

- в избытке фенола в слабокислой среде получают новолачные смолы.



- в избытке формальдегида возможно получение резольной смолы. В общем виде схему этой реакции можно записать так:



Новолачные и резольные фенолформальдегидные смолы являются термопластичными смолами, то есть при

нагревании они размягчаются, могут менять форму и сохранять ее после охлаждения; это полимеры линейной структуры, двухмерны, имеют относительно небольшую молярную массу.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕЗИТНЫХ И РЕЗИТОЛЬНЫХ СМОЛ

Если процесс поликонденсации альдегида и фенола вести в избытке альдегида при наличии щелочей (катализатор), то возможно образование резитольных и резитных смол. Эти смолы являются полимерами трехмерной, пространственной структуры, их молярная масса значительно больше, чем у новолачных и резольных смол, поэтому они термореактивны, то есть при нагревании не расплавляются, не меняют свою форму, а при сильном нагревании разлагаются (термореактивность). Резитольная смола, в отличие от резитной имеет меньшую молярную массу. Химизм получения этих смол можно выразить схемой:

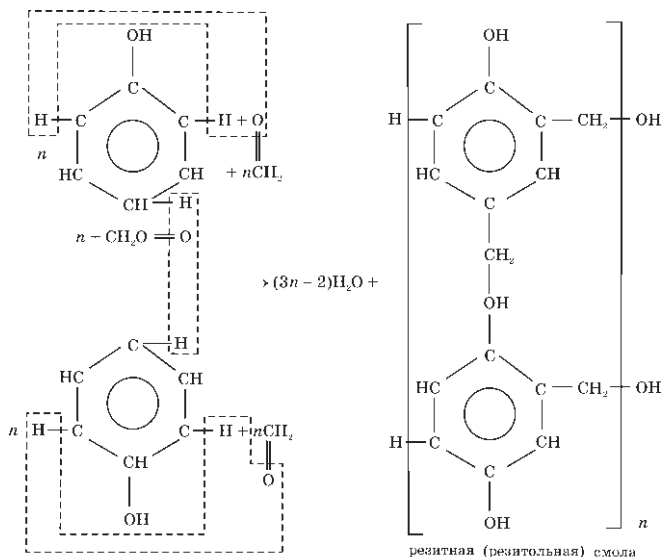


Рис. 1.27

Схема получения резитольной (резольной) фенолформальдегидной смолы

7) Взаимодействует с растворимой солью железа (III), например с хлоридом, образуя комплексное соединение фиолетового цвета; реакция, характерная на фенол:



Для фенола характерны и другие химические свойства (гидрогенизация и др.).

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛА

1) В промышленности фенол получают из каменно-угольной смолы.

2) Его можно получить и из бензола по схеме:



ПРИМЕНЕНИЕ

Карболовая кислота ядовита и является антисептиком. Водный раствор фенола (содержит до 8% фенола при обычной температуре) используется для борьбы с болезнями мелкого рогатого скота (овец, коз). Фенол применяют как реактив в химической лаборатории, в производстве смол и пластмасс (в частности, фенолформальдегидных и др.), для получения лекарственных и взрывчатых веществ.

Следует очень осторожно обращаться с фенолом, так как он отрицательно влияет на организм человека и на окружающую среду.

Фенол нельзя выбрасывать на свалку, в водопроводную и канализационную системы и т. д.

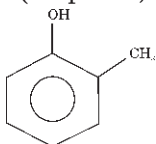
Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему кислотные свойства фенола более ярко выражены, чем у этанола.
2. Фенол или бензол легче реагируют с бромной водой? Ответ обоснуйте.
3. Напишите уравнение взаимодействия фенола с азотной кислотой.
4. Приведите три обоснованных примера использования фенола.
5. Поясните, почему фенол требует осторожного с ним обращения.

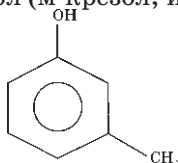
НЕФТЯНЫЕ ФЕНОЛЫ

Крезолы (метилфенолы) $C_6H_4(OH)CH_3$ — вещества, являющиеся составными частями нефтяных фенолов. Но экономически их выгодно получать из каменноугольной смолы. Различают три изомера крезолов:

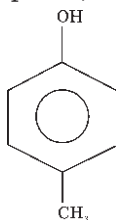
1) орто-крезол (о-крезол, или 2-метилфенол);



2) мета-крезол (м-крезол, или 3-метилфенол);



3) пара-крезол (п-крезол, или 4-метилфенол).



Кроме карболовой кислоты (оксибензола), крезолов в состав нефтяных фенолов входят изомерные ксиленолы — диметилфенолы $[(CH_3)_2C_6H_3OH]$ и их производные. Среди крезолов преобладает орто-изомер, а у ксиленолов — 2,4- и 2,5-диметилфенолы. Их называют крезилowymi кислотами; они входят в состав разных высококипящих фенольных фракций, выделяемых как побочные продукты в производстве синтетических крезолов и ксиленолов.

Нефтяные фенолы содержат 2,3,5-триметилфенол, отсутствующий в каменноугольной смоле, применяемый для синтеза витамина Е (α -токоферола).

Нефтяные фенолы применяют как ингибиторы предотвращения осмоления авиа- и автобензинов, для де-

зинфекции, изготовления некоторых красок, взрывчатых веществ, ПАВ (поверхностно-активных веществ), дезинфицирующих средств, пластификаторов каучуков и резин, ядохимикатов и т. д. Из них получают фенолоформальдегидные смолы и другие полимеры. Следует отметить, что ресурсы нефтяных фенолов крайне ограничены, поэтому вместо них часто используют фенолы, получаемые в угле- и сланцехимической промышленности.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите формулы двух крезолов и назовите класс органических веществ, к которым они относятся.
2. Как влияют нефтефенолы на свойства бензинов?
3. Назовите и обоснуйте области применения фенолов, содержащихся в нефти.

1.3.2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ

Органические вещества, в составе своих молекул содержащие карбоксильные ($-\text{COOH}$) группы и входящие в состав нефти, называются нефтяными кислотами.

Группы « $-\text{COOH}$ » связаны с углеводородными радикалами (обозначаются или $\text{R}-$, или C_nH_m-) различной природы (предельными, нафтеновыми, ароматическими и др.).

Формулы нефтяных кислот можно записать или $\text{R}-\text{COOH}$, или $\text{C}_n\text{H}_m-\text{COOH}$ (при этом n не равно m). В настоящее время наиболее изученными кислородсодержащими соединениями нефтей являются нефтяные кислоты.

Термин «нефтяные кислоты» подразумевает все алифатические, алициклические (нафтеновые), ароматические, гибридные (смешанного строения углеводородного радикала) кислоты, входящие в нефть. В бензиновых фракциях содержатся только алифатические кислоты (ведь $T_{\text{кип}}$ простейших алициклических и ароматических кислот равна 200°C). Алифатические кислоты имеют или нормальное, или слаборазветвленное строение (с одним метильным заместителем в боковой цепи). Эти кислоты обнаружены и в высококипящих фракциях. В настоящее время из нефтей

выделены все кислоты нормального строения до 25 атомов углерода в цепи.

Их общая формула: $C_nH_{m2n+1}-COOH$.

Органические вещества, содержащие одну карбоксильную функциональную группу ($-COOH$), связанную с предельным углеводородным радикалом, называются одноосновными предельными карбоновыми кислотами.

Эти вещества образуют гомологический ряд с общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$ или $R-COOH$; первый гомолог вместо радикала содержит один атом водорода.

$HCOOH$ — муравьиная, метановая кислота (соли-формиаты);

CH_3COOH — уксусная, этановая кислота (ацетаты);

CH_3CH_2COOH — пропионовая, пропановая кислота (пропионаты);

$CH_3(CH_2)_2COOH$ — н-масляная, н-бутановая кислота (бутираты);

$CH_3(CH_2)_3COOH$ — н-валериановая, н-пентановая (валерианаты);

$CH_3(CH_2)_4COOH$ — н-капроновая, н-гексановая кислота (капронаты);

$CH_3(CH_2)_5COOH$ — н-энантовая, н-гептановая кислота (энантаты);

.....
 $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ — н-пальмитиновая, н-гексадекановая кислота (пальмитаты);

.....
 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ — стеариновая, октадекановая кислота (стеараты) и др.

По мере повышения температуры кипения нефтяных фракций в них появляются алифатические кислоты разветвленной структуры, содержащие два и более метильных заместителя в основной цепи. Наиболее интересной группой полиметилзамещенных алифатических кислот являются кислоты изопреноидной структуры. В настоящее время выделены с доказательством их строения 2,6,10-триметилундекановая; 3,7,11-триметил-додекановая; 2,6,10,14-тетраметилпентадекановая (пристановая) и

3,7,11,15-тетраметил-гексадекановая (фитановая) кислоты.

Строение алифатических кислот тесно связано со строением алифатических углеводов тех же фракций и изменяется по аналогичным законам.

Алициклические кислоты характерны для нефтей нафтеносодержащего основания. Их содержание в разных нефтях колеблется от 0,03 до 3,0%.

Нафтеносодержащие кислоты были обнаружены Эйхлером в 1874 году при очистке керосиновых фракций щелочью. Долгое время термин «нафтеносодержащие кислоты» был тождественным термину «нефтяные кислоты», что объяснялось добычей нефти с небольших глубин (в то время). А они были (в основном) кайнозойскими, в них преобладали нафтеносодержащие и их производные. В таких нефтях на долю нафтеносодержащих кислот приходилось 90–95% от суммы всех содержащихся в нефти кислот.

В нефтях обнаружены нафтеносодержащие кислоты, содержащие от одного до пяти полиметиленовых колец в молекуле. Моно- и бициклонафтеносодержащие кислоты построены в основном из циклопентановых и циклогексановых колец. Карбоксильная группа может находиться непосредственно у углеродного атома кольца или отделена от него одной или несколькими метиленовыми группами. Полиметиленовое кольцо может иметь от одного до трех метильных заместителей, причем довольно часто при одном углеродном атоме кольца может быть два метильных заместителя (гемзамещение).

Считается, что в полициклонафтеносодержащих кислотах все циклы сконденсированы в единую систему, при этом циклы являются главным образом шестичленными. Сведения о кислотах с неконденсированными полиметиленовыми кольцами отсутствуют.

Трициклические нафтеносодержащие кислоты по содержанию в нефти уступают моно- и бициклическим и составляют не менее 0,05%. Тетрациклических нафтеносодержащих кислот меньше — 0,033%, для них характерна стероидная структура. В последнее время идентифицированы несколько кислот пентациклического типа.

Ни одна из пентациклических кислот не выделена индивидуально. Они имеют строение, аналогичное строению кислот, выделенных из битуминозных пород. Примером является гопилуксусная кислота.

Кроме алифатических и нафтеновых кислот нефти содержат разные ароматические кислоты и кислоты смешанной нафтено-ароматической структуры. Асфальто-смолистая часть нефти содержит асфальтогеновые кислоты — соединения, включающие, помимо кислорода, атомы серы и (или) азота. Строение их молекул еще не определено.

Нефтяных кислот в нефтях содержится немного — примерно 10% (в сумме с фенолами) от содержания кислородных органических соединений. Они сосредоточены преимущественно в высококипящих фракциях, выделяемых при ректификационной перегонке нефти. Нефтяные кислоты (C_nH_mCOOH) представлены в основном циклопентан- и циклогексанкарбоновыми (нафтеновыми) кислотами и кислотами смешанной нафтеноароматической структуры.

Нефтяные кислоты и фенолы обладают кислыми свойствами, поэтому их можно (совместно) выделить из нефти или ее фракций щелочью. Их общее количество (суммарно) оценивают кислотным числом — числом миллиграммов едкого кали (КОН), затраченного на титрование 1 г нефтепродукта.

Установлено, что содержание веществ с кислыми свойствами, как и всех кислородсодержащих соединений, убывает с возрастом и глубиной нефтяных залежей.

Аналитическое разделение кислот и фенолов затруднительно, поэтому в настоящее время нет уверенности в том, как они количественно соотносятся в нефтях.

В последнее время считается, что в старых (палеозойских) нефтях доля нефтяных кислот больше доли нефтяных фенолов. В них содержание кислот (в пересчете на кислые продукты) колеблется от 52 до 80%, а фенолов — от 20 до 48%. В средних по возрасту (мезозойских) нефтях кислоты составляют не более 58%, чаще менее 48%, а в молодых (кайнозойских) нефтях их количество не превышает 30–32%.

Практическое (промышленное) значение среди кислотных соединений нефти имеют нафтеновые кислоты, точнее, их соли (нафтенаты). Нафтенаты стали получать уже в начале XX века как многотоннажный продукт при очистке щелочью керосиновых и дизельных фракций нефти. Большинство нафтенатов не кристаллизуются, так как имеют коллоидную структуру, образуя мазеобразную консистенцию.

Нефтяные кислоты (техническое название «асидол») и их натриевые и калиевые соли («мылонафт») являются ПАВ, поэтому их применяют в качестве моющих и чистящих средств вместо дефицитных моющих средств на основе животных и растительных жиров.

Натриевые и калиевые соли нафтеновых кислот используют как эмульгаторы при получении эмульсионных масел и как деэмульгаторы при обезвоживании нефти. Нафтенаты кальция и алюминия применяются как загустители при получении консистентных смазок, соли кальция и цинка являются диспергирующими присадками к моторным маслам.

Нафтенаты свинца, кобальта и марганца применяют как сиккативы (ускорители) полимеризации олифы в лакокрасочной промышленности. Нафтеновые соли меди защищают древесину и текстиль от бактериального разложения. Соли алюминия в виде скипидарных растворов используют как лаки.

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите общую формулу предельных одноосновных карбоновых кислот, формулы и названия трех гомологов этих кислот, если кислоты содержат 3, 5 и 7 атомов углерода.
2. Напишите формулу бензойной кислоты и ее гомолога, содержащего 2 атома углерода в боковой цепи.
3. Назовите и обоснуйте три области применения солей нафтеновых кислот. Поясните отличие терминов «нафтеновая» и «нефтяная» кислота и общность этих терминов.

1.3.3. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕЙ

Нейтральные кислородные соединения нефтей в настоящее время изучены недостаточно, а имеющиеся о них сведения не носят систематического характера.

К этой группе соединений, входящих в состав нефти, относятся кетоны, имеющие общую формулу



где «=C=O» — карбонильная группа, R_1 и R — углеводородные радикалы, которые могут быть или одинаковыми, или разными, предельными, непредельными, нафтеновыми, ароматическими.

Простейшим предельным кетоном является ацетон (диметилкетон), формула которого $(CH_3)_2CO$.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕТОНОВ

Ацетон и следующие представители гомологического ряда кетонов — подвижные жидкости, высшие кетоны — твердые вещества. Температуры их кипения выше, чем углеводородов со сходной молекулярной массой, поскольку между их молекулами существует диполь-дипольное взаимодействие.

Кетоны с небольшой молекулярной массой растворимы в воде. С увеличением молекулярной массы растворимость этих соединений уменьшается.

Все кетоны хорошо растворимы в органических растворителях. Кетоны нефти присутствуют в нефтях в небольших количествах. В газовых конденсатах найдены различные метилкетоны — от ацетона до метилбутилкетона. В нефтях обнаружены циклоалкилкетоны и алкилзамещенные флуореноны.

Из бензиновой фракции калифорнийской нефти выделено шесть индивидуальных кетонов: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этил-изопропилкетоны.

В ряде нефтей кетоны составляют основную часть алифатических нейтральных кислородсодержащих соединений.

В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа ацетилизопропилметилциклолентона и флуоренона.

К нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти относят простые и сложные эфиры.

Вещества, являющиеся продуктами неполной дегидратации спиртов, называют простыми эфирами. Их общая формула: $R-O-R_1$.

R_1 и R — углеводородные радикалы, которые могут быть или одинаковыми, или разными, предельными, непредельными, нафтеновыми, ароматическими. Простейшим предельным простым радикалом является диметилвый, формула которого $(CH_3)_2O$ или CH_3-O-CH_3 .

Вещества, являющиеся продуктами реакции этерификации (взаимодействия спиртов кислородсодержащих, в том числе и карбоновых кислот), называют сложными эфирами. Их общая формула (о радикалах см. выше):



Примером сложного эфира является этилацетат



Вопрос о строении и содержании эфиров в нефтях пока изучен недостаточно. Основная масса эфиров сосредоточена во фракциях, перегоняющихся выше $370^\circ C$.

Большинство сложных эфиров содержатся в высококипящих фракциях или нефтяных остатках. Многие из них являются ароматическими соединениями, иногда представленными внутренними эфирами — лактонами. Имеются сведения, что в нефтях найдены эфиры насыщенной структуры.

Простые эфиры носят циклический характер, типа фурановой структуры. Например, в калифорнийской нефти обнаружены соединения алкилдигидробензофураны (кумароны).

Практическое значение нейтральных кислородных соединений нефтей пока не изучено.

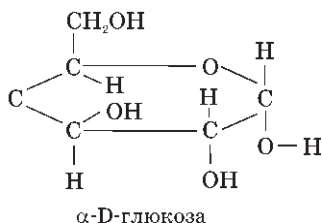
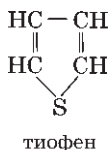
Задания для самостоятельной работы

1. Напишите общие формулы классов соединений, веществ, относящихся к нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти.
2. Напишите общую формулу кетонов, приведите формулы и названия двух кетонов, входящих в состав нефти.
3. Поясните, чем сложные эфиры отличаются от простых, и приведите по одному примеру формул и названий этих веществ.

1.4. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ НЕФТИ

1.4.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Гетероциклическими называют соединения, у которых имеются циклические группировки, содержащие, кроме атомов углерода, другие атомы: О (глюкоза и др.), S (тиофен и др.), N (азотистые основания и др.) и т. д.:



Если в тииофене атом серы заменить на атом кислорода, то вещество называется фуран; при замене атома серы на группу NH получается пиррол. Если в бензоле в бензольное ядро вместо группы СН ввести атом азота (N), то структура бензольного ядра сохранится, а полученное вещество будет пиридином. Тииофен, фуран, пиррол, пиридин, как и бензол, относятся к ароматическим веществам и характеризуются ароматичностью.

Гетероциклические вещества являются составной частью гетероатомных органических веществ. Их специфической особенностью является обязательное наличие циклических группировок, в которых в цикле вместо одного

или нескольких атомов углерода (С) содержится один или несколько атомов других химических элементов (кислорода, серы, азота и т. д.). Тиофен и фуран являются гетероциклическими веществами с одним гетероатомом, а оксазол содержит два гетероатома (если в тиофен вместо серы ввести атом кислорода, а в положение 3 ввести атом азота; кислород в этом случае занимает положение 1). Существуют одноядерные (тиофен, пиридин) и многоядерные (пурин) гетероциклические вещества. В нефтях содержатся гетероциклические соединения серы, азота и кислорода, которые оказывают влияние на свойства нефти и нефтепродуктов. Это учитывается в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а знания об этих веществах формируют профессиональные компетенции менеджеров, занятых в сфере нефтепереработки и нефтехимии.

Гетероатомные (серо-, азот- и кислородсодержащие) и минеральные вещества, содержащиеся в нефти, являются нежелательными компонентами, так как сильно ухудшают качество получаемых нефтепродуктов, осложняют переработку нефти, отравляя катализаторы, усиливая коррозию аппаратуры и т. п. Их присутствие и делает необходимым применение гидрогенизации нефти и нефтепродуктов.

Была установлена зависимость между содержанием гетероатомных соединений и плотностью нефтей, состоящая в том, что легкие нефти бедны гетеросоединениями, а тяжелые нефти ими богаты. В распределении гетероциклов по фракциям наблюдается закономерность: гетероатомные соединения концентрируются в высококипящих фракциях и остатках.

Разновидностью гетероциклических соединений нефти являются смолы, асфальтены.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните особенности гетероциклических соединений как составной части гетероатомных органических веществ.
2. Напишите формулы фурана, пиррола и пиридина, опираясь на их описание в тексте данного раздела.

3. Поясните, что такое ароматичность; докажите, что пиридин проявляет свойства ароматических органических веществ.

1.4.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОАТОМНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ НЕФТИ

Сера — распространенный гетероэлемент в нефтях и продуктах ее переработки. Ее содержание в нефтях колеблется от сотых долей до 5–6% по массе, но может достигать и 14% по массе. Распределение серы по фракциям зависит от природы нефти и вида сернистых соединений. В нефтях идентифицированы следующие серосодержащие вещества:

- элементная сера и сероводород; они не являются сероорганическими веществами, но образуются в результате их деструкции; сероводород проявляет кислотные свойства;
- меркаптаны, или тиолы; обладают, как и сероводород, кислотными свойствами и высокой коррозионной активностью;
- алифатические сульфиды (тиоэфиры); нейтральны с точки зрения кислотно-основных свойств при низких температурах; термически мало устойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130–160°C с образованием сероводорода и меркаптанов;
- моно- и полициклические сульфиды; термически наиболее устойчивы среди гетероциклических серосодержащих веществ.

Моноциклические сульфиды представляют собой пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы (XXI–XXIII) (рис. 1.28). Кроме того, в нефтях идентифицированы полициклические сульфиды и их разнообразные гомологи, а также тетра- и пентациклические сульфиды (XXIV–XXX).

В разделе 1.4.1 показано, что серосодержащие соединения оказывают негативное воздействие на нефть и нефтепродукты.

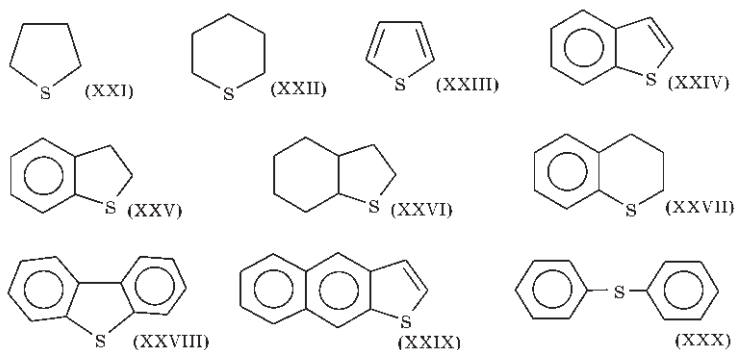


Рис. 1.28

Схематические формулы гетероциклических соединений серы в нефтях:

XXI — тиофан (тетраметиленсульфид, $t_k = 121,2^\circ\text{C}$); XXII — циклогексилсульфид (пентаметиленсульфид, $t_k = 141,8^\circ\text{C}$); XXIII — тиофен ($t_k = 84,1^\circ\text{C}$); XXIV — бензотиофен; XXV — бензотиофен; XXVI — тионафтен; XXVII — тиотетралин; XXVIII — дибензотиофен; XXIX — нафтофен; XXX — дифенилсульфид.

В то же время выявлены сферы широкого применения этих соединений в различных областях промышленности. Рассмотрим особенности использования меркаптанов.

Метилмеркаптан применяют в производстве метионина — белковой добавки в корм скоту и птице.

Этилмеркаптан используют как одорант топливных газов (одорант — сильно пахнущее вещество, добавленное в газообразное топливо, смеси которого с воздухом взрывоопасны, свидетельствующее о попадании во внешнюю среду этого топлива).

Тиолы C_1-C_4 являются сырьем для синтеза веществ, используемых в агрохимии, и для активации (осернения) некоторых катализаторов, применяемых в нефтепереработке.

Тиолы от бутилмеркаптана до октадецилмеркаптана используют в производстве присадок к смазочным и трансформаторным маслам, к смазочно-охлаждающим эмульсиям, применяемым при холодной обработке металлов, в производстве детергентов (детергенты — обобщенное название ПАВ, уменьшающих величину пограничного натяжения

жидкостей и за счет этого обладающих эмульгирующим, пенообразующим, солюбилизующим, моющим, дезинфицирующим, антисептическим и растворяющим действиями) и ингредиентов резиновых смесей.

Тиолы C_8-C_6 являются регуляторами процессов радикальной полимеризации в производстве латексов, каучуков, пластмасс. Среди регуляторов полимеризации наибольшее значение имеют третичный додецилмеркаптан и нормальный додецилмеркаптан.

Меркаптаны применяют для синтеза флотореагентов, фотоматериалов, красителей специального назначения, в фармакологии, косметике и многих других областях человеческой деятельности.

Гетероциклические сульфиды служат компонентами при синтезе красителей. Продукты их окисления — сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты — используют как эффективные экстрагенты редких металлов и флотореагенты полиметаллических руд, пластификаторы и биологически активные вещества.

Перспективно применение сульфидов и их производных в качестве компонентов ракетных топлив, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, пластификаторов, комплексообразователей и т. д.

В последние годы резко возрастает применение полифенилсульфидных полимеров. Они характеризуются хорошей термической стабильностью, способностью сохранять механические характеристики при высоких температурах, высокой химической стойкостью и совместимостью с самыми различными наполнителями.

Твердые покрытия из полифенилсульфида легко наносятся на металл, обеспечивая его надежную защиту от коррозии, что находит широкое применение в нефтехимической промышленности. Следует отметить, что треть массы в этом полимере состоит из серы.

Тиофен и 2-метилтиофен являются эффективными носителями соединений марганца из карбюраторных двигателей при использовании циклопентадиенилкарбонилмарганца в качестве антидетонатора.

Все это привело к тому, что в последние годы во многих странах мира стали осуществлять разработки и внедрение многотоннажных промышленных производств по синтезу сернистых соединений (меркаптанов и др.), аналогичных тем, что содержатся в нефтях.

В связи с наличием значительных ресурсов серосодержащих соединений в нефтях большое значение приобретает проблема извлечения и рационального применения нефтяных серосодержащих веществ в народном хозяйстве.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите три серосодержащих гетероциклических вещества, входящих в состав нефти, поясните роль серосодержащих гетероциклов в нефти и нефтепродуктах.
2. Приведите три обоснованных примера применения серосодержащих гетероциклов в разных сферах промышленности.
3. Обоснуйте необходимость разработки технологии выделения серосодержащих гетероциклических соединений из нефти (два аспекта).

1.4.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕТЕРОАТОМНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ НЕФТИ

Нефти содержат соединения азота в небольших количествах (меньше 1%), которые обладают основными или нейтральными свойствами. Большая часть этих веществ концентрируется в высококипящих фракциях нефти и в остатках ее перегонки. Азотистые основания можно выделить из нефти обработкой разбавленной серной кислотой. Их количество составляет около 30–40% от суммы всех азотистых соединений, содержащихся в нефти.

Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном (реже в двух) из колец, с общим числом колец до трех (рис. 1.29). В основном они являются гомологами пиридина (XXXI), хинолина (XXXII) и, реже, акридина (XXXIII).

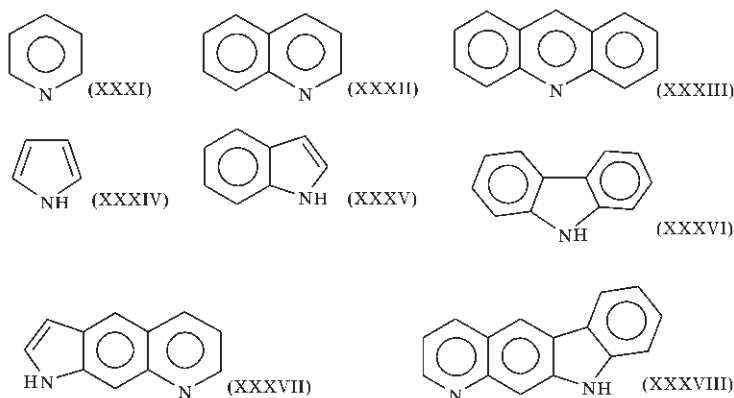


Рис. 1.29

Схематические формулы гетероциклических соединений азота в нефтях:

XXXI — пиридин; XXXII — хинолин; XXXIII — акридин; XXXIV — пиррол; XXXV — бензпиррол-индол; XXXVI — карбазол; XXXVII — пирролхинолин; XXXVIII — карбазолхинолин.

Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть (иногда до 80%) азотсодержащих соединений нефти. Они представлены гомологами пиррола (XXXIV), бензпиррола-индола (XXXV) и карбазола (XXXVI).

С повышением температуры кипения нефтяных фракций в них увеличивается содержание нейтральных и уменьшается содержание основных азотистых соединений.

В кислотных экстрактах газойлевых фракций обнаружены гомологи пирролхинолина (XXXVII) и карбазолхинолина (XXXVIII), содержащие по два атома азота, один из которых является основанием, а другой нейтрален.

Теоретический интерес с точки зрения генезиса нефти представляет обнаружение производных аминокислот. Природные альфа-аминокислоты содержат в составе своих молекул карбоксильные $[-COOH]$ и аминогруппы $[-NH_2]$ в альфа-положении.

Аминокислоты являются исходным материалом в растениях в биосинтезе белков, гормонов, витаминов,

пигментов и других веществ, а также порфиринов, входящих в состав гемоглобинов, хлорофиллов, витаминов, которые участвуют в биологических и биохимических процессах.

Порфирины содержат в молекуле 4 пиррольных кольца и встречаются в нефтях в виде комплексов, включающих металлы (ванадий и никель).

Установлено, что эти комплексные соединения являются катализаторами некоторых реакций. Эти комплексы можно относительно легко выделить из нефти экстракцией полярными растворителями (ацетонитрилом, пиридином, диметилформамидом и др.).

Азотистые гетероциклы (как основные, так и нейтральные) являются термически стабильными, не оказывающими заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов.

Азотистые гетероциклические основания применяют в качестве ингибиторов коррозии металлических изделий, дезинфицирующих средств, хороших растворителей, добавок к смазочным маслам и битумам, антиокислителей и т. д.

Эти вещества при переработке нефти и нефтепродуктов снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов, снижая их потребительские свойства.

В этом проявляется негативное воздействие азотистых гетероциклических оснований на процессы нефтепереработки.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем отличается кислотно-основный характер азотистых гетероциклов нефти от такового для серосодержащих веществ.
2. Где в технике можно применять азотистые гетероциклические основания и почему?
3. В чем состоит негативное воздействие азотистых гетероциклических оснований в нефтепереработке и как его можно преодолеть?

1.4.4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СМОЛ, АСФАЛЬТЕНОВ И КОМПЛЕКСОВ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С МЕТАЛЛАМИ

Смолы и асфальтены объединяют в группу смолисто-асфальтовых веществ. Основанием этого объединения является то, что в химическом составе, строении и свойствах этих двух групп веществ много общего.

Смолисто-асфальтовые вещества концентрируются в тяжелых нефтяных остатках — мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, крекинг-остатках и т. д. Они (в основном) состоят из смол, доля асфальтенов небольшая. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях и тяжелых остатках, где в основном они концентрируются, составляет от 9:1 до 7:1.

Суммарное содержание смоло-асфальтенов в нефтях в зависимости от их типа и плотности колеблется от долей процентов до 45%, а в тяжелых нефтеостатках может составлять 70% по массе. Наибольшее содержание смол и асфальтенов характерно для молодых нефтей нафтено-ароматического и ароматического типов (нефти Казахстана, Средней Азии, Башкирии, Республики Коми и др.).

Парафинистые нефти (марковская, доссорская, сураханская и др.) совсем не содержат асфальтенов (смолы в них есть, но меньше 4% по массе).

Смолисто-асфальтовые вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных соединений гибридной структуры, включающую в состав молекул азот, серу, кислород и некоторые металлы (железо, ванадий, хром и др.).

Смолы и асфальтены, содержащиеся в нефтях, — это (в основном) гетероциклы, в которых кроме углерода и водорода содержатся кислород, сера и азот. Смолисто-асфальтовые вещества представляют собой полициклические системы с числом колец в молекуле 4–6 и более. Они составляют самую большую группу неуглеводородных компонентов нефти и являются самыми высокомолекулярными соединениями нефти.

Асфальтены и смолы находятся в нефти в молекулярно-растворенном, коллоидно-диспергированном состояниях

или в виде макрофазы. Переход из одного состояния в другое вызывается воздействием разных внешних факторов; наиболее распространенными из них являются изменение состава растворителя и температуры.

При фракционировании нефти смолисто-асфальтеновые вещества концентрируются, в основном, в тяжелых остаточных фракциях.

Исследование воздействия температуры (от 20 до 150°C) на поверхностную активность асфальтенов позволило установить критическую концентрацию мицеллообразования в групповых компонентах нефтяных остатков, которая колеблется в пределах от 0,005 до 0,60 масс. процента. Увеличение концентрации асфальтенов приводит к их переходу из растворенного состояния в коллоидное, выделению асфальтенов в отдельную фазу.

Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Но у них содержание углерода и водорода колеблется в относительно узких пределах (в масс. %): углерод — 79–87; водород — 9–11 вне зависимости от природы нефтей разных месторождений. В смолах нефтей месторождений кислорода содержится 1–7%, а серы — от десятых долей до 10%. В некоторых смолах содержится азот (до 2%).

Смолы составляют от 70 до 90% всех гетероорганических соединений нефти. Они богаче водородом, чем асфальтены (на 1–2%).

Большую часть нефтяных смол составляют нейтральные вещества. Некоторые смолы имеют кислый характер, образуя асфальтогеновые кислоты.

Нефтяные смолы — очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твердые аморфные вещества, от темно-коричневого до бурого цвета. Плотность их близка к 1,1. Их молярные массы колеблются в пределах от 0,60 до 1,00 кг/моль. Они растворимы в спирте, бензоле, хлороформе.

Смолистые вещества термически и химически нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь при этом в асфальтены. Смолы легко сульфатируются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан

серноокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой.

Для изучения смолисто-асфальтеновых веществ применяют метод последовательного воздействия на исходную смесь соответствующим растворителем, в результате чего состав смеси упрощается за счет экстрагирования и концентрирования узких фракций, имеющих общие свойства.

Первоначально на исходную смесь смолы и асфальтенов воздействуют гексаном (пентаном) или петролейным эфиром. Образуется нерастворимый остаток-1 и раствор, содержащий мальтены. Далее на нерастворимый остаток-1 воздействуют либо бензолом (C_6H_6), либо черыреххлористым углеродом (тетрахлорметаном, CCl_4). В раствор переходят асфальтены, и образуется нерастворимый остаток-2.

На нерастворимый остаток-2 воздействуют сероуглеродом или пиридином, переводя в раствор карбены, а нерастворимый остаток-3 представляет собой карбоиды.

Асфальтены являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол несколько меньшим содержанием водорода и более высоким содержанием гетероатомов. Считают, что асфальтены — это продукты конденсации смол. Асфальтены образованы циклическими, полиядерными конденсированными структурами, похожими на графит.

Асфальтены — порошкообразные вещества бурого или черного цвета. При нагревании они размягчаются, но не плавятся. При нагревании выше $300^\circ C$ асфальтены превращаются в кокс и газы. Асфальтены химически активны. Они окисляются, сульфuriруются, галогенируются, нитруются, вступают в конденсацию с формальдегидом. При хранении на свету и при доступе воздуха они переходят в карбены, теряя растворимость.

Асфальтены подвергают окислению до кислот, превращают в кокс и гудрон. Используют для гидрофобизации различных поверхностей. Смолы и асфальтены идут на переработку в более легкие традиционные нефтепродукты путем гидрокрекинга. Однако они сами тоже находят

применение в качестве антисептиков, ингибиторов биоразрушения (пропитка шпал) и др.

Смолисто-асфальтеновые вещества весьма реакционно-способны в реакции сульфирования, которая может быть осуществлена даже при 20°C. Сульфирование осуществляется в две стадии: на первой энергия активации равна 11,4 ккал/моль, на второй (в диффузионной области) — 5,8 ккал/моль.

Летучесть смолисто-асфальтеновых веществ невелика, поэтому при разгонке нефти они концентрируются в остаточных фракциях. В бензиновые фракции они не попадают. Чем выше температура кипения фракций, тем больше с ними перегоняются смолисто-асфальтеновые вещества.

Строение молекул смолисто-асфальтовых веществ показано на рисунке 1.30. На этом рисунке даны сопоставительные схемы фрагментов молекул нефтяных смол и асфальтенов, однако необходимо отметить, что вопрос о строении этих веществ полностью еще не изучен из-за трудностей идентификации отдельных веществ. Тем не менее уже известное о строении асфальтенов и нефтяных смол делает возможным применение этих представлений в реализации нефтехимических процессов.

Смолисто-асфальтеновые вещества и продукты на их основе находят широкое применение. Способность смолоасфальтенов замедлять свободнорадикальные процессы позволяет применять их для ингибирования полимеризации стирола, фото- и термостабилизации поливинилхлорида и полиметилакрилата в количестве 0,1–2%, при этом их активность превосходит ряд промышленных антиоксидантов.

Выявлено, что при радиационном воздействии асфальтены вместе с рядом ненасыщенных мономеров образуют привитые сополимеры, обладающие полезными потребительскими свойствами (усиливают адгезию и т. д.). Поэтому такие сополимеры в измельченном состоянии применяют в качестве адгезионных добавок к битумам.

При облучении смеси асфальтена и дивинилбензола с последующей термообработкой был получен продукт,

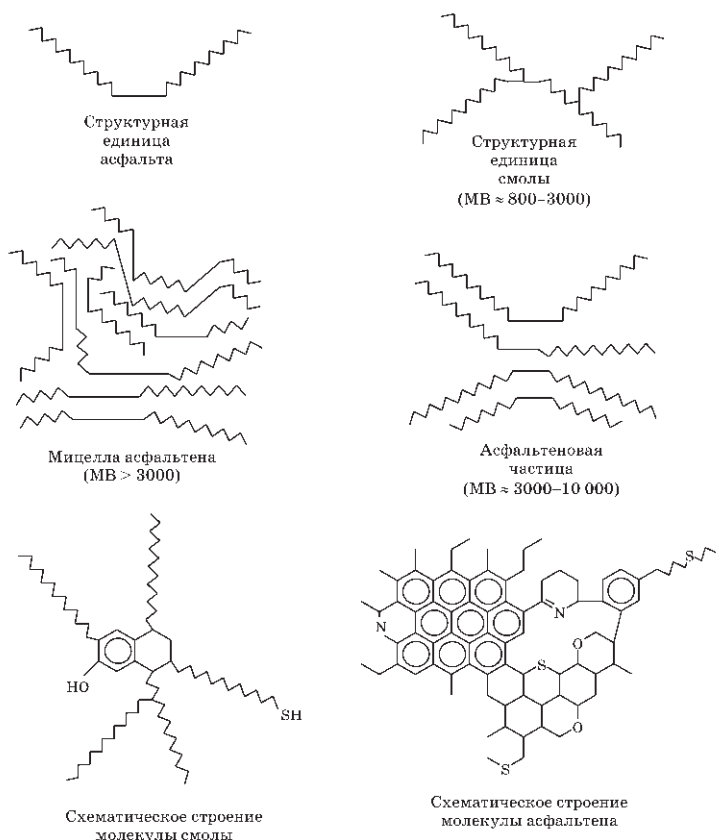


Рис. 1.30
Схемы молекул нефтяных смол и асфальтенов

который можно использовать как дешевый теплозащитный материал, а также для радиационной защиты. Асфальтены за счет большой удельной поверхности, радиационной стойкости и низкой цены можно успешно применять в качестве наполнителей.

Смоло-асфальтены в определенных условиях образуют клеевые композиции, не изменяющие адгезионную прочность соединения с бетоном и металлом. Они широко

применяются в ядерной энергетике в строительстве сооружений, работающих в зоне активности, как детали оборудования, изоляционный материал и в качестве клеев. Нефтяные смолы применяют в производстве строительных материалов при получении линолеума, асбесто-смоляных плит, заменителей строительного битума, для крепления рулонных, листовых и плиточных материалов при настилке полов.

Нефтяные смолы используют как пластифицирующие добавки к инденкумаровым смолам, в качестве связующих и спекающих добавок при брикетировании углеродистых материалов. Хлорметилированные асфальтены применяют для обессерной вулканизации каучуков, можно их использовать как отвердители для поликонденсационных мономеров и полимеров. Хлорированные асфальтены можно применять как связующие при изготовлении плит, изоляционных щитов, стенных перегородок, труб и кровельных материалов. Продукты взаимодействия смоло-асфальтенов с фосфазенами можно использовать в качестве негорючих покрытий.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему асфальтены и смолы, входящие в состав нефти, объединены в одну группу нафтеновых соединений.
2. Охарактеризуйте особенности нефтяных смол.
3. Могут ли асфальтены содержаться в бензиновой фракции и почему?
4. Охарактеризуйте особенности асфальтенов.
5. Назовите и обоснуйте три области применения смолисто-асфальтеновых веществ.

1.5. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

1.5.1. РОЛЬ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В НЕФТЕХИМИИ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Химический анализ нефти предполагает систему экспериментальных и рефлексирующих действий, позволяющих установить наличие в ней конкретных химических элементов и химических соединений, их количественных отношений с целью выявления потребительских свойств нефти и нефтепродуктов, их соответствие стандартам.

Различают собственно химический анализ, предполагающий применение химических методов, состоящих в использовании качественных характерных реакций и химических процессов, позволяющих провести и определить количественные определения (содержание данного вещества или химического элемента в нефти и т. д.). В современных условиях широко используют физико-химический анализ, основанный на применении физических явлений, сопровождающих химический процесс. Методы физико-химического анализа позволяют достаточно быстро и точно осуществить качественное и количественное определение необходимого ингредиента нефти или нефтепродукта. Примерами физико-химического анализа являются хроматографические методы.

В нефтехимии осуществляют элементный, индивидуальный, фракционный, групповой и структурно-групповой виды химического анализа. Элементный анализ позволяет качественно и количественно установить наличие данного химического элемента (С, Н, О и др.).

Под индивидуальным анализом понимается установление наличия конкретного вещества и его количества в смеси. Для нефтей эта задача часто невыполнима, но для некоторых случаев возможна.

В нефтехимии более приемлем групповой вид анализа, который позволяет установить наличие группы однородных химических соединений (парафинов, нафтенов и др.).

Большое значение имеет фракционный анализ, выявляющий фракционный состав нефти и нефтепродуктов относительно интервала температур кипения (бензиновые и другие фракции).

Структурно-групповой способ анализа делает возможным выявление типа нефти (парафинистый, ароматический и др.).

Химический и фракционный состав нефтей необходимо знать для выбора наиболее рационального комплекса процессов нефтепереработки, их моделирования, обоснования мощности нефтеперерабатывающих установок, а также для развития представлений о генезисе нефти и решения задач нефтяной геологии.

Развитие техники современных физико-химических методов анализа смесей позволило не только определять элементный состав нефтей, но и выявлять групповой и индивидуальный составы нефтяных фракций. Разработаны методы изучения индивидуального состава газа и бензиновых фракций (до C_{10}), группового состава и идентификации ряда индивидуальных компонентов керосино-газойлевых фракций (до C_{20}).

При анализе масляных фракций и смолисто-асфальтеновых составляющих нефтей стала возможной идентификация некоторых индивидуальных химических соединений. Групповое разделение этих фракций, включающих гибридные структуры, — достаточно сложная и еще полностью не решенная задача. Применение масс-спектро스코пии, ЯМР-спектроскопии и других современных методов анализа позволяют осуществить структурно-групповой анализ высокомолекулярных нефтяных фракций: определение содержания углерода в алифатических, алициклических и

ароматических структурах, наличия водорода в водород-содержащих фрагментах, среднее число ароматических и насыщенных колец и др.

Наличие в нефти серо- и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок очистки. Для этого необходимы сведения о содержании в нефти серы и кислорода. Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании нефтепродуктов. Поэтому содержание серы входит как показатель в ГОСТ на нефть.

Массовое содержание серы, кислорода и азота в нефти невелико и в сумме редко превышает 3–4%. Однако на каждую единицу массы этих элементов приходится 15–20 единиц массы углеводородных радикалов, откуда на долю углеводородной части нефти приходится только 40–50% от общей массы нефти.

Основную часть нефти и нефтепродуктов составляют углерод (83–87%) и водород (12–14%). Их содержание, а иногда и соотношение полезно знать для расчетов некоторых процессов. Например, процентное отношение массового содержания водорода к содержанию углерода (100H:C) численно показывает, какое количество водорода необходимо добавить к сырью для гидрогенизации (гидрокрекинга), чтобы получить желаемые продукты. Отношение (100H:C) в бензине равно 17–18, в нефти — 13–15, в тяжелых фракциях — 9–12.

Данные об элементном составе нефти и нефтепродуктов необходимы для расчета таких процессов, как горение, газификация, гидрогенизация, коксование и др.

Сведения об элементном и структурно-групповом составе узких фракций масел и тяжелых остатков позволяют расширить представления о структуре веществ, входящих в эти фракции, и построить модель их «средней» молекулы.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, чем отличается химический анализ нефти от физико-химического, приведите примеры этих видов анализа.

2. Назовите три вида химического анализа нефти и нефтепродуктов, кратко охарактеризуйте их.
3. Для чего необходимо проводить химический и физико-химический анализы нефти и нефтепродуктов (три аспекта)?

1.5.2. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТАРНОГО СОСТАВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Ряд аналитических методов, применяемых в нефтехимии, носит чисто химический характер. Такими являются анализы, связанные с определением элементного состава нефти.

Элементный анализ на углерод и водород основан на безостаточном сжигании органической массы нефтепродукта в токе кислорода до диоксида углерода и воды. Продукты полного сгорания улавливают и по их количеству рассчитывают содержание названных химических элементов. Необходимо, чтобы сгорание было полным (образующийся монооксид углерода окисляют до диоксида), а продукты сгорания должны быть очищены от оксидов серы, галогенов и других примесей.

Определение серы проводят разными методами. Для легких нефтепродуктов применяют ламповый метод или сжигание в кварцевой трубке. Для средних и тяжелых нефтепродуктов пригоден метод смыва конденсата при сжигании образца в калориметрической бомбе.

Сущность лампового метода состоит в сжигании нефтепродукта некоптящим пламенем в специальной лампе и улавливании образовавшегося диоксида серы в абсорбере, содержащем раствор карбоната или гидрокарбоната натрия. Полученный абсорбат используют для определения массы поглощенного диоксида серы по специальной методике и вычисляют содержание серы в нефтепродукте.

Определение содержания серы методом сжигания в трубке принципиально не отличается от лампового метода, но в этом случае образовавшийся при сгорании

диоксид серы окисляют пероксидом водорода до триоксида серы, а далее определение проводят как в ламповом методе.

Принцип метода смыва бомбы состоит в сжигании нефтепродукта в калориметрической бомбе, куда предварительно заливают 10 мл дистиллированной воды. После сжигания полученный раствор (разбавленная серная кислота) смывы со стенок бомбы и других ее деталей количественно переносят в колбу, подкисляют, добавляют раствор хлорида бария. Полученный осадок сульфата бария используют для количественного определения серы в пробе, а потом и в нефтепродукте.

Содержание азота определяют или методом Дюма, или методом Кьельдаля.

Метод Дюма основан на окислении нефтепродукта твердым окислителем [оксид меди (II)] в токе диоксида углерода. Получившиеся при окислении оксиды азота восстанавливают медью до азота, а смесь азота и углекислого газа пропускают в градуированный по объему приемник с поглотителем диоксида углерода, определяя тем самым объем образовавшегося азота, и по нему проводят расчет содержания азота в нефтепродукте.

В методе Кьельдаля нефтепродукт окисляют концентрированной серной кислотой. Из сульфата аммония получают аммиак, воздействуя на соль концентрированным раствором гидроксида натрия, а аммиак количественно определяют титрованием раствором кислоты.

Процентное содержание кислорода в нефтепродукте рассчитывают по разности числа 100 и суммарным содержанием всех остальных элементов в процентах. Метод неточен, так как на его результатах сказываются погрешности определения всех остальных химических элементов, образующих нефтепродукт.

Есть и прямые методы определения кислорода. К ним относится гравиметрический метод пиролиза нефтепродуктов в токе инертного газа в присутствии платинированного графита и оксида меди (II). О содержании кислорода свидетельствует масса полученного углекислого газа.

При определении группового состава нефти используют разные методы анализа, которые подразделяют на физические, химические, физико-химические и комбинированные.

Физические методы основаны на использовании различия в физических свойствах веществ (плотностей, температур кипения, плавления, испарения, оптических и электрических характеристик и др.). К этим методам относится фотометрия.

Химические методы предполагают применение химических процессов между углеводородами данного класса (аренами или алкенами) с реагентами, которые свидетельствуют о наличии данных веществ (изменяется объем или другой параметр системы). Примерами этих методов являются нитрование и сульфирование.

Основу физико-химических методов составляют физико-химические явления (экстракция, адсорбция и др.). Ими являются экстракция аренов диоксидом серы, диметилсульфатом, анилином; адсорбция ароматических углеводородов на силикагеле и др.

Комбинированные методы представляют собой применение разных групп методов в рациональном их сочетании. Эти методы дают объективные точные результаты и находят широкое распространение. Примером комбинированных методов является определение изменения физических параметров нефтепродукта (плотности, показателя преломления, критических температур растворения в других жидкостях и др.) после химического удаления из нефтепродукта одного из его компонентов, например аренов (в данном случае сочетаются химический и физические методы анализа).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите три химических элемента, которые необходимо качественно и количественно определить для характеристики нефтепродукта, и охарактеризуйте их определения химическим методом анализа.

2. Назовите две группы методов анализа, применяемых для установления группового состава нефти, кратко охарактеризуйте их.
3. Что такое комбинированные методы анализа группового состава нефти и в чем их преимущества по сравнению с индивидуальными методами?

1.5.3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Хроматографические методы анализа основаны на применении сорбции — поглощении в объеме или на поверхности жидкого или твердого тела растворенных или газообразных веществ; если поглощение осуществляется всем объемом тела, то данное явление называют абсорбцией, если сорбция происходит на поверхности — адсорбцией.

Вещество-поглотитель — это сорбат, абсорбат, адсорбат, а поглощаемое вещество — сорбент, абсорбент, адсорбент.

Адсорбция количественно характеризуется изотермой Ленгмюра, отражающей зависимость адсорбции (Γ) от концентрации (c) адсорбируемого вещества:

$$\Gamma = (\Gamma_{\text{бесконечн}} bc) / (1 + bc), \quad (1.1)$$

где $\Gamma_{\text{бесконечн}}$ — предельное значение адсорбции на сантиметр квадратный поверхности, соответствующее образованию мономолекулярного слоя (для гомологов данного гомологического ряда имеет одно значение); b — константа для конкретного вещества, закономерно увеличивающаяся от одного гомолога к другому (от низшего к высшему).

Принципиальной особенностью хроматографии является то, что адсорбционные явления реализуются в динамических условиях: система образована стационарной (неподвижной) и перемещающейся (подвижной) фазами.

Схематически физико-химический смысл хроматографии показан на рисунке 1.31.

В колонке *a* показано начало опыта. Эта колонка заполнена твердым наполнителем (активированный уголь,

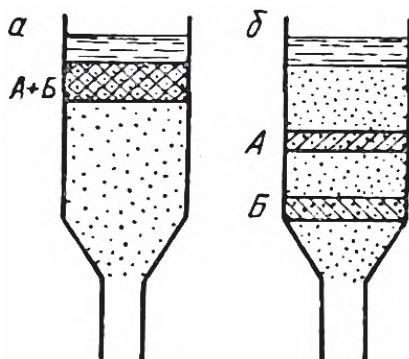


Рис. 1.31

Схема, иллюстрирующая сущность колоночной хроматографии

силикагель и др.; стационарная фаза). В колонку залита жидкость, содержащая смесь веществ $A + B$, подлежащих разделению, обладающих разным сродством к наполнителю (движущаяся фаза). Данная колонка характеризует первый момент контакта стационарной и подвижной фаз, когда разделяемые вещества находятся в смеси.

В колонке *б* показан результат хроматографии. Подвижная фаза прошла через стационарную фазу (наполнитель). Произошло разделение веществ за счет разной способности к адсорбции (видны слои *А* и *Б* на разных уровнях; если они имеют разную окраску, то это хорошо заметно визуально).

Хроматография — это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между подвижной и неподвижной фазами взаимодействующих составных фаз системы.

Хроматография позволяет осуществить:

- разделение сложных смесей органических и неорганических веществ на отдельные компоненты;
- очистку веществ от примесей;
- концентрирование веществ из сильно разбавленных растворов;
- качественный и количественный анализ исследуемых веществ, что делает возможным ее широкое применение в нефтехимии.

Недостатком хроматографических методов анализа являются громоздкость и сложность расшифровки хроматограмм при относительной легкости и быстроте их получения.

Классификация хроматографических методов основывается на следующих признаках:

- агрегатное состояние фаз;
- механизм взаимодействия сорбент — сорбат;
- способы проведения хроматографического анализа;
- аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию подразделяют на:

- газовую, подразделяемую на газожидкостную и газотвердофазную;
- жидкостную, включающую жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную (первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе — неподвижной).

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата выделяют следующие виды:

- адсорбционная хроматография — основана на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом;
- распределительная хроматография — основана или на различной растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газо-жидкостная хроматография), или на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография);
- ионообменная хроматография — определяется разной способностью веществ к ионному обмену;
- эксклюзионная хроматография — основана на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ;
- аффинная хроматография — определяется специфическими взаимодействиями, характерными для некоторых биологических и биохимических процессов

(например, антитело и антиген; гормон и рецептор и др.);

- осадочная хроматография — основана на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом;
- адсорбционно-комплексобразовательная — связана с образованием координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента и др.

Необходимо отметить, что классификация по механизму взаимодействия достаточно условна, ее применяют тогда, когда известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

По технике выполнения хроматографию подразделяют на:

- колоночную хроматографию, в которой разделение смеси реализуют в специальных колонках;
- плоскостную хроматографию, когда смесь веществ подвергается разделению на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента (тонкослойная хроматография).

В колоночной хроматографии применяют насадочные или капиллярные колонки. Насадочную колонку заполняют сорбентом (насадкой), а внутреннюю стенку капиллярной колонки покрывают пленкой жидкости или пылью адсорбента.

В зависимости от цели проведения хроматографического анализа различают:

- аналитическую хроматографию (качественный и количественный анализ);
- препаративную хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей);
- промышленную (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

Хроматографию часто используют для исследовательских целей при изучении растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. д.

По способам проведения хроматографического анализа выделяют следующие виды анализа:

- фронтальный;
- проявительный;
- вытеснительный.

Газовая хроматография представляет собой вариант хроматографии, в котором подвижной фазой является инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Обычно в качестве подвижной фазы используют гелий, азот, аргон, водород, диоксид углерода или воздух.

Газ-носитель должен быть:

- инертным по отношению к разделяемым веществам и сорбенту;
- взрывобезопасным;
- достаточно чистым;
- способным обеспечивать соответствие его физических свойств получению высокой эффективности колонки и достаточной чувствительности детектора.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовую хроматографию подразделяют на:

- газо-адсорбционную; неподвижная фаза — твердый адсорбент;
- газожидкостную; неподвижной фазой является жидкость, нанесенная на поверхность твердого носителя.

В газовой хроматографии используют элюентный (проявительный) способ проведения хроматографирования.

В газовой хроматографии разделяют летучие соединения. Этот метод позволяет проанализировать газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400 г/моль, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Количественный анализ можно провести только тогда, когда вещество термостойко (способно испаряться в дозаторе, воспроизводимо и элюируется из колонки без разложения). При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно

образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому газовую хроматографию можно использовать в нефтехимии при исследовании низкокипящих фракций.

В нефтехимии широко применяют газoadсорбционную хроматографию, в которой в качестве неподвижной фазы используют разные адсорбенты. Ими являются природные или искусственные высокодисперсные тела с высокой удельной поверхностью (от 10 до 1000 м²/г), поглощающие пары или газы. Адсорбция молекул из газовой фазы происходит за счет межмолекулярных взаимодействий, имеющих электростатическую природу; возможно образование водородной связи, но вклад этого взаимодействия уменьшается с ростом температуры.

Адсорбент должен характеризоваться следующими свойствами:

- необходимой селективностью;
- отсутствием каталитической активности;
- химической инертностью к компонентам разделяемой смеси;
- достаточной механической прочностью.

В газoadсорбционной хроматографии в качестве адсорбентов применяют активированный уголь, силикагель, оксид алюминия. Неоднородность поверхности активных адсорбентов не позволяет определять сильно адсорбирующиеся полярные молекулы, но в последнее время промышленность выпускает адсорбенты с достаточно однородной поверхностью, такими являются пористые стекла, пористые полимеры, синтетические цеолиты (молекулярные сита), макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), позволяющие проводить анализ смесей сильно полярных веществ.

Метод газoadсорбционной хроматографии широко применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, а также для определения воды в неорганических и органических материалах.

Для разделения молекулярного кислорода, азота, монооксида и диоксида углерода, метана применяют глинистые материалы, называемые порапаками.

ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В практике хроматографического анализа часто используют метод газожидкостной хроматографии, что связано с большим разнообразием жидких неподвижных фаз. В газожидкостной хроматографии неподвижной фазой служит практически нелетучая при температуре колонки жидкость, нанесенная на твердый носитель. Количество жидкой фазы составляет от 5 до 30% от массы твердого носителя.

К жидкой фазе предъявляются жесткие требования. Жидкости должны:

- хорошо растворять компоненты смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро);
- быть инертными по отношению к компонентам смеси и твердому носителю;
- иметь малую летучесть (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки);
- обладать термической устойчивостью;
- быть высокоселективными, то есть способными разделять смесь компонентов;
- иметь малую вязкость, чтобы не замедлять диффузию;
- образовывать равномерную пленку при нанесении на носитель, которая прочно с ним связана.

Природа жидкой фазы является основным фактором, который определяет последовательность выхода компонентов из колонки. В качестве жидких фаз применяют неполярные парафины (сквалан, вазелиновое масло, апиезоны), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полиэтиленгликоли или карбоваксы, гидросилимины и др.).

Каждая из жидких фаз имеет температурные пределы применения. Нижний температурный предел — мини-

мальная рабочая температура, соответствующая застыванию жидкой фазы. Обычно выбирают минимальную рабочую температуру колонки выше точки застывания жидкой фазы на 10–15°C. Верхний температурный предел — максимальная допустимая рабочая температура (МДРТ) жидкой фазы, выше которой она начинает разрушаться, при этом образуются летучие соединения, уносимые из колонки. Практика использования жидких фаз для анализа показывает, что необходимо работать с ними при температурах на 20–30°C ниже МДРТ жидкой фазы.

Наибольшим температурным диапазоном использования в газожидкостной хроматографии обладают кремнийорганические полимеры (например, метилсиликоны — жидкости при комнатной температуре, а МДРТ их достигает 300–350°C). Самыми термостабильными жидкими фазами являются карборан-силоксановые полимеры, в которые входят атомы бора, кремния и углерода. МДРТ этих соединений достигает 400°C.

Твердым носителем обычно служит практически инертное твердое вещество, на которое наносят неподвижную жидкость. Основное назначение твердого носителя в хроматографической колонке — удерживать жидкую фазу на своей поверхности в виде однородной пленки. Поэтому твердый носитель должен:

- иметь большую удельную поверхность (0,5–10 м²/г), при этом она должна быть макропористой во избежание адсорбции компонентов пробы;
- характеризоваться отсутствием каталитической активности;
- иметь достаточную механическую прочность;
- обладать стабильностью при повышенных температурах;
- характеризоваться однородностью пор по размерам, максимальной однородностью размера зерен.

Пока универсальный носитель, удовлетворяющий всем названным требованиям, не создан.

В качестве твердых носителей в газожидкостной хроматографии используются диатомиты (кизельгур, инфу-

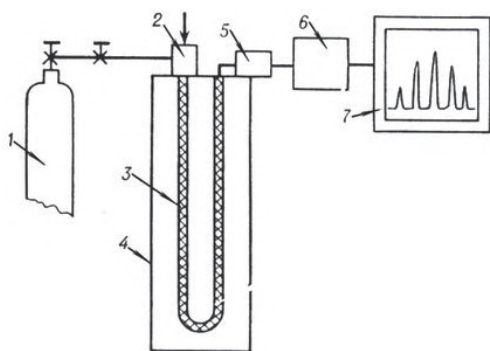


Рис. 1.32
Принципиальная
схема газового
хроматографа:

1 — баллон с инертным газом;
2 — устройство для ввода пробы в хроматографическую колонку; 3 — хроматографическая колонка; 4 — термостат; 5 — детектор; 6 — преобразователь сигналов; 7 — регистратор.

зорная земля), синтетические кремнеземы (макропористые силикагели, широкопористые стекла, аэросилогели), полимерные носители на основе политетрафторэтилена и т. д.

Часто применяют модифицированные носители, ковалентно связанные с жидкой фазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочно удерживается на поверхности даже при самых высоких температурах колонки.

Для практического осуществления хроматографического анализа применяют различные хроматографы. На рисунке 1.32 приведена принципиальная схема газового хроматографа с названиями основных его составных частей.

Задания для самостоятельной работы

1. Что такое адсорбция и какова ее роль в хроматографии?
2. Охарактеризуйте значение хроматографического анализа в нефтехимии (на двух обоснованных примерах).
3. Рассмотрите рисунок 1.31 и прокомментируйте его.
4. Рассмотрите рисунок 1.32 и прокомментируйте его.
5. Поясните, чем газовая хроматография отличается от газожидкостной хроматографии.

Раздел второй
МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФТИ, ТИПОВАЯ
АППАРАТУРА.
ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
НЕФТИ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

2.1.1. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ К ПЕРЕРАБОТКЕ

ОБЗОР ЭТАПОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

В настоящее время из сырой нефти получают разные виды топлива, нефтяные масла, парафины, битумы, керосины, растворители, сажу, смазки и другие нефтепродукты за счет переработки соответствующего сырья (нефти, ее фракций).

Извлеченное из недр углеводородное сырье (нефть, попутный нефтяной газ и др.) на месторождении проходит долгий путь, прежде чем из него будут выделены ценные компоненты, обладающие необходимыми потребительскими свойствами.

Переработка нефти представляет собой сложный технологический процесс, начинающийся транспортировкой нефти и нефтепродуктов на нефтеперерабатывающие заводы, на которых они подвергаются переработке и становятся готовым к применению продуктом.

К этапам переработки нефти относятся:

- подготовка нефти к первичной переработке;
- первичная переработка нефти (прямая перегонка);
- вторичная переработка нефти;
- очистка нефтепродуктов;
- третичная переработка нефти.

Добываемая на промыслах нефть, кроме растворенных в ней газов, содержит довольно большой процент различных примесей, которыми являются частицы песка, глины, кристаллы солей и вода. Содержание твердых частиц в неочищенной нефти, как правило, не превышает 1,5%, а содержание воды может меняться в широких пределах. С увеличением длительности эксплуатации месторождения значительно возрастает обводнение нефтяного пласта, следовательно, и количество воды в добываемой нефти. В некоторых старых скважинах жидкость, получаемая из пласта, содержит до 90% воды. В нефти, поступающей на переработку, содержание воды не должно превышать 0,3%.

Наличие в нефти механических примесей затрудняет ее транспортировку по трубопроводам и процессы переработки, способствует эрозии внутренних поверхностей труб нефтепроводов, приводит к образованию отложений. Наличие растворенных солей при повышенных температурах способствует разрушению и кристаллизации солей, появлению отложений в теплообменниках, печах и холодильниках, что снижает коэффициент теплопередачи, повышает зольность остатков от перегонки нефти (мазотов и гудронов), содействует образованию стойких эмульсий.

При добыче и транспортировке нефти происходят значительные потери ее легких компонентов (метана, этана, пропана и других веществ, включая бензиновые фракции): до 5% от фракций, выкипающих до 100°C.

Для понижения затрат на переработку нефти, вызванных потерей легких компонентов, и предотвращения чрезмерного износа нефтепроводов и аппаратов нефтепереработки добываемую нефть необходимо подвергать предварительной обработке.

Подготовка нефти к переработке обязательно включает следующие операции:

- удаление попутных (растворенных в нефти) газов, или стабилизация нефти;
- обессоливание нефти;
- обезвоживание (дегидратация) нефти.

На крупных месторождениях нефти эти операции объединены в единую систему, включающую сбор, транспортировку и обработку нефти, газа и воды. В некоторых случаях ряд операций осуществляют на нефтеперерабатывающих заводах.

Рассмотрим общую схему подготовки нефти к переработке.

Сырая нефть из скважин под собственным давлением направляется к групповым замерным установкам (ГЗУ), в которых нефтяной газ отделяется от жидкости, при этом количество нефтяного газа и жидкости замеряют. Потом газ смешивают с нефтью и водой, а полученная смесь подается по коллектору (длиной до 8 км) в дожимную насосную станцию. Там газ отделяют от нефти. Выделенный газ направляют на завод, перерабатывающий газ (ГПЗ), а частично дегазированную нефть направляют на установку подготовки нефти, на которой происходит окончательная дегазация, обессоливание и обезвоживание нефти. Далее газ направляют на ГПЗ, а воду — на установку очистки. Очищенную воду закачивают насосами в нефтяной пласт через нагнетательные скважины.

Обессоленная и обезвоженная нефть из установки подготовки нефти поступает в герметизированные резервуары, из которых насосами перекачивается в установку, называемую «Рубин», где проводят определение качества и количества нефти.

Если получают удовлетворительные результаты, то нефть подается в товарные резервуары, а из них — в магистральный нефтепровод, транспортирующий нефть на нефтеперерабатывающие заводы. При неудовлетворительном качестве подготовки нефти она возвращается из установки «Рубин» в установку подготовки нефти.

В настоящее время разрабатывают способы магистральной транспортировки газонасыщенных нефтей, позволяющих доставить потребителю нефть и газ по одному трубопроводу. Это позволит уменьшить расход энергии на перекачку продукта за счет снижения его вязкости и более полно утилизировать попутные нефтяные газы.

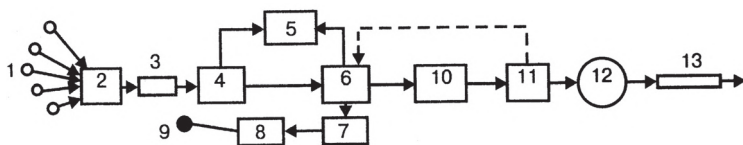


Рис. 2.1

Схема сбора нефти, газа и воды на нефтяных промыслах:

1 — скважины; 2 — групповая замерная установка; 3 — коллектор;
4 — дожимная насосная станция; 5 — газоперерабатывающий завод;
6 — установка подготовки нефти; 7 — установка очистки воды; 8 — насосы; 9 — нагнетательные скважины; 10 — герметизированные резервуары; 11 — установка «Рубин»; 12 — товарные резервуары; 13 — магистральный нефтепровод.

Первым этапом подготовки нефти к переработке является стабилизация нефти.

Сырая нефть содержит значительное количество растворенных в ней легких углеводородов C_1-C_4 . При транспортировке и хранении нефти они способны выделяться, за счет чего состав нефти меняется, образуются потери легколетучих фракций. Для избежания потерь газа и легких бензиновых фракций и предотвращения загрязнений атмосферы эти продукты необходимо извлечь из нефти до ее переработки.

Процесс выделения легких углеводородов из нефти в виде попутного газа называется стабилизацией нефти.

В зависимости от условий стабилизацию нефти проводят методом сепарации непосредственно в районе ее добычи на замерных установках, дожимных станциях и установках подготовки нефти (рис. 2.1) или на газоперерабатывающих заводах.

В первом случае попутный газ отделяют от нефти многоступенчатой сепарацией в сепараторах-газоотделителях (траппах), в которых последовательно снижают давление и скорость потока нефти. В результате происходит десорбция газов, совместно с которыми удаляются и затем конденсируются летучие жидкие углеводороды, образуя «газовый конденсат». При сепарационном методе стабилизации в нефти остается до 2% углеводородов состава C_1-C_4 .

Обессоливание и обезвоживание нефти являются вторым и третьим этапами подготовки нефти к переработке.

Удаление солей и воды из нефти осуществляют на промысловых установках подготовки нефти и непосредственно на нефтеперерабатывающих заводах. Обессоливание и обезвоживание нефти связаны с необходимостью разрушения эмульсий, которые образует с нефтью вода.

На промыслах разрушаются эмульсии естественного происхождения, образовавшиеся в процессе добычи нефти, а на заводе — искусственные эмульсии, получающиеся при многократной промывке нефти водой для удаления из нее солей.

После обработки содержание воды и хлоридов металлов в нефти снижается на первой стадии до 0,5–1,0%, или 100–1800 мг/л (соответственно), а на второй стадии — до 0,05–0,1%, или 3–5 мг/л.

Для разрушения нефтяных эмульсий применяют различные способы.

Различают следующие важнейшие группы методов разрушения нефтяных эмульсий.

1) Механические:

- отстаивание — применяется к свежим, легко разрушаемым эмульсиям. Расслаивание воды и нефти происходит вследствие разности плотностей компонентов эмульсии. Процесс ускоряется нагреванием до 120–160°C под давлением 8–15 атмосфер в течение 2–3 ч, не допуская испарения воды;
- центрифугирование — отделение механических примесей нефти под воздействием центробежных сил. В промышленности применяется редко, обычно сериями центрифуг с числом оборотов от 3500 до 50 000 в минуту, при производительности 15–45 м³/ч каждая.

2) Химические: разрушение эмульсий достигается путем применения поверхностно-активных веществ — деэмульгаторов (различных неионогенных поверхностно-активных веществ типа защитных коллоидов: оксиэтилированные жирные кислоты, метил- и карбоксиметилцел-

люлоза, лигносульфовые кислоты и др.). Разрушение достигается следующими способами:

- адсорбционным вытеснением действующего эмульгатора веществом с большей поверхностной активностью;
- образованием эмульсий противоположного типа (инверсия фаз);
- растворением (разрушением) адсорбционной пленки в результате ее химической реакции с вводимым в систему деэмульгатором.

Химический метод применяется чаще механического, обычно в сочетании с электрическим.

3) Электрический: при попадании нефтяной эмульсии в переменное электрическое поле частицы воды, сильнее реагирующие на поле, чем нефть, начинают колебаться, сталкиваясь друг с другом, что приводит к их объединению, укрупнению и более быстрому расслоению с нефтью. Установки, называемые электродегидраторами (электроочистительные установки), с рабочим напряжением до 33 000 В при давлении 8–10 атм. применяют группами по 6–8 штук с производительностью 250–500 т нефти в сутки каждая.

4) Комбинированные способы (например, электротермохимическое обессоливание, сочетающее термохимическое отстаивание и разрушение эмульсии в электрическом поле, которое реализуется на установках электротермохимического удаления).

Установки электротермохимического удаления солей и воды, или электрообессоливающие установки, используют и на промыслах, и на нефтеперегонных заводах. В этом способе разрушение нефтяной эмульсии происходит в электродегидраторах под воздействием переменного тока напряжением 30–45 кВ, который вызывает передвижение и коагуляцию (укрупнение водных коллоидов за счет их слипания) капель воды, содержащих соли (являются водными коллоидами), и ее отделение от нефти.

На рисунке 2.2 представлена принципиальная схема электрообессоливающей установки (ЭЛОУ).

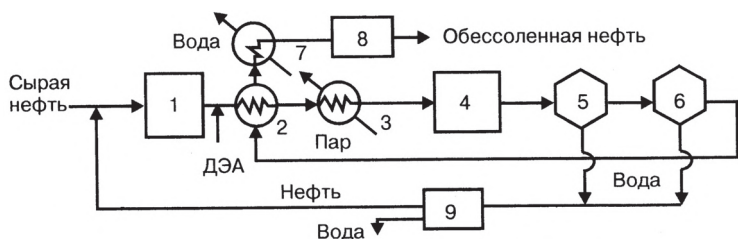


Рис. 2.2

Принципиальная схема электрообессоливающей установки:

1 — резервуар нефти; 2 — теплообменник; 3 — подогреватель; 4 — смеситель; 5 — электродегидратор I ступени; 6 — электродегидратор II ступени; 7 — холодильник; 8 — сборник обессоленной нефти; 9 — нефтеотделитель.

Нефть из сырьевого резервуара 1 с добавками деэмульгатора и слабого щелочного или содового раствора проходит через теплообменник 2, подогревается в подогревателе 3 и поступает в смеситель 4, в котором к нефти добавляется вода. Образовавшаяся эмульсия последовательно проходит электродегидраторы 5 и 6, в которых от нефти отделяется основная масса воды и растворенных в ней солей, за счет чего содержание их снижается в 8–10 раз. Обессоленная нефть проходит теплообменник 2 и после охлаждения в холодильнике 7 поступает в сборник 8. Отделившаяся в электродегидраторах вода отстаивается в нефтеотделителе 9 и направляется на очистку, а отделившаяся нефть присоединяется к нефти, подаваемой в электрообессоливающую установку.

Обессоливание и обезвоживание нефти увеличивает сроки межремонтной работы установок перегонки нефти, снижает расход тепла и уменьшает расход реагентов и катализаторов в процессах первичной и вторичной переработки нефти.

Задания для самостоятельной работы

1. Докажите необходимость предварительной подготовки нефти к переработке.

2. Назовите три этапа подготовки нефти к переработке и охарактеризуйте первый этап.
3. Изучите рисунок 2.1 и прокомментируйте его.
4. Изучите рисунок 2.2 и прокомментируйте его.
5. Поясните, в чем состоит роль предварительной подготовки нефти к переработке.

2.1.2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Нефть является ценным природным жидким минералом, который находит широкое практическое применение. Конечно, его можно использовать самостоятельно, как вещество, обладающее рядом полезных свойств, что и делалось на заре развития человеческих цивилизаций, но по мере их развития возникла необходимость специальных процессов по получению из нефти широкого спектра веществ, то есть ее переработки.

В настоящее время под переработкой нефти понимают совокупность производственных технологических процессов, в результате которых получают многообразные продукты (нефтепродукты), обладающие ценными для человека потребительскими свойствами.

Результатом процессов нефтедобычи является сырая нефть.

Сырой называют нефть, которая добыта из недр и ее не подвергли обработке.

Перерабатывать сырую нефть непосредственно в нефтепродукты нецелесообразно по ряду причин, поэтому технологическим процессам получения товарных нефтепродуктов предшествуют производственные процессы предварительной обработки нефти, способствующей оптимизации последующей нефтепереработки, в результате которых получают разные нефтепродукты (см. раздел 2.2.1).

Для сокращения потерь легких компонентов кроме стабилизации нефти применяют отстаивание в специальных герметических резервуарах для хранения сырой нефти. От основной массы воды и твердых частиц ее освобожда-

ют отстаиванием в резервуарах. Нефтяные эмульсии разрушают механическими, химическими и электрическими способами. Важным компонентом мероприятий по нефтеподготовке является сортировка и смешение нефти.

СОКРАЩЕНИЕ ПОТЕРЬ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ И ХРАНЕНИИ НЕФТИ

Потери легких компонентов в основном происходят в резервуарах при выбросах воздуха, содержащего продукты испарения нефти, при заполнении пустого резервуара. Они происходят и в результате незначительных по объему выбросов, вызываемых колебаниями уровня в резервуаре и изменениями плотности при перепаде температур.

Устранение потерь «дыхания» резервуаров осуществляется путем их герметизации и применения дышащих крышек, дышащих баллонов и др. Суть применяемых дышащих аппаратов заключается в их способности изменять объем под давлением вытесняемой из резервуара воздушной смеси. Дыхательные аппараты увеличивают или уменьшают объем резервуара, сохраняя на время вытесненную из резервуара воздушную смесь. Такие аппараты применяют для сокращения потерь при малых «дыханиях» резервуаров.

СОРТИРОВКА НЕФТИ

Нефти и выделенные из них фракции различаются физико-химическими и товарными свойствами. Бензиновые фракции некоторых нефтей имеют высокую концентрацию ароматических, нафтеновых или изопарафиновых углеводородов, поэтому обладают высокими октановыми числами, в то время как бензиновые фракции других нефтей содержат в больших количествах парафиновые углеводороды нормального строения и имеют низкие октановые числа.

Для дальнейшей технологической переработки нефти большое значение имеет серность, масляничность, смо-

лиственность и др. Следовательно, существует необходимость отслеживания качественных характеристик различных видов нефти в процессе транспортировки, сбора и хранения с целью недопущения потери ценных свойств компонентов нефти.

Но проведение отдельных процессов сбора, хранения и перекачки нефти в пределах месторождения с большим числом нефтяных пластов значительно осложняет нефтепромысловое хозяйство и требует больших капиталовложений. Поэтому близкие по физико-химическим и товарным свойствам нефти на промыслах смешивают и направляют на совместную переработку.

На технологические особенности нефтеперерабатывающих процессов большое влияние оказывает выбор направления переработки нефти и ассортимента получаемых нефтепродуктов. Он определяется физико-химическими свойствами нефти, уровнем технологии нефтеперерабатывающего завода и настоящей потребности хозяйств в товарных нефтепродуктах.

Различают следующие варианты переработки нефти:

- топливный;
- топливно-масляный;
- нефтехимический.

По топливному варианту нефть перерабатывается в основном на моторные и котельные топлива. Для топливного варианта переработки необходимо относительно небольшое число технологических установок и низкие капиталовложения.

Различают глубокую и неглубокую топливную переработку.

При глубокой переработке нефти стремятся получить максимально возможный выход высококачественных и автомобильных бензинов, зимних и летних дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей. Выход котельного топлива в этом варианте сводится к минимуму. Таким образом, предусматривается такой набор процессов вторичной переработки, при котором из тяжелых нефтяных фракций и остатка (гудрона) получают высококачественные легкие

моторные топлива. Сюда относятся каталитические процессы — каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидрокрекинг и гидроочистка, а также термические процессы (например, коксование). Переработка заводских газов в этом случае направлена на увеличение выхода высококачественных бензинов.

При неглубокой переработке нефти предусматривается высокий выход котельного топлива.

Топливо-масляный вариант переработки нефти предусматривает получение и топлив, и смазочных масел. Для производства смазочных масел обычно подбирают нефти с высоким потенциальным содержанием масляных фракций. В этом случае для выработки высококачественных масел требуется минимальное количество технологических установок. Масляные фракции (фракции, выкипающие выше 350°C), выделенные из нефти, сначала подвергаются очистке избирательными растворителями (фенолом или фурфуролом), чтобы удалить часть смолистых веществ и низкоиндексных углеводородов.

На следующем этапе нефть депарафинизируют смесями метилэтилкетона или ацетона с толуолом для понижения температуры застывания масла. Заканчивается обработка масляных фракций доочисткой отбеливающими глинами.

Последние технологии получения масел используют процессы гидроочистки взамен селективной очистки и обработки отбеливающими глинами. Таким способом получают дистиллятные масла (легкие и средние промышленные, автотракторные и др.). Остаточные масла (авиационные, цилиндровые) выделяют из гудрона путем его деасфальтизации жидким пропаном. При этом образуются деасфальтизат и асфальт. Деасфальтизат подвергается дальнейшей обработке, а асфальт перерабатывают в битум или кокс.

Нефтехимический вариант переработки нефти отличается большим ассортиментом нефтехимической продукции и в связи с этим для его реализации необходимо большое число технологических установок и высокие капиталовложения. Нефтеперерабатывающие заводы, строитель-

ство которых проводилось в последние два десятилетия, направлены на нефтехимическую переработку. Нефтехимический вариант переработки нефти является сложным сочетанием предприятий. На них вырабатывают высококачественные моторные топлива и масла. Кроме того, там подготавливают сырье (олефины, ароматические, нормальные, изопарафиновые углеводороды и т. д.) для тяжелого органического синтеза. На этих предприятиях реализуют физико-химические процессы, связанные с многотоннажным производством азотных удобрений, синтетического каучука, пластмасс, синтетических волокон, моющих средств, жирных кислот, фенола, ацетона, спиртов, эфиров и многих других химических соединений.

Из характеристики вариантов нефтепереработки следует, что в ней выделяют первичную переработку нефти, в процессе которой нефть разгоняется на фракции под воздействием температуры и превращается в «первичные» нефтепродукты: первичный бензин, керосин, лигроин и др.

Из продуктов первичной переработки получают новую серию продуктов (крекинг-бензин, нефтяные масла и др.). Процессы их получения называют вторичной нефтепереработкой.

При нефтехимической переработке нефти продукты вторичной ее перегонки подвергаются более глубоким превращениям, образуя серию многообразных химических соединений: азотных удобрений, синтетического каучука, пластмасс, синтетических волокон, моющих средств, жирных кислот, фенола и др. Этот вид нефтепереработки можно условно назвать третичной.

Задания для самостоятельной работы

1. Что такое нефтепереработка и каковы ее этапы?
2. Назовите варианты переработки нефти и тот, который требует наибольших капиталовложений; кратко охарактеризуйте его.
3. Какой вид нефтепереработки является наиболее капиталоемким и почему?

2.2. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ, ТИПОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ЕЕ РЕАЛИЗАЦИИ

2.2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Любая переработка нефти основана на ее разделении и на применении химических превращений, а первичная переработка связана с разделением нефти на определенные фракции. Методы выделения из нефти разных компонентов подразделяют на физические, физико-химические и химические. В первичной переработке используют преимущественно физические и физико-химические методы.

Первичная переработка нефти состоит в ее перегонке и отборе получающихся фракций.

Перегонка как процесс подразделяется на простую и ректификационную.

Простой называют перегонку, при которой происходят однократная конденсация и испарение перегоняемой смеси. При простой перегонке получают дистиллированную воду. Для выделения компонентов из нефти такая перегонка не применима, так как она не позволяет получить из нефти все многообразие содержащихся в ней веществ, поэтому ее подвергают ректификационной перегонке.

Перегонка, при которой происходят многократная конденсация и испарение перегоняемой смеси, называется ректификационной.

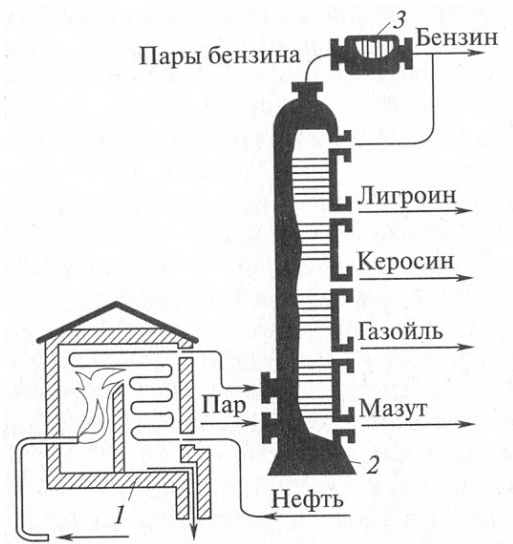


Рис. 2.3

Схема промышленной установки непрерывной ректификационной перегонки нефти:

1 — печь; 2 — ректификационная колонна; 3 — холодильник (конденсатор).

Ректификационная перегонка осуществляется в специальных установках (рис. 2.3). Данная установка включает в свой состав насосную станцию, содержащую насосы, которые подают подготовленную нефть в трубчатую печь, где идущая на ректификацию нефть нагревается факелом горящего топлива (оно может быть распыленной жидкостью или газом).

Нагретая в змеевике до $320\text{--}390^{\circ}\text{C}$ смесь горячей жидкости и пара, состоящая из парообразной смеси с неиспарившимися труднолетучими компонентами, содержащей твердые вещества в растворенном состоянии, поступает в нижнюю часть ректификационной башни (колонны) (рис. 2.4). Высота колонны может быть более 60 м. На том же ярусе в колонну вводят разогретый водяной пар, дополнительно разогревающий поступающую на ректификацию



Рис. 2.4

Внешний вид ректификационной башни

нефть. Пары поступают в ректификационные тарелки, проходя через них снизу вверх. При этом температура снижается, легкокипящие компоненты достигают верха колонны, через который парообразный бензин поступает в холодильник-сборник, конденсируется. Часть сжиженного бензина поступает в резервуар-сборник, другая его часть возвращается в ректификационную колонну в качестве флегмы на ректификационных тарелках.

Ректификационная перегонка реализуется в ректификационных башнях, состоящих из бочек, каждая из которых образована ректификационными тарелками, которых в бочке может быть от 30 до 60. Схема строения ректификационной тарелки показана на рисунке 2.5.

Ректификационная тарелка представляет собой металлическое основание и прикрепленными к нему цилиндрами («стаканами») определенной высоты, определяющими уровень жидкой флегмы. «Стакан» не имеет дна, что позволяет ректификационным тарелкам сообщаться друг с другом. Цилиндры закрыты колпаками, основания которых имеют зазор, позволяющий парам беспрепятственно попадать в флегму и барбатировать («пробулькивать») через нее. В результате контактирования паров и флегмы реализуются процессы:

- горячие пары, контактируя с более холодной, чем сами, флегмой, конденсируют из себя менее летучие компоненты, при этом сами охлаждаются;
- в это же время жидкая флегма нагревается и из нее в пары переходят более летучие компоненты, то есть в ректификационной колонне одновременно происходят акты конденсации и испарения разделяемой смеси.

Следует отметить, что разница температур в результате барботажа достигает 6°C.

Описанные процессы протекают на каждой тарелке, то есть кратность совместной конденсации и испарения равна числу тарелок в ректификационной колонне.

Выше охарактеризован механизм ректификационной перегонки, который необходимо четко осознавать любому

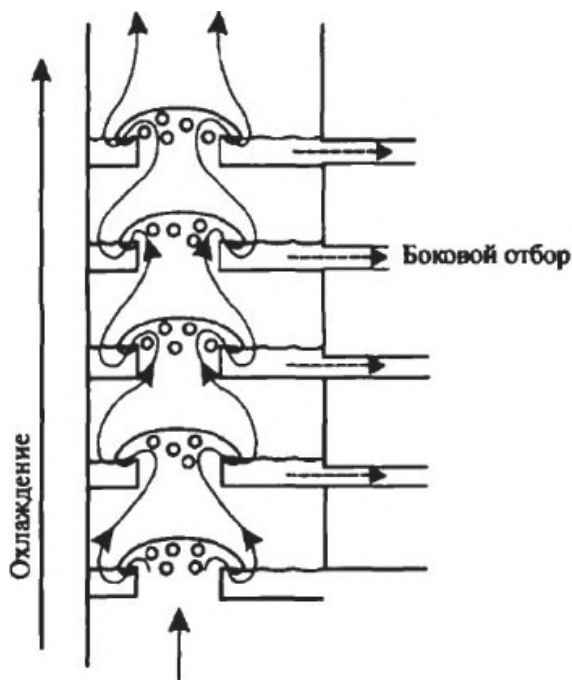


Рис. 2.5

Схема колпачковых ректификационных тарелок

специалисту, занятому в сфере нефтехимических производств.

В ректификационных колоннах на определенных уровнях имеются выходы для фракций. Как показано на рисунке 2.3, за счет разгонки получают бензин, лигроин, керосин, газойль.

В нижней части колонны имеется выход для самой высококипящей фракции — мазута, который разделить в условиях ректификационной разгонки (атмосферное давление) невозможно. Переработка мазута относится к вторичной переработке.

Выше охарактеризован процесс ректификации «первичной» нефтепереработки. Однако в нефтеперерабатывающей промышленности ректификацию применяют и

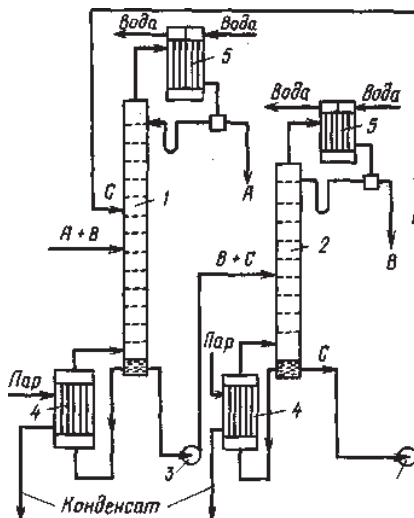


Рис. 2.6

Схема установки для экстрактивной ректификации бинарной смеси:

1 — колонна для экстрактивной ректификации; 2 — колонна для разделения продукта *B* и экстрагирующего компонента *C*; 3 — насосы; 4 — кипятильники; 5 — конденсаторы.

для разделения полученных нефтепродуктов, используя ее разновидности.

Ректификацию подразделяют на азеотропную и экстрактивную.

Экстрактивная ректификация основана на экстракции (извлечении) — процесса извлечения вещества из одной (как правило, жидкой) фазы в другую (также жидкой; в нефтехимии), соприкасающихся друг с другом (примером экстракции является переход молекулярного брома из бромной воды в бензол, когда они соприкасаются друг с другом).

Исходную смесь, состоящую из компонентов *A* и *B*, подают на тарелку питания колонны 1 для экстрактивной ректификации. Несколько выше на тарелки питания вводят разделяющий агент *C*. Низкокипящий компонент отбирают в виде дистиллята, а смесь высококипящего компонента *B* и разделяющего компонента *C* из нижней части

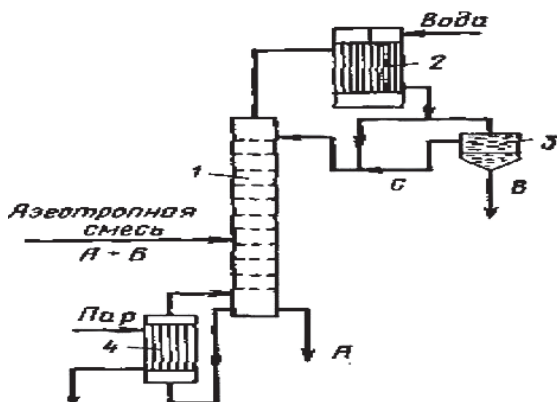


Рис. 2.7

Схема установки для азеотропной ректификации:

1 — колонна; 2 — конденсатор; 3 — отстойник; 4 — кипятильник.

колонны 1 направляют на разделение в колонну 2. Разделяющий компонент, отбираемый в виде кубового остатка, возвращают на орошение колонны 1.

Азеотропная ректификация состоит в проведении ректификации с разделяющими агентами, образующими с одним или несколькими компонентами исходной системы азеотропные смеси и отбираемыми при ректификации в виде дистиллята (азеотропными называют постоянно кипящие смеси, которые нельзя разделить перегонкой). Такие разделяющие агенты должны быть летучими веществами. Азеотропную ректификацию, как правило, проводят так, чтобы вводимый в колонну разделяющий агент практически полностью выводился с дистиллятом.

При азеотропной ректификации разделяющий агент выводится в виде азеотропных смесей, поэтому его регенерация может вызвать определенные затруднения. В связи этим для азеотропной ректификации используют разделяющие агенты, обладающие ограниченной растворимостью в компонентах, отбираемых в ректификат.

Схема процесса азеотропной ректификации приведена на рисунке 2.7.

Примером азеотропной ректификации является использование этилового спирта для разделения смеси парафинов и ароматических углеводородов, которые обладают почти одинаковой летучестью.

По физико-химическому воздействию на исходную смесь функция разделяющего компонента здесь аналогична разводящей функции экстрагента при экстрактивной ректификации.

Разница только в том, что в процессе азеотропной ректификации приходится разрушать исходную смесь азеотропного состава, а при экстрактивной — изменять летучести близкокипящих компонентов.

Азеотропную ректификацию применяют при относительно невысоком содержании в сырье компонентов, отбираемых с верха колонны в виде паров вместе с агентом, способствующих образованию азеотропных систем. Экстрактивная ректификация экономически выгодна при сравнительно небольшом содержании в сырье компонентов, отбираемых вместе с экстрагирующим агентом с низа колонны.

Сложной задачей применения экстрактивной и азеотропной ректификации является выбор разделяющего компонента, который должен удовлетворять следующим требованиям:

- обеспечивать возможно большее увеличение коэффициента относительной летучести разделяемых компонентов;
- быть легко регенерирующимся;
- обладать высокой растворяющей способностью разделяемых компонентов для предотвращения расслаивания жидкой фазы при температурных условиях в колонны;
- быть безопасным в обращении, доступным, дешевым, термически стабильным.

Методы азеотропной и экстрактивной ректификации находят широкое применение для разделения близкокипящих углеводородов нефти и сжиженных природных газов, жидких смесей в производстве жирных кислот и др.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, в чем состоит суть первичной переработки нефти, и охарактеризуйте особенности процессов, лежащих в ее основе.
2. Чем ректификационная перегонка отличается от простой? Докажите необходимость осуществления ректификационной перегонки.
3. Охарактеризуйте сущность ректификации на примере процессов, происходящих в ректификационной колонне.
4. Рассмотрите рисунок 2.3 и прокомментируйте его.
5. Назовите основные нефтепродукты, получающиеся в ректификационной колонне.

2.2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ТИПОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВОК ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Процессы первичной переработки нефти, включая процессы ее подготовки к основным технологическим операциям собственно первичной переработки, реализуются в различных аппаратах и установках.

Так, разделение эмульсий под действием центробежных сил происходит в центрифугах при достижении 3500–50 000 оборотов в минуту.

Центрифуги — специализированные устройства или установки, применяемые для разделения неоднородных жидкостей или эмульсий на разные фракции путем вращения с применением центробежной силы.

Различают лабораторные и промышленные центрифуги; первые используют в научных и обучающих учреждениях, вторые — в проведении технологических операций в производственных условиях.

Примером использования центрифуг является их применение для утилизации нефтешламов нефтесодержащих сточных вод и осадков. Там применяют комплексные системы, включающие в себя шламосаборное устройство, с помощью которого реализуется забор нефтешлама с опре-

деленной глубины. Насос для откачки шлама монтируется на понтоне, который плавает на поверхности пруда. При сильной выветренности поверхности и высоком содержании парафинов и асфальтенов для разжижения шлама в зоне забора используют сборные регистры, обогреваемые паром. Собранный шлам перерабатывается как ловушечная нефть: его сначала нагревают с добавлением в него деэмульгаторов и флокулянтов, а потом разделяют на три фазы — нефть, воду и твердый осадок — в трехфазной центрифуге.

Трехфазная центрифуга — это система, обеспечивающая разделение разжиженного донного осадка в центробежном поле на две жидкие (вода и нефть) и твердую фазы. Применение этого блока целесообразно тогда, когда в удаляемом и утилизируемом донном осадке кроме углеводородов и твердых частиц минерального характера содержится вода или она применяется как разжижающий агент.

Эмульсии разрушают и в установках электродегидрататора (электрообессоливающих установках — ЭЛОУ), при электрическом воздействии на нефтяную эмульсию частицы воды объединяются, происходит более быстрое расслоение с нефтью (см. рис. 2.2).

Как показано ранее, первичная переработка нефти заключается в разделении подготовленной нефти и газов на фракции и группы углеводородов. Она основана на разности температур кипения компонентов нефти; в результате сырье разделяется на фракции до мазута (светлые нефтепродукты) или до гудрона (масла).

Первичная перегонка нефти осуществляется однократным, многократным или постепенным испарением.

Однократное испарение нефти осуществляется в подогревателе, где она нагревается до заданной температуры. По мере нагревания образуются пары. При достижении заданной температуры парожидкостная смесь поступает в испаритель (цилиндр, в котором пар отделяется от жидкой фазы).

Многократное испарение является последовательностью однократных испарений при постепенном повышении

температуры нагревания (это по своей сути ректификация).

Перегонка постепенным испарением представляет собой малое изменение состояния нефти при каждом однократном испарении.

Основными аппаратами и устройствами, в которых проходит перегонка (дистилляция) нефти, являются трубчатые печи, ректификационные колонны, насосы, сборники фракций и теплообменные аппараты.

Схема промышленной установки непрерывной ректификационной перегонки нефти показана на рисунке 2.3.

В зависимости от условий перегонки трубчатые печи подразделяют на атмосферные печи (АТ), вакуумные печи (ВТ) и атмосферно-вакуумные трубчатые печи (АВТ). В установках АТ осуществляют неглубокую переработку и получают бензиновые, керосиновые, дизельные фракции и мазут. В установках ВТ производят углубленную переработку сырья и получают газойлевые и масляные фракции, гудрон, которые впоследствии используются для производства смазочных масел, кокса, битума и др. В печах АВТ комбинируются оба способа перегонки нефти.

Переработка нефти, основанная на испарении, протекает в ректификационных колоннах. В них нефть насосом перемещается в теплообменник, нагревается, после чего поступает в трубчатую печь (огневой подогреватель), где нагревается до заданной температуры. Затем образовавшаяся парожидкостная смесь попадает в нижнюю часть ректификационной колонны. Там паровая фаза отделяется от жидкой: пар поднимается вверх по колонне, жидкость стекает вниз.

Рассмотрим особенности строения и работы трубчатых печей.

Трубчатые печи — это огневые аппараты, предназначенные для передачи тепла, выделяющегося при сжигании топлива, нагреваемому продукту в целях его подготовки к технологическому процессу.

По сравнению с ранее применяемыми кубами для нагрева нефти они являются техническим новшеством,

кардинально решившим проблему теплопередачи во многих процессах, использующих тепло сжигаемого топлива для нагрева сырья. В настоящее время существует много видов трубчатых печей, применяемых на установках первичной переработки, каталитического крекинга, каталитического риформинга, гидроочистки и др.

Трубчатые печи характеризуются следующими особенностями:

- их работа основана на принципе однократного испарения;
- они обеспечивают глубокий отгон при данной конечной температуре нагрева сырья;
- обеспечивают заданный отгон при более низкой температуре нагрева.

Трубчатые печи обладают высокой тепловой эффективностью, достаточно компактны, характеризуются высоким коэффициентом полезного действия, способны обеспечить большую тепловую мощность.

Нагрев сырья в трубчатых печах не сопровождается заметным термическим разложением за счет малого времени пребывания нагреваемых веществ в зоне повышенных температур.

Эти печи удобны в эксплуатации, что позволяет автоматизировать управление режима горения топлива в них.

На рисунке 2.8 изображен поперечный разрез печи шатрового типа. Она имеет две топочные камеры (радиантные камеры, отделенные друг от друга перевальными стенками). В радиантных камерах сжигается топливо. По стенкам камер размещены трубы в виде потолочных (1) и подовых (10) экранов. Здесь тепло, выделяющееся при сжигании топлива, передается трубам за счет радиации от факела. Между перевальными стенками находится камера конвекции, в которой тепло передается поступающему на перегонку сырью, находящемуся в трубах, за счет соприкосновения дымовых газов (конвекцией). Передача тепла конвекцией тем эффективнее, чем выше скорость дымовых газов и чем больше поверхность труб. Сырье в печи сначала попадает в камеру конвекции, а потом в камеру радиации.

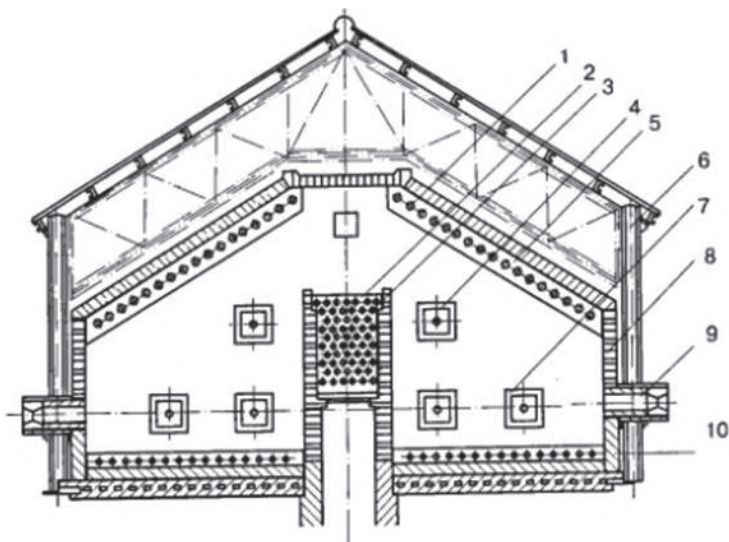


Рис. 2.8

Схема типовой двухкамерной трубчатой печи (шатрового типа):

1 — потолочный экран; 2 — конвективный пучок труб; 3 — трубная решетка конвективного пучка; 4 — взрывное окно; 5 — трубная подвеска; 6 — каркас печи; 7 — смотровой лючок; 8 — подвесная кладка; 9 — туннель для форсунки; 10 — подовый экран.

Основная часть тепла нагреваемому сырью передается в камере радиации (70–80%), на долю камеры конвекции приходится 20–25%.

В топочные камеры печи (рис. 2.8) форсунками подают распыленное топливо и необходимый для горения воздух (предварительно нагретый или холодный). Топливо интенсивно перемешивается с воздухом, что обеспечивает его эффективное горение. Контакт факела горения с поверхностью перевальных стен обеспечивает повышение ее температуры, при этом излучение происходит не только от факела, но и от этих раскаленных стен. Тепло от сгорания топлива расходуется на повышенные температуры дымовых газов и частиц горящего топлива, последние раскаляются и образуют светящийся факел. Температура, размер и конфигурация факела зависят от многих факторов, в том

числе от температуры и количества воздуха, подаваемого для горения топлива, способа подвода воздуха, расхода форсуночного пара, теплотворной способности топлива, размеров топочных камер и степени их экранирования. Чем сильнее нагрет воздух, подаваемый для сжигания, тем выше температура факела, скорость горения и меньше размеры факела.

Размеры факела зависят от расхода воздуха, подаваемого для сжигания топлива. Чем больше воздуха, тем короче факел (до определенного предела). При недостатке воздуха образуется растянутый факел, полного сгорания топлива не происходит, а это приводит к потере тепла. Избыток воздуха тоже увеличивает потери тепла и приводит к усилению образования окалины (окислению) поверхности труб.

Радиянтные трубы нагреваются не только от излучения, но и от соприкосновения дымовых газов с поверхностью труб, имеющих более низкую температуру (теплопередача свободной конвекцией). Из всего количества тепла, воспринятого радиантными трубами, 85–90% передается излучением, остальное конвекцией.

Охлажденные в топочной камере дымовые газы поступают в камеру конвекции, где происходит их прямое соприкосновение с более холодной поверхностью конвекционных труб.

Основным фактором, влияющим на эффективность передачи тепла конвекцией, является скорость движения дымовых газов. Поэтому при проектировании печи стремятся обеспечить ее максимальное значение, но это увеличивает сопротивление потоку газов, что ограничивает выбор скорости. На теплопередачу в камере конвекции влияет и расположение труб. Эффективность теплопередачи выше, если трубы расположены в шахматном порядке, и ниже — при их коридорном расположении. На эффективность теплопередачи влияет и диаметр труб: чем он меньше, тем эффективнее теплопередача. Но это способствует возникновению дополнительного сопротивления при движении сырья по змеевику, а следовательно, повышению давления,

которому подвергается вся аппаратура и трубопроводы до печи. Для исключения повышения давления при выборе труб меньшего диаметра движение сырья в печи осуществляют несколькими параллельными потоками.

Для повышения эффективности теплопередачи применяют наружное оребрение труб, что увеличивает их поверхность. Передача тепла конвекцией зависит и от температурного напора (разности температур между дымовыми газами и нагреваемым сырьем); она убывает в направлении движения дымовых газов, потому что температура дымовых газов снижается на большую величину, чем при этом повышается температура сырья. Повышение температуры сырья на один градус приводит к охлаждению дымовых газов на $5-7^{\circ}\text{C}$.

Конвекционные трубы, расположенные в первых рядах камеры конвекции по ходу дымовых газов, получают больше тепла за счет как конвекции, так и излучения, поэтому их теплонапряженность иногда может быть выше теплонапряженности радиантных труб.

Основными показателями эффективности трубчатых печей являются:

- полезная тепловая нагрузка печи;
- теплонапряженность поверхности нагрева и топочного пространства;
- коэффициент полезного действия печи.

Полезная тепловая нагрузка печи обеспечивает нагрев сырья и перегрев водяного пара. Она измеряется в кДж/ч или в кВт/ч .

На ряде действующих НПЗ эксплуатируются печи с полезной тепловой нагрузкой от 10 до $50-80 \text{ МВт}$.

Теплонапряженность поверхности нагрева означает плотность теплового потока, то есть количество тепла, переданного через 1 м^2 поверхности нагрева в единицу времени (Вт/м^2).

Величина тепловой напряженности поверхности нагрева характеризует эффективность передачи тепла через поверхность нагрева всей печи или отдельных ее частей. Чем выше средняя теплонапряженность поверхности нагрева

всей печи, тем меньше размеры печи и, следовательно, меньше затраты на ее сооружение.

Различают теплонапряженность поверхности нагрева радиантных и конвекционных труб. У атмосферных печей шатрового типа теплонапряженность конвекционных труб колеблется от 105 до 190 тыс. кДж/(м²·ч), для вакуумных печей 85–125 тыс. кДж/(м²·ч). В более современных печах с экранами двухстороннего облучения, с развитой поверхностью экранирования она может составлять до 210–250 тыс. кДж/(м²·ч).

Теплонапряженность поверхности нагрева конвекционных труб зависит от характера труб (гладкие, оребренные или ошипованные) и скорости потока дымовых газов и составляет 43–63 тыс. кДж/(мг·ч). Работа печи с чрезмерно высокой теплонапряженностью может привести к нарушению нормальной работы печи и прогару труб.

Теплонапряженность топочного пространства характеризует количество тепла, выделяемого при сгорании топлива в единицу времени, в единице объема топки. Она характеризует эффективность использования объема топки и зависит преимущественно от допустимой величины теплонапряженности поверхности нагрева радиантных труб и от конструктивных особенностей печи.

В трубчатых печах теплонапряженность топочного пространства составляет 40–80 кВт/м². Работа топки с чрезмерно повышенной теплонапряженностью приводит к перегреву стен топки, оплавлению огнеупорной кладки и подвесок и несвоевременному выходу печи из эксплуатации, аварийному ремонту кладки и трубной поверхности.

Коэффициент полезного действия (КПД) печи — величина, характеризующая полезно используемую часть тепла, выделенного при сгорании топлива. При полном сгорании топлива эта величина зависит главным образом от коэффициента избытка воздуха и температуры дымовых газов, уходящих в дымовую трубу, а также от степени теплоизоляции трубчатой печи.

Потери тепла в атмосферу через кладку печи зависят от поверхности печи, толщины и материала кладки

и составляют для старых печей 6–10%. В значительной степени КПД печи зависит от температуры уходящих дымовых газов. Повышения КПД можно достичь использованием тепла дымовых газов для подогрева воздуха или выработкой пара в котлах-утилизаторах.

КПД печей устаревших конструкций составляет 65–80%. Современные трубчатые печи установок АТ-6 и АВТ-6 имеют КПД от 83 до 90%.

КПД печей на установках ЭЛОУ-АТ-6 повышают применением метода передачи тепла от специального теплоносителя, нагреваемого дымовыми газами в трубах, расположенных в конвекционной камере. Он заменяет обычный трубчатый воздухоподогреватель, который часто выходит из строя из-за коррозии дымовыми газами. Это полностью исключает коррозию самого воздухоподогревателя, так как в этом случае отсутствует его прямой контакт с дымовыми газами.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРИ РАБОТЕ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ

Для полного сгорания топлива нужно подвести к нему определенное количество кислорода воздуха, называемое теоретическим. Обычно из расчетных данных это количество составляет 12 кг на 1 кг сжигаемого топлива. Фактически из-за недостаточного перемешивания воздуха с топливом для его полного сгорания требуется несколько большее количество кислорода. Обычно коэффициент избытка воздуха составляет 1,2–1,3. При этом топливо сгорает практически полностью с образованием дымовых газов, содержащих в своем составе CO_2 , SO_2 , пары воды и минимальное количество монооксида углерода.

Важнейшими точками температурного контроля являются температуры: на входе и выходе сырья из змеевика печи, на входе и выходе водяного пара из пароперегревателя, на входе дымовых газов в боров печи, у радиантных труб, над перевальной стенкой.

Температура на входе сырья в печь зависит от степени использования тепла отходящих горячих продуктов

из ректификационных колонн и составляет обычно 180–230°C. Чем выше температура нефти, поступающей в печь, тем выше температура отходящих дымовых газов, а следовательно, больше теряется тепла в дымовую трубу и тем меньше будет КПД печи (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Зависимость КПД действия печи от температуры нефти

Температура отходящих дымовых газов, °С	205	215	245	270	300	330
Коэффициент полезного действия печи, %	80,0	79,3	77,7	76,0	74,4	72,8

В этом случае для повышения КПД печи используют воздухоподогреватели.

Температура выхода сырья из печи зависит от фракционного состава сырья, давления на выходе из печи и доли отгона. Постоянство температуры выхода сырья из печи обеспечивается терморегулятором, связанным с расходом топлива. Если температура повышается, то автоматически сокращается расход топлива, и наоборот. Обычно при атмосферной перегонке нефти эта температура поддерживается на уровне 330–360°C, а при вакуумной — 410–450°C. При заданной доле отгона температура сырья на выходе из печи тем выше, чем меньше в нем содержится легких фракций и выше давление.

Температура дымовых газов, покидающих конвекционную камеру и уходящих в дымовую трубу, зависит от температуры поступающего в печь сырья. Она превышает ее на 100–150°C. Когда температура сырья по технологическим причинам высока (печи для нагрева мазута, печи каталитического риформинга и др.), дымовые газы охлаждают, используя их тепло в пароперегревателе, воздухоподогревателе или для подогрева конденсатной воды и получения водяного пара.

Температура дымовых газов над перевальной стенкой является одним из важнейших показателей. Если их температура высока, то она соответствует высокой теплонапряженности радиантных труб, высокой температуре их

стенок и вероятности коксоотложения в трубах печи. А это может привести к прогару труб печи.

Высокая скорость нагреваемого потока сырья позволяет осуществлять больший теплосъем, понизить температуру стенок труб и обеспечить работу печи с более высокой температурой газов над перевалом и теплонапряженностью радиантных труб. Увеличение поверхности радиантных труб способствует снижению их теплонапряженности и температуры дымовых газов над перевалом. Чистота внутренней поверхности труб змеевика является важнейшим фактором, влияющим на температуру газов над перевальной стенкой, которая тщательно контролируется и обычно не превышает 850–900°C.

ТЕПЛООБМЕННЫЕ АППАРАТЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Теплообменные аппараты — это устройства, применяемые для нагревания сырья теплом горячих продуктов или при конденсации паров и охлаждении нефтепродуктов до требуемых температур.

Ими являются теплообменники для нагревания сырья; испарители или ребойлеры; термосифонные кипяильники (служат для внесения тепла в низ ректификационных колонн); конденсаторы смешения или кожухотрубчатые водяные конденсаторы-холодильники (конденсируют пары и охлаждают легкие фракции); конденсаторы для глубокого охлаждения углеводородных газов; водяные холодильники; конденсаторы-холодильники воздушного охлаждения.

Самыми распространенными теплообменными аппаратами в нефтепереработке являются кожухотрубчатые теплообменные аппараты, теплообменники «труба в трубе», ребойлеры, конденсаторы-холодильники воздушного охлаждения.

На долю теплообменных аппаратов приходится до 40% металла от всего оборудования технологических установок. Поэтому правильный выбор применения того или иного теплообменного аппарата имеет большое значение

при строительстве или реконструкции установок в общей сводке затрат и оказывает большое влияние на технико-экономические показатели работы установки.

Основной характеристикой теплообменного аппарата является поверхность теплообмена: чем она больше при одном и том же расходе металла, тем эффективнее теплообменный аппарат. На практике применяют теплообменники с разной поверхностью: от 10 до 1012 м² при длине от 3 до 9 м и диаметре от 30 до 1400 мм. Эффективность работы аппарата зависит от разности температур теплоносителей (горячей и холодной среды), скорости потоков, чистоты поверхности теплообмена, коэффициента теплопередачи.

Среды, применяемые в процессах теплообмена, называются теплоносителями (подвод тепла) и хладагентами (отвод тепла).

Теплоносители используют нагретые жидкие и газообразные вещества, а в некоторых случаях расплавы твердых веществ (солей, металлических сплавов и т. д.). Горячие дымовые газы (продукты сжигания топлива) применяют для нагревания воздуха, идущего в трубчатые печи. Нагрев воздуха дымовыми газами производится в воздухонагревателях или рекуператорах. Их недостатками являются большая громоздкость и, вследствие этого, низкий коэффициент теплопередачи; большая металлоемкость; частый выход из строя за счет коррозионного воздействия сернистых соединений дымового газа в условиях, близких к «точке росы».

Водяной насыщенный пар применяют для внесения тепла в нижнюю часть ректификационных колонн тех технологических установок, где не требуется подогрева до высоких температур. Его применяют в установках газофракционирования (ГФУ), для экстракции в отдельно стоящих установках ЭЛОУ и др. Передача тепла от насыщенного водяного пара происходит в испарителях-рибойлерах или термосифонных кипятильниках. Принципиальное устройство такого аппарата приведено на рисунке 2.9.

Испаритель состоит из корпуса 4, в котором находится трубный пучок 7 с «плавающей головкой» 6. Внутри

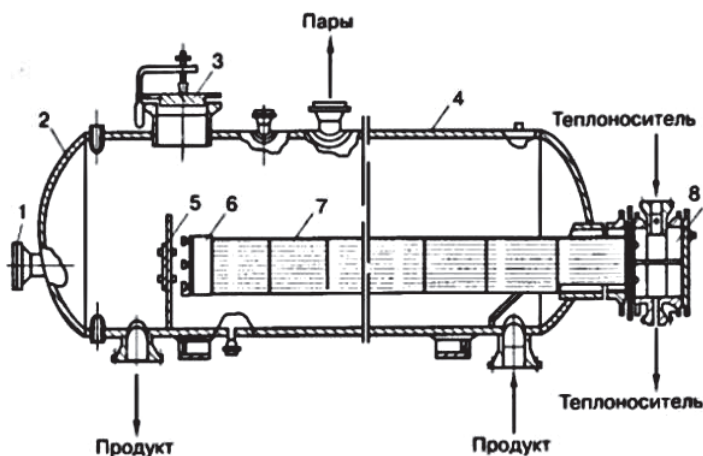


Рис. 2.9

Теплообменник с паровым пространством (испаритель):

1 — штуцер для вытаскивания трубного пучка; 2 — днище; 3 — люк-лаз; 4 — корпус; 5 — сливная пластина; 6 — «плавающая головка»; 7 — трубный пучок; 8 — распределительная камера.

корпуса установлена сливная пластина 5. Трубный пучок одной стороной соединен с распределительной камерой 8, имеющей внутри сплошную горизонтальную перегородку.

Камера содержит два штуцера для входа и выхода теплоносителя (пар или горячий нефтепродукт). Корпус имеет три штуцера: один — для входа нагреваемого углеводородного продукта, второй — для выхода отпаренного нефтепродукта после сливной перегородки, третий — для выхода паров и направления их в ректификационную колонну. Уровень продукта в испарителе поддерживается за счет сливной перегородки 5, так что при нормальной работе пучок 7 полностью покрыт отпариваемым нефтепродуктом. По трубному пучку направляют теплоноситель (насыщенный пар или горячий нефтепродукт). Отдав свое тепло нагреваемой среде, теплоноситель выходит из пучка через другой штуцер.

В реализации теплообмена чаще всего применяют кожухотрубчатые аппараты с «плавающей головкой», принципиальное устройство которых приведено на рисунках 2.10 и 2.11.

Теплообменник, представленный на рисунке 2.10, — двухходовой. Число ходов устанавливается числом перегородок в распределительной камере 1. Для данной конструкции характерна возможность свободного осевого перемещения трубного пучка («плавания») одной из трубных решеток в корпусе аппарата, чем обеспечивается компенсация температурных изменений длины трубного пучка и корпуса. Разъемная конструкция аппарата позволяет

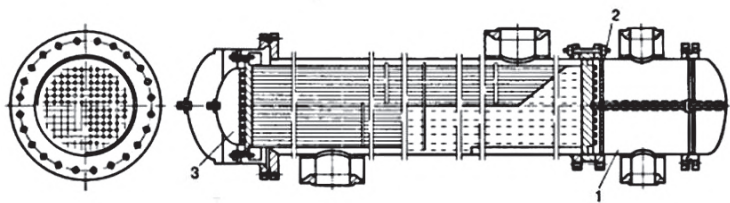


Рис. 2.10

Двухходовой теплообменник с «плавающей головкой»:

1 — распределительная камера; 2 — трубная решетка; 3 — «плавающая головка».

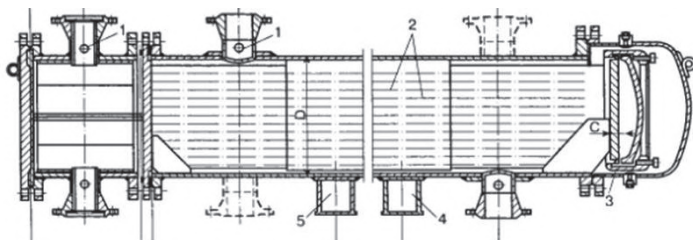


Рис. 2.11

Кожухотрубчатый водяной конденсатор для конденсации бензиновых паров:

1 — патрубки для подачи и вывода продуктов; 2 — трубки; 3 — «плавающая головка»; 4, 5 — лапы.

вынимать трубный пучок из корпуса и чистить трубное и межтрубное пространства от отложений и грязи. Установленные в распределительной камере перегородки (их может быть две, три и более) позволяют многократно изменять направление потока теплоносителя, что позволяет более эффективно отдавать тепло. Поперечные перегородки, установленные на пучке, с вырезами и поворотами их по спирали по всей длине пучка, повышают скорость движения нагреваемого потока в межтрубном пространстве, увеличивают коэффициент теплопередачи.

ТЕПЛООБМЕННИКИ ТИПА «ТРУБА В ТРУБЕ»

Менее распространены в нефтепереработке и применяются в основном для передачи тепла от высоковязких гудронов и крекинг-остатков (продуктов с большой вязкостью и температурой застывания). Для транспортировки таких веществ внутри установки необходимы повышенные скорости, обеспечивающие и хорошую теплоотдачу нагреваемому веществу, и образование отложений (кокса), и повышение вязкости. Принципиальное устройство такого теплообменника приводится на рисунке 2.12 *а, б*.

Теплообменник «труба в трубе» представляет собой «змеевик», в котором одна труба коаксиально расположена в другой трубе. Горячий теплоноситель прокачивается

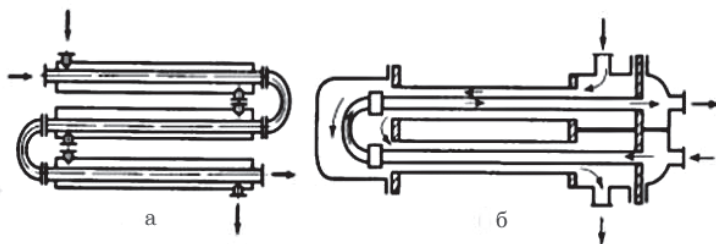


Рис. 2.12

Схемы теплообменных аппаратов:

а — теплообменный аппарат типа «труба в трубе» жесткого типа; *б* — разборный теплообменный аппарат типа «труба в трубе».

по внутренней трубе, более доступной для очистки ее от отложений или пробок застывшего продукта.

Приведенный на рисунке 2.12 *а* теплообменник «труба в трубе» жесткого типа очень металлоемок, громоздок для создания большой поверхности нагрева и сравнительно дорог. Такие теплообменники были усовершенствованы: сохранено концентрическое расположение труб, но эти трубы собраны в пучок с камерами для перетока теплоносителя. Такие аппараты более компактны, их изготавливают отдельными секциями по 45 м², которые монтируют далее друг над другом. На рисунке 2.12 *б* приведена секция модернизированного аппарата «труба в трубе» разборного типа.

КОНДЕНСАТОРЫ-ХОЛОДИЛЬНИКИ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

По конструкции водяные конденсаторы-холодильники кожухотрубчатого типа практически не отличаются от теплообменников. Несмотря на свою эффективность, имеют серьезный недостаток: требуют значительного количества воды. С 70-х годов XX столетия началось массовое использование конденсаторов-холодильников воздушного охлаждения. Их применение позволило решить названную проблему и значительно уменьшить затраты, связанные с очисткой поверхностей трубок.

Аппараты воздушного охлаждения (АВО) оборудованы плоскими трубными пучками, по которым проходит конденсируемый и охлаждаемый поток нефтепродукта. Через этот пучок перпендикулярно направляют поток воздуха, нагнетаемый вентилятором. Для компенсации низкого коэффициента теплопередачи со стороны воздуха применяют оребрение труб пластинами, изготовленными из сплавов алюминия. За счет этого увеличивается поверхность охлаждения, а из-за оребрения достигается хороший теплосъем и охлаждение продуктов.

В летний период для усиления охлаждающего эффекта применяют увлажнение подаваемого воздуха

распылением воды в пространство диффузора через специальные распылители. В зимний период во избежание сильного переохлаждения продукта вентиляторы можно выключать.

В последнее время в целях рационального расхода электроэнергии процесс охлаждения производят с использованием вентиляторов с регулируемым числом оборотов двигателя, изменением угла наклона лопастей и регулированием распределения количества пропускаемого через секции воздуха автоматическим перекрытием или открытием жалюзи. Особое внимание следует обращать на то, чтобы в процессе монтажа секций они были бы плотно состыкованы друг с другом, без каких-либо щелей и зазоров между ними и опорной рамой. В противном случае часть воздуха будет идти мимо, эффективность применения аппаратов воздушного охлаждения снизится.

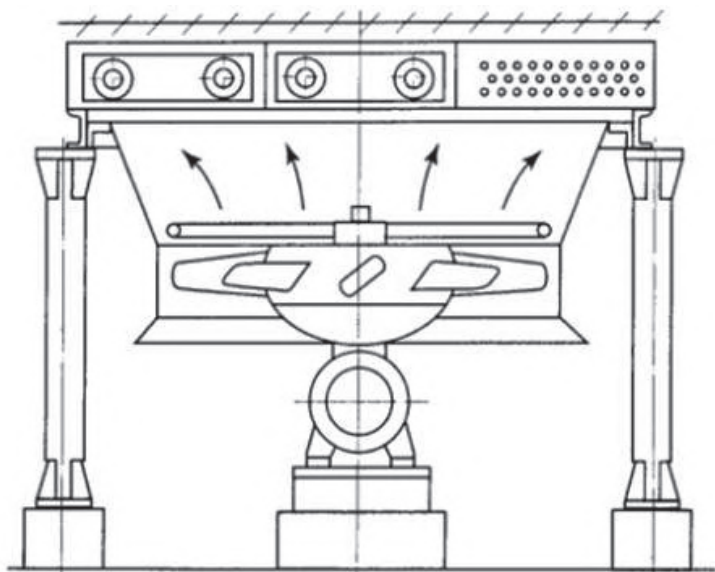


Рис. 2.13

Схема аппарата воздушного охлаждения с горизонтальным расположением секций (АВГ)

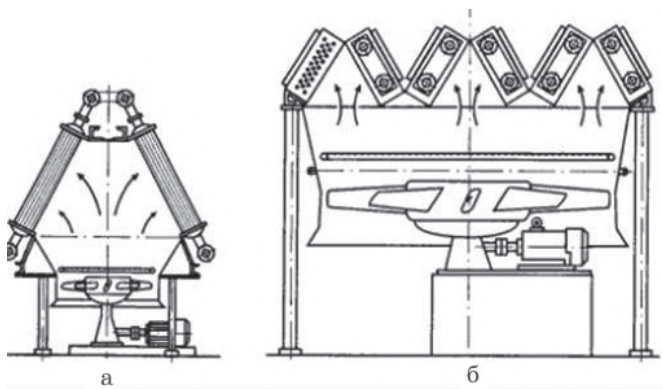


Рис. 2.14

Схема аппаратов воздушного охлаждения: шатрового (а) и зигзагообразного (б) типов

АВО изготавливают по стандартам, в которых предусмотрены большие диапазоны величины поверхности, степени оребрения и конструкционного материала, используемого для их изготовления (сталь различных марок, латунь, алюминиевые сплавы, биметаллы).

АВО подразделяют на следующие типы: горизонтальные — АВГ; зигзагообразные — АВЗ; для вязких продуктов — АВГ-В; для высоковязких продуктов — АВГ-ВВ. АВО типов АВГ и АВЗ приведены на рисунках 2.13 и 2.14. Размещение пучков оребренных труб зигзагообразно позволяет иметь большую поверхность теплообмена, чем при горизонтальном расположении секций трубного пучка на одной площади.

РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОЛОННЫ

В общих чертах процесс ректификации и ректификационная колонна охарактеризованы в разделе 2.2.1. В данном же разделе приводятся некоторые дополнения и уточнения.

Ректификационные колонны применяются для получения нефтепродуктов с нужными потребительскими

свойствами. Отбираемый с верха колонны продукт, обогащенный низкокипящими компонентами, называют ректификатом (дистиллятом), а с низу колонны — нижним кубовым продуктом (остатком).

Температура в колонне закономерно изменяется сверху вниз: самая низкая температура наблюдается вверху колонны, а самая высокая — внизу. Часть колонны, куда вводится сырье, называют секцией питания (эвапорационным пространством).

Ректификационные колонны подразделяют на простые (сырье разделяют на два компонента — дистиллят и остаток) и сложные (получают три компонента и более того же сырья). В сложных колоннах продукты выводят в виде боковых погонов через отпарные секции.

К ректификационным колоннам относят аппараты современных установок АТ и АВТ: предварительный испаритель (отбензинивающая колонна), основная ректификационная колонна, отпарные колонны, стабилизаторы, колонны вторичной перегонки, абсорберы, десорберы, вакуумные колонны и др.

Колонна представляет собой вертикальный стальной цилиндрический аппарат с внутренними устройствами — тарелками. Число тарелок в каждой колонне рассчитывается в зависимости от необходимого количества продуктов разделения, четкости ректификации, кратности орошения, допустимой скорости паров в колонне.

Размеры колонны зависят от заданной производительности, фракционного состава нефти, количества тарелок, давления, температуры, системы и количества орошения и других факторов.

Одним из основных размеров колонны является ее поперечное сечение S , определяемое по формуле

$$S = \frac{V}{W}, \quad (2.1)$$

где V — максимальный объем паров, поднимающихся по колонне, м³/с; W — допустимая линейная скорость паров в свободном сечении колонны, м/с.

Объем паров определяется по формуле

$$V = \left(\frac{G}{M} + \frac{Z}{18} \right) \frac{22,4P}{\Pi} \frac{t + 273}{273}, \quad (2.2)$$

где t — температура паров, °C; G — расход нефтяных паров, кг/с; Z — расход водяных паров, кг/с; M — молекулярная масса нефтяных паров; Π — абсолютное давление в колонне, кПа; P — атмосферное давление, кПа.

Основными элементами ректификационных колонн являются тарелки. Применяют тарелки разных конструкций: колпачковые, тарелки желобчатого типа, тарелки с S -образными элементами, клапанные, струйные, провального типа и др.

В последнее время получают все большее распространение ректификационные колонны с насадкой вместо тарелок.

Колпачковые тарелки и желобчатого типа имеют следующие недостатки:

- большой удельный расход металла на один квадратный метр сечения колонны;
- малое живое сечение (полезное сечение в квадратных метрах для прохода паров и жидкости), составляющее около 13% общего сечения колонны;
- повышенное сопротивление (потеря напора на одну тарелку составляет 120–150 мм вод. ст.);
- недостаточно равномерное распределение потока паров;
- частое загрязнение тарелок и сливных карманов при переработке сернистого и смолистого сырья, склонного к отложению смолистых осадков и продуктов коррозии.

Технологически более совершенными и экономически целесообразными являются клапанные тарелки (рис. 2.15), которые в последнее время стали широко применять в нефтепереработке.

Основными элементами клапанных тарелок являются клапаны, расположенные по площади тарелки. Клапан имеет устройство, ограничивающее его подъем. Во время

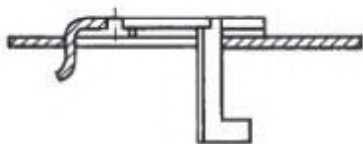


Рис. 2.15
Схема клапанной тарелки

прохождения паров клапан приподнимается, пары проходят через слой флегмы, уровень которой регулируется специальными перегородками. Избыток флегмы перетекает через сливные перегородки на нижележащую тарелку. Элементы тарелок изготавливают из пластин, размеры которых позволяют монтировать их через люки колонны.

Клапанные тарелки обеспечивают гибкую работу колонн разной производительности. Устойчивая работа ректификационных колонн с этими тарелками возможна с перегрузками по парам до 60%.

На работу ректификационных колонн и качество получаемой продукции влияют:

- температура;
- давление;
- объем орошения;
- расход водяного пара в отгонной и отпарных секциях.

Температуру в колонне контролируют в нескольких ее частях: в зоне ввода нефти, в нижней части на выходе мазута или гудрона, в верхней части на выходе паров и в линиях отбора боковых фракций.

Постоянство температуры в зоне ввода сырья обеспечивается регулированием его нагрева в трубчатой печи. Наряду с другими точками контроля, это один из важнейших факторов, влияющих на полноту испарения и обеспечение необходимого теплового баланса всей колонны для отбора требуемых целевых продуктов.

Температура в нижней части колонны влияет на полноту отбора целевых фракций из мазута или гудрона. Ее подерживают за счет дополнительного подвода тепла либо

через термосифонные теплообменники (на газофракционирующих установках), рибойлеры (на установках вторичной ректификации бензина) либо за счет тепла «горячей струи» (в колонне атмосферной перегонки). Для снижения температуры низа колонн и одновременного обеспечения необходимой отпарки светлых или масляных компонентов из остаточного продукта в нижнюю часть атмосферных и вакуумных колонн вводят перегретый водяной пар.

Заданная температура в верхней части колонн обеспечивает получение дистиллята, например, бензина определенного фракционного состава по температуре конца его кипения. Ее постоянство соблюдается за счет подачи острого орошения. Изменяя его расход или температуру, можно регулировать и температуру верхней части колонны, а следовательно, и качество дистиллята. Температуры на тарелках отбора боковых продуктов обеспечивают заданное качество боковых продуктов: авиакеросина и дизельных фракций в атмосферных или масляных фракциях в вакуумных колоннах.

Поддержание необходимых температур на тарелках отбора боковых продуктов достигают за счет организации циркуляционных орошений. Изменяя их расход или температуру, можно регулировать температуры отбора боковых фракций в заданных пределах. Качество боковых погонов регулируют использованием стриппингов.

Повышенное давление в ректификационных колоннах используют для ректификации газообразных углеводородов (пропан, бутан) при температуре верха колонн 45–55°C, чтобы конденсацию этих продуктов можно было осуществлять водой, а не специальными хладагентами, что потребовалось бы при атмосферном давлении. При этом в колоннах для ректификации газообразных углеводородов поддерживается давление от 0,3–0,4 до 2,45 МПа. Давление в колоннах позволяет повысить их удельную производительность по парам, а следовательно, уменьшить их диаметры. Таким образом, выбор давления в колоннах для проведения процесса ректификации требует обоснованного расчета.

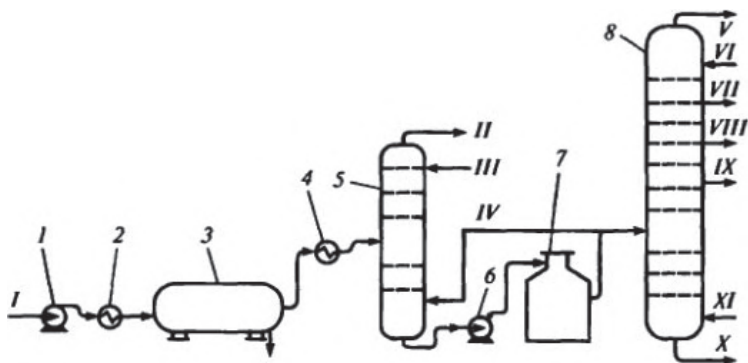


Рис. 2.16

Общая схема первичной переработки нефти:

1 — сырьевой насос; 2, 4 — теплообменники; 3 — электродегидратор; 5 — первая ректификационная колонна; 6 — насос; 7 — печь; 8 — основная ректификационная колонна; I — сырая нефть; II — смесь газов и легкого бензина; III — острое орошение; IV — горячая струя; V — парогазовая смесь; VI — орошение основной колонны дистиллятом; VII–IX — компоненты светлых нефтепродуктов; X — мазут; XI — водяной пар.

Давление в различных сечениях колонны зависит от гидравлического сопротивления, возникающего при прохождении паров через тарелки, то есть от конструкции тарелок. В атмосферных колоннах, оборудованных тарелками колпачкового типа, перепад давления составляет 2–5 мм рт. ст. на каждую тарелку. Клапанные тарелки дают меньшее сопротивление. Значительное уменьшение (в 5–7 раз) сопротивления в колонне обеспечивается применением насадок. Для наблюдения за температурой, давлением, расходами орошения отбираемых продуктов и водяного пара служат контрольно-измерительные приборы, автоматические анализаторы качества. Показания этих приборов позволяют следить за ходом процесса ректификации, качеством продуктов и своевременно устранять возможные отклонения от заданного режима.

На отечественных заводах для этих целей довольно широко применяются электронно-вычислительные машины — микропроцессоры.

Общая схема первичной переработки нефти с указанием оборудования и установок, в ней применяемых, представлена на рисунке 2.16 (с. 169).

Проанализируйте схему, приведенную на рисунке 2.16, назовите основные установки, оборудование и процессы, протекающие при первичной переработке нефти.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите основные устройства и аппараты, применяемые в первичной переработке нефти, кратко охарактеризуйте устройство ректификационной колонны для получения нескольких фракций.
2. Поясните сущность аббревиатур «АТ», «АТВ». В чем состоит их различие?
3. Что такое теплообменники, каковы их функции в нефтепереработке? Приведите два примера теплообменников и кратко их охарактеризуйте.
4. Дайте сравнительную характеристику колпачковой и клапанной ректификационных тарелок.
5. Каково устройство и функции трубчатой печи в АТ?

Раздел третий
ВТОРИЧНАЯ И ТРЕТИЧНАЯ
ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

3.1. ОСОБЕННОСТИ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

3.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВТОРИЧНОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Вторичной называют переработку нефти, сырьем для которой являются продукты ее первичной переработки.

Необходимость вторичной переработки нефти диктуется тем, что продукты первичной переработки (углеводородный газ: пропан, бутан; бензиновая фракция с температурой кипения до 200°C ; керосин с $T_{\text{кип}} = 220\text{--}275^{\circ}\text{C}$; газойль или дизельное топливо с $T_{\text{кип}} = 200\text{--}400^{\circ}\text{C}$; смазочные масла с $T_{\text{кип}} > 300^{\circ}\text{C}$; кубовый остаток — мазут) получают в недостаточном количестве и не всегда удовлетворяют требованиям потребителя (бензин); кроме того, они являются сырьем для нефтехимического синтеза, в результате которого можно получить большое число разнообразных продуктов.

Вторичная переработка нефти представляет собой термическое и каталитическое воздействие на нефтепродукты, полученные методом прямой перегонки. Воздействие на сырье (первичные нефтепродукты), то есть на вещества, в них содержащиеся (углеводороды и др.), приводит к изменению их потребительских качеств. Вторичной переработке подвергают любые фракции ректификационной перегонки.

Важнейшими вариантами переработки нефтепродуктов являются:

- топливный;
- топливно-масляный;
- нефтехимический.

Топливный и топливно-масляный варианты относят ко вторичной переработке, нефтехимический — к третичной.

Топливную переработку осуществляют тогда, когда нужно получить высококачественные автомобильные бензины, зимнее и летнее дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей, котельных. Топливный вариант требует меньшего числа технологических установок (по сравнению с другими вариантами). По этому варианту осуществляют крекинг (термический и каталитический), риформинг, гидрокрекинг, гидроочистку и другие термохимические процессы. Топливная переработка является совокупностью процессов, в результате которых из тяжелых нефтяных фракций и кубового остатка получают моторные топлива.

При топливно-масляной переработке, кроме топлива, получают смазочные масла и асфальт. К ней относят экстракцию и деасфальтизацию.

КАТАЛИЗ ВО ВТОРИЧНОЙ И ТРЕТИЧНОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ

Глубокое преобразование веществ при вторичной и третичной нефтепереработке часто требует применения катализаторов — веществ, изменяющих скорость химической реакции и состав конечных продуктов реакции, но сами после завершения реакции остающиеся практически неизменными.

Явления, в которых вещества, введенные в систему или содержащиеся в ней, изменяют скорость химической реакции, называются катализом.

Существует несколько классификаций катализа: по фазам (гомогенный и гетерогенный), по характеру влияния на скорость реакции (стимуляторы и ингибиторы),

по способу внесения катализатора (автокатализ, внешний катализ).

Гомогенный катализ реализуется в однофазных системах, то есть катализатор и реагенты находятся в одной фазе. Примером гомогенного катализа является ускорение разложения перекиси водорода (H_2O_2) ионами Cu^{2+} в водном растворе (катализатор — ионы меди).

Гетерогенный катализ реализуется в многофазных системах, то есть катализатор и реагенты находятся в разных фазах. Гетерогенным каталитическим процессом является замедление коррозии железа (твердая фаза) нитритом натрия в водном растворе хлорида натрия (жидкая фаза; катализатор — нитрит натрия). Другим примером являются цеолиты во взвешенном состоянии в «кипящем слое» (твердая фаза) в газовой смеси органических веществ (газообразная фаза) при термокаталитическом крекинге.

Стимуляторы — катализаторы, увеличивающие скорость реакции.

Стимулятором является железо, восстановленное водородом, содержащее примеси метаалюмината калия, ускоряющие реакцию синтеза аммиака из азота и водорода.

Ингибиторы — катализаторы, уменьшающие скорость реакции.

Ингибиторами являются некоторые окислители (нитрит натрия, дихромат калия, пикриновая кислота и другие), которые сильно уменьшают скорость коррозии титана в соляной и серной кислотах.

Одной из причин изменения скорости реакции катализаторами является их влияние на энергию активации процесса: стимуляторы уменьшают эту энергию, а ингибиторы ее увеличивают.

Рассмотренные катализаторы реализуют внешний катализ, так как они вносятся извне.

В ряде случаев осуществляется автокатализ (аутокатализ) — явление изменения скорости реакции одним из ее продуктов.

Аутокаталитическим является процесс ускорения ионами Mn^{2+} — окисление органических веществ перманга-

натом калия в кислой среде (ионы Mn^{2+} образуются при протекании этих реакций).

Среди катализаторов выделяют специфические катализаторы белковой природы, которые изменяют скорость процессов в организмах, — ферменты.

Биологические катализаторы (биокатализаторы, энзимы, ферменты) — вещества белковой природы, изменяющие скорость химических процессов в различных организмах.

Ферментами являются птиалин слюны, ускоряющий гидролиз крахмала в ротовой полости, пепсин, ускоряющий гидролиз белков в желудке, и т. д.

Воздействие катализатора характеризуется его активностью.

Активность катализатора — степень влияния катализатора на тот или иной процесс.

На активность катализатора многие вещества могут оказывать влияние — как позитивное, так и негативное.

Вещества, увеличивающие активность катализатора, называются промоторами.

Промотором является метаалюминат калия, так как он значительно усиливает активность железного катализатора при синтезе аммиака.

Вещества, снижающие активность катализатора, называют каталитическими ядами.

Сера, сероводород, вода значительно ослабляют действие железного катализатора при синтезе аммиака, поэтому их относят к каталитическим ядам.

Активность катализаторов уменьшается со временем.

Процесс самопроизвольного снижения активности катализатора со временем называется старением катализатора. Оно часто создает большие технологические трудности, без решения которых иногда становится невозможным применение того или иного процесса в промышленных условиях.

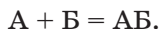
Механизм действия катализаторов очень сложен и различен для разных катализаторов. Для объяснения каталитических явлений было предложено несколько теорий.

1) Теория промежуточных соединений (объясняет как гомогенный, так и частично гетерогенный катализ). Сущность этой теории состоит в том, что катализатор и реагент образуют промежуточные соединения, которые получаются легче, чем продукты реакции.

В случае положительного катализа образуется вещество, легко превращающееся в конечные продукты; если катализ отрицательный, то промежуточные продукты очень стойкие и предотвращают процесс образования продуктов реакции.

Проиллюстрировать теорию промежуточных соединений можно следующим образом.

Реагируют вещества А и Б. В отсутствие катализатора скорость реакции мала; реакция идет по схеме:



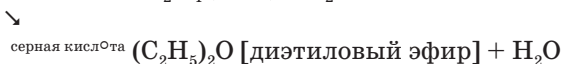
Введение катализатора (Кат) приводит к сильному увеличению скорости реакции (если это стимулятор) за счет того, что катализатор образует с одним из реагентов (А) промежуточное соединение, так как энергия активации этого процесса меньше, чем таковая для образования вещества АБ. Промежуточное соединение, взаимодействуя со вторым реагентом (Б), легко превращается в продукт реакции, выделяя катализатор в свободном состоянии, то есть:

1 стадия: $A + \text{Кат} \rightarrow \text{Акат}$ (промежуточное соединение; скорость реакции велика);

2 стадия: $\text{Акат} + B \rightarrow AB + \text{Кат}$ (скорость реакции велика).

Суммарно: $A + B \xrightarrow{\text{Кат}} AB$ (скорость реакции велика).

Примером, иллюстрирующим рассмотренную схему, является получение этилена из этанола, а также диэтилового эфира при нагревании в присутствии серной кислоты. Характер реакции зависит от количества серной кислоты в реакционной смеси. Этот пример иллюстрирует также зависимость состава конечных продуктов не только от катализатора, но и от его количества в реакционной смеси. Схема процессов:



Этот процесс идет по стадиям:

1 стадия: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HOSO}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH}$
(этилсерная кислота) — промежуточный продукт.

Если спирта много, то 2-я стадия сопровождается образованием диэтилового эфира ($\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$) [а], если мало, то образуется этен (C_2H_4) [б], то есть:

2 стадия (а): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH} + \text{HOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$;

2 стадия (б): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$.

Сложив уравнения 1-й и 2-й стадий, получим схему превращения этанола или в этен, или в диэтиловый эфир.

2) Адсорбционная теория, теория активных центров, активных ансамблей мультиплетов (объясняется гетерогенный катализ).

Основы теории активных ансамблей (мультиплетов) базируются на адсорбции — явлении поглощения поверхностью твердых или жидких тел газообразных или растворенных веществ. Сама по себе адсорбция приводит к повышению концентрации реагентов, что способствует увеличению скорости реакции (стимуляции процесса). Однако этого недостаточно. Стимуляторы ослабляют химические связи между атомами в молекулах (или других частицах) реагентов, что приводит к снижению энергии активации процесса и ускоряет его.

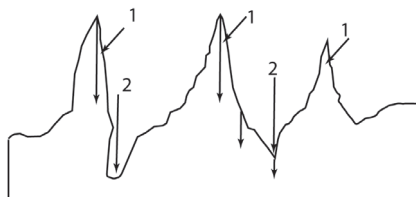


Рис. 3.1

Схема, иллюстрирующая адсорбционную теорию катализа:

1 — пики (активные центры, мультиплеты); 2 — впадины.

На рисунке 3.1 показана поверхность твердого тела. Она неоднородна, на ней имеются пики и впадины, при этом энергетическое состояние частиц на пиках характеризуется большим избытком энергии, чем во впадинах, поэтому пики являются центрами адсорбции, или «активными центрами».

Если представить твердое тело как катализатор-стимулятор, то его воздействие состоит в том, что на пиках адсорбируются реагенты, связи между атомами в их молекулах ослабевают, возможность реализации реакции резко увеличивается, что приводит к ее ускорению. Пики могут играть роль как «активных ансамблей» (в случае нанесения металла-катализатора на инертный носитель типа силикагеля, например, тонко измельченная платина), так и мультиплетов (монокристаллический металл, например, железный катализатор при синтезе аммиака).

Если твердое тело — реагент (например, корродирующий металл), а катализатор — ингибитор, содержащийся во внешней среде, то последний адсорбируется на участках активного разрушения металла, блокирует их и предотвращает доступ частицам окислителя к поверхности металла, за счет чего скорость коррозии металла значительно уменьшается. Кроме того, ингибиторы могут химически взаимодействовать с поверхностными атомами металла и образовывать защитную пленку, уменьшающую скорость коррозии.

Задания для самостоятельной работы

6. Поясните, почему необходима вторичная переработка нефти.
7. Поясните, чем вторичная переработка нефти отличается от первичной.
8. Назовите варианты переработки нефти по характеру получаемых нефтепродуктов и поясните, к какому виду относятся топливно-масляный и топливный варианты.
9. Поясните, что такое катализ, катализаторы; какова их роль в крекинге?

3.1.2. КРЕКИНГ НЕФТЕПРОДУКТОВ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Современная цивилизация невозможна без применения автотранспорта и авиации, что предполагает применение различных бензинов, которые можно получить только в результате крекинга — термического разложения, при котором из углеводородов с большей молярной массой получают углеводороды с меньшей молярной массой.

Крекинг изобрел русский инженер В. Г. Шухов¹ в 1891 году. В 1913 году его изобретение стали применять в Америке. В настоящее время в США 65% всех бензинов получается на крекинг-заводах.

Расщепление углеводородов ведут при высоких температурах (до 600°C), часто при повышенном давлении. В этих условиях крупные молекулы углеводородов расщепляются на более мелкие.

Мазут — самая высококипящая фракция, выделяемая при ректификации нефти. Когда он подвергается крекингу, часть углеводородов, входящих в его состав, распадается на более простые углеводороды, из которых получают легкие нефтепродукты — бензин и керосин.

Различают термический и каталитический (точнее — термокаталитический) крекинг.

Химизм термического крекинга сводится к реакциям разложения:



Полученные соединения могут разлагаться и дальше:

¹ *Владимир Григорьевич Шухов (1853–1939). Строитель, механик, нефтяник, теплотехник, гидротехник, судостроитель, ученый и изобретатель. По его проектам было построено более 500 стальных мостов. В. Г. Шухов первым предложил использовать вместо сложных шарниров простые соединения на заклепках. Изобрел крекинг нефти. Нефтепроводы, по которым нефть перекачивается, также сделаны по его расчетам. Он изобрел резервуары для хранения нефти.*



$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (\text{этан}) + \text{C}_2\text{H}_4 (\text{этилен или этен});$ возможны и другие химические процессы.

Главной особенностью термического крекинга является образование непредельных соединений, что делает получающийся бензин низкокачественным, так как этот бензин легко взрывается (то есть обладает низким октановым числом), и, кроме того, олефины, входящие в состав этого бензина, способны полимеризоваться и забивать трубки в двигателях внутреннего сгорания.

Качественной реакцией на бензин термического крекинга является реакция на непредельность, то есть этот бензин обесцвечивает бромную воду и подкисленный раствор перманганата калия, что позволяет отличать этот бензин от других видов бензина эмпирическим (опытным) путем. Нужно отметить, что бензин термического крекинга практически не используют. Не приемлем термический крекинг и для получения топлив, отвечающих современным требованиям.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Производство высококачественных современных топлив возможно при использовании каталитического крекинга — крекинг-процесса, протекающего под действием относительно высокой температуры в присутствии катализаторов. Каталитический крекинг основан на контакте сырья с активным катализатором при температуре 420–550°C, которое превращается в бензин и другие легкие нефтепродукты.

В результате крекинга на катализаторе образуются углеродные отложения, значительно снижающие его активность, то есть его крекирующую способность. Для восстановления активности катализатор регенерируют. Наибольшее распространение получили установки с циркулирующим катализатором в движущемся потоке и псевдоожиженном (или кипящем) слое. Принципиальная схема установки каталитического крекинга в кипящем слое показана на рисунке 3.2.

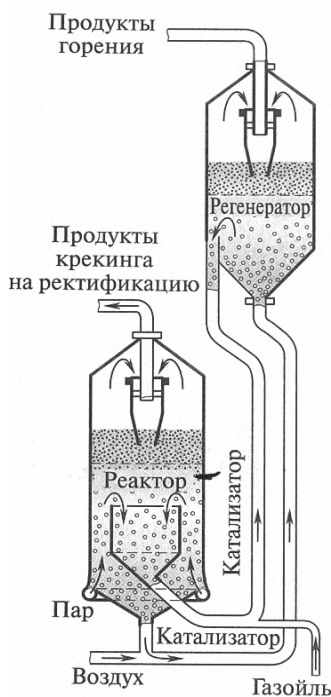


Рис. 3.2
Схема установки
каталитического крекинга в
«кипящем слое»

Задание: изучите схему, изображенную на рисунке 3.2, и охарактеризуйте сущность процессов, протекающих при каталитическом крекинге в «кипящем» слое; что обеспечивает «кипящий слой» катализатора?

При каталитическом крекинге большая часть тяжелых нефтяных фракций при 500°C превращается в компоненты, выкипающие в пределах температур кипения бензина, и в газообразные продукты, которые используют в производстве бензинов, имеющих большое октановое число или как сырье для химических синтезов.

Каталитическим крекингом получают много ценных продуктов (пропан, изобутан, арены, олефины с разветвленной цепью, изопарафины и др.) при меньшем выходе метана, этана и диенов. Антидетонационные свойства бензинов ката-

литического крекинга значительно выше, чем бензинов термического крекинга.

Продукты каталитического крекинга имеют сложный состав. Так, при каталитическом крекинге цетана $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ получается (масс, %):

- а) водород, метан, этан и этилен — 5;
- б) пропан и пропилен — 23;
- в) бутан, изобутан и бутилены — 33;
- г) высшие углеводороды, входящие в состав бензина, — 36;
- д) кокс — 3.

Состав продуктов крекинга керосиновых, соляровых и вакуумных дистиллятов (смесей большого числа разных углеводородов) еще более сложен. Состав продуктов каталитического крекинга углеводородных смесей сильно зависит от применяемого катализатора.

Каталитический крекинг применяют в производстве высокооктановых автомобильных и авиационных бензинов. Сырьем в производстве автомобильных бензинов являются вакуумные дистилляты первичной переработки нефти, а в производстве авиабензина — керосино-соляровые фракции названной перегонки.

КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ КРЕКИНГ-ПРОЦЕССА

Каталитический крекинг относят к гетерогенным твердофазным процессам (твердая фаза — катализатор). Направление реакций зависит от свойств катализатора, сырья и условий проведения крекинга. В процессе крекинга на поверхности катализатора отлагается кокс, поэтому возникает необходимость постоянной регенерации катализатора (выжигание кокса).

Катализаторами крекинга, как правило, являются алюмосиликаты. Это природные или искусственно полученные твердые высокопористые вещества с сильно развитой поверхностью.

На практике применяют алюмосиликатные активированные природные глины и синтетические алюмосиликатные катализаторы в виде порошков, микросферических частиц диаметром 0,04–0,06 мм или таблеток и шариков размером 3–6 мм. В своей массе катализатор является сыпучим материалом, который легко транспортируется потоком воздуха или углеводородных паров.

Широкое применение находят алюмосиликатные катализаторы:

- синтетические пылевидные катализаторы с частицами размером 1–150 мк;
- природные микросферические или пылевидные катализаторы, изготовленные из природных глин

(бентониты, бокситы и некоторые другие) термической и кислотной обработкой (иногда только термической);

- микросферический формованный синтетический катализатор с частицами размером 10–150 мк. По сравнению с пылевидным катализатором, микросферический при циркуляции меньше измельчается и в меньшей степени вызывает абразивный износ аппаратуры и катализаторопроводов. Удельный расход его ниже, чем расход пылевидного катализатора;
- синтетический катализатор в виде стекловидных шариков диаметром 3–6 мм;
- природные и синтетические катализаторы с частицами размером 3–4 мм искаженной цилиндрической формы. Их называют также таблетированными. Они имеют меньшую прочность, чем шариковые; их применяют на установках с неподвижным катализатором;

б) синтетические кристаллические цеолитсодержащие катализаторы, содержащие оксид хрома (III), оксиды редкоземельных металлов вырабатываются гранулированными (для установок с нисходящим потоком катализатора) и микросферическими (для установок в кипящем слое). Оксид хрома (III) способствует лучшей регенерации катализатора, а оксиды редкоземельных металлов улучшают селективность катализатора, увеличивают выход бензина с более высокими потребительскими свойствами.

Катализаторы 1–5 аморфны.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ШАРИКОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Известно большое число разных технологических установок каталитического крекинга. Для примера рассмотрим технологическую схему установки каталитического крекинга с шариковым катализатором.

Установка каталитического крекинга (рис. 3.3) предназначена для получения широкой газойлевой фракции,

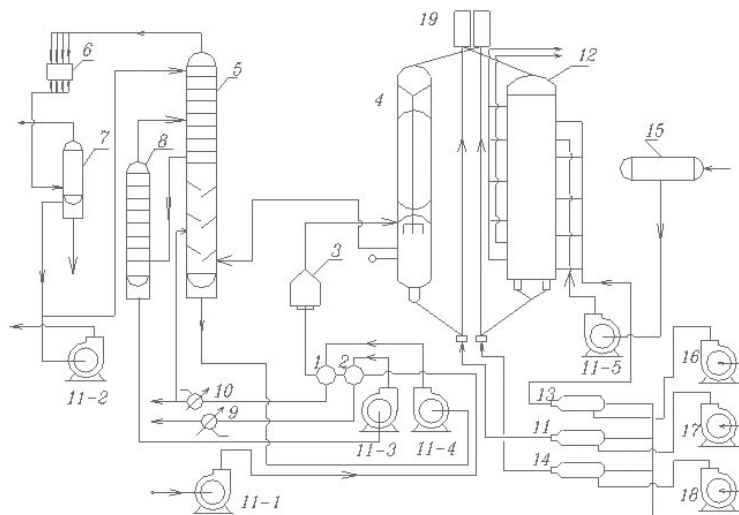


Рис. 3.3

Технологическая схема установки каталитического крекинга с шариковым катализатором

высокооктанового бензина, газа и дизельного топлива. Катализатор с частицами в 2–3 мм обеспечивает снижение температуры крекинга и равномерный контакт катализатора с парами сырья в реакторе и с воздухом в регенераторе.

Вакуумный газойль насосом 11-1 прокачивается через теплообменники легкого 1 и тяжелого 2 газойля и поступает в трубчатую печь 3, где, нагреваясь до температуры 460–480°C, поступает в реакционную зону реактора 4. В реакторе, контактируя с катализатором, поступающим из бункера реактора с температурой 520°C, пары сырья крекируются. Из нижней части реактора через сепарирующее устройство пары продуктов реакции вместе с перегретым водяным паром, подаваемым на отпарку катализатора, с температурой 460°C, отводятся в ректификационную колонну 5 под отбойную тарелку. С верха ректификационной колонны жирный газ, пары бензина и водяной пар с температурой 130°C поступают в конденсатор-холодильник 6. Жирный газ, бензин и вода

из холодильника 6 с температурой 40°C поступают в газосепаратор 7, где жирный газ, бензин и вода разделяются. Из газосепаратора жирный газ поступает на дополнительное разделение. Нестабильный бензин частично подается на орошение колонны 5, остальная часть откачивается на стабилизацию.

С тарелки 16 колонны 5 через отпарную колонну 8 насосом 11–3 легкий газойль откачивается в резервуар товарного парка. Тяжелый газойль с низа колонны 5 частично поступает на орошение низа колонны, а остальная часть откачивается в товарный парк. Отработанный катализатор воздухом, нагретым в топках 11 под давлением, транспортируется в регенератор 12, где происходит выжиг кокса за счет подачи вентилятором воздуха, нагретого в топке под давлением.

Регенерированный катализатор с температурой 580–600°C горячим воздухом транспортируется в бункер реактора, откуда поступает в реакционную зону реактора. Тепло, выделяемое при выжиге кокса с катализатора, снимается водой, подаваемой в охлаждающие змеевики регенератора насосом 11–5.

РЕЖИМ РАБОТЫ УСТАНОВОК

Каталитический крекинг протекает в паровой фазе систем без притока и отдачи тепла, но относится к адиабатическим процессам. В адиабатических процессах внешняя работа полностью затрачивается на изменение внутренней энергии системы.

В зависимости от особенностей перерабатываемого сырья, системы, типа установки, от состава и свойств катализатора устанавливается определенный технологический режим. Основными показателями режима установок каталитического крекинга являются температура, давление, соотношение количеств сырья и катализатора, находящегося в зоне крекинга, и кратность циркуляции катализатора.

Каталитический крекинг проводят в следующих условиях:

- температура крекинга — 450–525°C;
- температура регенерации катализатора — 540–680°C;
- давление в реакторе — 0,6–1,4 атм.;
- давление в регенераторе — 0,3–2,1 атм.

Рассмотрим важнейшие особенности каталитического крекинга.

Влияние температуры. Повышение температуры способствует увеличению октанового числа бензина, возрастанию выхода газов C_1 – C_3 и олефинов C_4 и более, снижению выхода бензина и кокса, но повышению соотношения «бензин : кокс» и снижению соотношения выходов легкого и тяжелого газойля.

Влияние давления. Повышение давления увеличивает выход парафиновых углеводородов и бензина, снижает выход газов C_1 – C_3 , олефинов и ароматических углеводородов. На выход кокса давление практически не влияет.

Глубина крекинга (глубина превращения) оценивается количеством сырья, превращенного в бензин, газ или кокс. В однократном крекинге (реализуется в одну ступень) глубина превращения составляет 45–60%.

Если необходимо достичь более глубокого превращения (получить из сырья больше бензина), то крекингу подвергают не только исходное сырье, но и образующиеся в процессе газойлевые фракции. В большинстве случаев каталитическому крекингу подвергают смесь исходного сырья с газойлем каталитического крекинга, иногда раздельно свежее сырье и газойлевые фракции. В этом случае газойль возвращается в систему для использования его в качестве вторичного сырья (процесс рециркуляции). В зависимости от того, сколько газойля подвергается каталитическому крекингу, его глубина может достигать 80–90%.

Отношение массы рециркулирующего газойля к массе свежего сырья называется коэффициентом рециркуляции ($K_{\text{рециркуляции}}$); $K_{\text{рециркуляции}}$ изменяется от 0 до 2,3.

Глубина крекинга возрастает с увеличением коэффициента рециркуляции.

Установлено, что выход жидких углеводородов, включая фракцию C_3-C_4 , увеличивается до глубины крекинга 80%, а далее уменьшается. Если фракцию C_3-C_4 отделить, то сумма получаемых жидких продуктов по мере увеличения глубины крекинга непрерывно снижается — в данном случае до 62,9% по объему. По мере увеличения глубины крекинга выход газойля падает, а при 100%-ной глубине крекинга становится равным нулю.

Объемная скорость — это отношение объема сырья, подаваемого в реактор за 1 ч, к объему катализатора, находящегося в зоне крекинга. Обычно на одну массовую единицу катализатора, находящегося в зоне крекинга, подается от 0,6 до 2,5 мас. ед. сырья в час. Часто объемную скорость выражают в объемных единицах — объем/(объем·ч) или $m^3/(m^3 \cdot ч)$ и записывают в виде $ч^{-1}$.

Отношение массы сырья, поступающего в реактор, к массе катализатора называется массовой кратностью циркуляции катализатора. Кратность циркуляции выражают количеством катализатора, приходящегося на 1 т сырья. Так, в системах каталитического крекинга с циркулирующим пылевидным или микросферическим катализатором на 1 т поступающего в реактор сырья вводится 7–20 т регенерированного катализатора, а на установках каталитического крекинга, где применяются крупнозернистые катализаторы (частицы диаметром 3–6 мм), — от 2 до 5 (7) т в зависимости от конструкции установки. Иногда это соотношение выражают в объемных единицах, тогда оно называется объемной кратностью циркуляции катализатора.

Необходимо различать кратность циркуляции катализатора по свежему сырью и по всей загрузке реактора (свежее сырье плюс рециркулят). В последнем случае при одном и том же количестве катализатора кратность циркуляции будет меньше.

Известно, что снижение объемной скорости, как и увеличение кратности циркуляции катализатора, способствует повышению выхода бензина и глубины крекинга. Влияние этих параметров на глубину крекинга можно выразить как «отношение кратности циркуляции к объемной скорости,

называемое фактором жесткости» крекинга. Фактор жесткости можно вычислять и по свежему сырью реактора, и по суммарной загрузке реактора (свежее сырье + рециркулирующий газойль).

Большую роль для характеристики процессов каталитического крекинга играет эффективность крекинга — отношение суммарного выхода (объемные или массовые проценты) дебутанизованного бензина и фракции C_4 к глубине крекинга исходного сырья (объемные или массовые %). Она, как правило, равна 0,75–0,8 (если считать на основе массовых процентов).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

В каталитическом крекинге протекают реакции расщепления, алкилирования, изомеризации, ароматизации, полимеризации, гидрогенизации и деалкилирования.

При крекинге парафиновых углеводородов нормального строения преобладают реакции разложения. Его продуктами являются парафины меньшей молекулярной массы и олефины. Выход олефинов увеличивается с повышением молекулярной массы сырья. Термическая стабильность парафиновых углеводородов понижается с ростом молекулярной массы. Тяжелые фракции нефтепродуктов менее стабильны и крекируются легче, чем легкие фракции. Молекулы чаще всего разрываются в средней ее части.

Каталитический крекинг протекает по карбоний-ионному механизму, согласно которому часть молекул парафинов термически расщепляется, а получающиеся олефины присоединяют протоны, находящиеся на катализаторе, превращаясь в карбоний-ионы. Карбоний-ионы являются инициаторами цепной реакции. За счет ряда превращений получают алканы с меньшей молекулярной массой, чем исходные, и новые большие карбоний-ионы, которые подвергаются расщеплению. Реакции дегидрогенизации при крекинге высокомолекулярных алканов

играют незначительную роль. Но процесс дегидрогенизации низкомолекулярных парафинов, особенно газообразных, имеет практическое значение для превращения малоценных газообразных продуктов в ценные — олефины.

При крекинге парафинов нормального строения протекают и вторичные реакции с образованием аренов и кокса. Много аренов образуется при каталитической ароматизации из алканов, структура которых допускает образование бензольного кольца.

Изопарафиновые углеводороды крекируются легче. Водорода и метана при этом получается больше, чем при крекинге нормальных парафинов, а углеводородов C_3 и C_4 (газа) — меньше. Фракции C_4 , C_5 и C_6 содержат меньше алкенов вследствие того, что насыщение сильно разветвленных молекул непредельных углеводородов достигается легче, чем для неразветвленных.

При крекинге нафтенов одновременно с разрушением циклов происходит отщепление боковых цепей. На первой стадии нафтеносодержащие углеводороды с длинными алкильными цепями превращаются в алкилнафтены или алкиларены со сравнительно короткими боковыми цепями. Короткие алкильные цепи, особенно метильный и этильный радикалы, термически стабильны и в условиях промышленного каталитического крекинга не отщепляются.

Алкильные боковые цепи алкилнафтенов расщепляются с образованием алканов и алкенов, которые вместе с низкомолекулярными моноциклическими нафтенами и деалкилированными аренами составляют конечные продукты крекинга.

Крекинг аренов сопровождается деалкилированием и конденсацией. При деалкилировании алкиларенов получаются алканы, алкены и алкиларены с более короткими боковыми цепями. Разрыв связей C—C происходит непосредственно у бензольного ядра, но такое деалкилирование не протекает интенсивно, если алкильная цепь содержит менее трех углеродных атомов.

Реакционная способность углеводородов возрастает с увеличением молекулярной массы, но остается значитель-

но меньшей, чем у изомерных моноалкилбензолов. Инициирование каталитического крекинга алкиларенов, как и для парафинов, начинается с образования карбоний-иона в результате присоединения протона катализатора. Между молекулами аренов или между ними и олефинами (или другими непредельными углеводородами) происходит конденсация. В результате образуются полициклические арены вплоть до асфальта и кокса. Поэтому при переработке сырья со значительным содержанием полициклических углеводородов при одинаковой степени превращения образуется значительно больше кокса, чем при переработке сырья, содержащего преимущественно моноциклические ароматические углеводороды.

Крекинг олефинов, образующихся в результате расщепления парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а также самих олефинов, является вторичной реакцией. Инициирование крекинга происходит в результате образования карбоний-иона. Если этот ион достаточно велик (C_6 или больше), то он может частично расщепляться в новый карбоний-ион, а вновь образовавшийся ион (при возможности) изомеризуется во вторичный или третичный ион. Если же карбоний-ион невелик (C_3 – C_5), он превращается или в олефин (в результате передачи протона катализатору или нейтральной молекуле олефина), или в парафин (присоединяя гидрид-ион от нейтральной молекулы).

При изомеризации олефинов может происходить миграция двойной связи, скелетная и геометрическая изомеризация. Возможность изомеризации является важным преимуществом каталитического крекинга перед термическим: в результате изомеризации повышается октановое число бензиновых фракций и увеличивается выход изобутана, имеющего большую ценность как сырье для алкилирования.

Полимеризация олефинов является важной реакцией в каталитическом крекинге. В сочетании с последующим разрушением молекул полимеризация приводит к образованию олефинов и парафинов. Но глубокая полимеризация ведет к образованию тяжелых продуктов, которые

адсорбируются на катализаторе и разлагаются на кокс и газ. При высоких температурах (600°C) и низких давлениях может протекать деполимеризация.

Вторичной реакцией олефинов, протекающей в более поздних стадиях процесса, является частичное их дегидрирование. За счет дегидрирования получают диены или олефины, расщепляющиеся на диены и алканы. Вторичные реакции между олефинами и диенами приводят к образованию нафтенов. Ароматические углеводороды получают в результате дегидроциклизации циклоолефинов или нафтенowych углеводородов, образовавшихся в начальных стадиях процесса.

В каталитическом крекинге возможны и другие типы реакций. К ним относят, например, алкилирование ароматических углеводородов. Эти процессы нежелательны, так как образующиеся более тяжелые продукты способны алкилироваться дальше или конденсироваться с образованием кокса; при этом уменьшается выход бензина.

Крекинг сложных углеводородов может затрагивать какую-либо часть молекулы независимо от других ее частей. Например, длинные цепи парафиновых нафтенов и аренов расщепляются так же, как если бы они были парафиновыми углеводородами с тем же числом атомов углерода в молекуле. Кольца нафтенов и аренов не изменяются в том процессе деалкилирования или расщепления парафиновых боковых цепей. Дегидрогенизация нафтенowych колец обычно происходит после частичного деалкилирования.

Критерием интенсивности побочных реакций является отношение выхода бензина и кокса. Если оно большое, то это свидетельствует о преобладании желательных реакций (при большом значении октанового числа бензина). Низкое отношение выходов бензина и кокса свидетельствует об интенсивном протекании нежелательных побочных реакций.

Желательными реакциями являются изомеризация, гидрирование, циклизация и неглубокая ароматизация олефинов; эти реакции ведут к высокому выходу парафиновых, углеводородов изостроения и ароматических

углеводородов, выкипающих в пределах температуры кипения бензина, и высокому отношению изо- и нормальных парафиновых углеводородов.

Нежелательны крекинг, дегидрогенизация и полимеризация олефинов, алкилирование и конденсация ароматических углеводородов. Они приводят к высоким выходам водорода и кокса, низкому выходу олефинов и получению сравнительно тяжелых газойлей, при этом выход бензина и его октанового числа снижаются.

СЫРЬЕ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Основным сырьем промышленных установок каталитического крекинга являются атмосферные и вакуумные дистилляты первичной перегонки нефти. Различают несколько групп сырья, исходя из их фракционного состава.

Первая группа: легкое сырье. К ней относят дистилляты первичной перегонки нефти (керосино-соляровые и вакуумные). Средняя температура их кипения составляет 260–280°C; относительная плотность 0,830–0,870, средняя молекулярная масса 190–220. Легкие керосино-соляровые дистилляты прямой гонки являются сырьем для производства базовых авиационных бензинов: они дают большие выходы бензинов при малом коксообразовании.

Вторая группа: тяжелое дистиллятное сырье. Сюда относят тяжелые соляровые дистилляты, выкипающие при температурах от 300 до 550°C или в несколько более узких пределах, а также сырье вторичного происхождения, получаемое на установках термического крекинга и коксования (флегма термического крекинга и газойль коксования). Их средние молекулярные массы примерно в 1,5 раза больше, чем у легких видов сырья (280–330 вместо 190–220). В отличие от легкого, тяжелое дистиллятное сырье перед поступлением в реактор или в узел смешения с горячим катализатором в парообразное состояние переводят не целиком. Тяжелые соляровые дистилляты с относительной плотностью 0,880–0,920 используют в производстве автомобильных бензинов.

Третья группа: сырье широкого фракционного состава. Его можно рассматривать как смесь дистиллятов первой и второй групп, так как оно содержит керосиновые и высококипящие соляровые фракции и некоторые продукты, получающиеся в производстве масел и парафинов (экстракты, гачи, петролатумы, легкоплавкие парафины и др.). Предел выкипания дистиллятов этой группы 210–550°C.

Четвертая группа: промежуточное дистиллятное сырье. Оно представляет собой смесь тяжелых керосиновых фракций с легкими и средними соляровыми фракциями; имеет предел выкипания от 250 до 470°C. К этой группе относят смеси, перегоняющиеся в более узких пределах (300–430°C). Промежуточное сырье используют для получения автомобильных и авиационных базовых бензинов.

Керосиновые и соляровые дистилляты, вакуумные дистилляты прямой перегонки нефти — хорошее сырье для каталитического крекинга. Это относится и к легкоплавким парафинам (отходам от депарафинизации масел). Менее ценным является сырье — экстракты, получающиеся при очистке масляных дистиллятов избирательными растворителями: они содержат много труднокрекируемых ароматических углеводородов.

Для предотвращения сильного коксообразования экстракты крекируют в смеси с прямыми соляровыми дистиллятами.

Иногда как сырье для каталитического крекинга используют нефти и остаточные нефтепродукты (без предварительной очистки).

В каталитическом крекинге дистиллятов прямой гонки образуется больше бензина и меньше кокса, чем при крекинге подобных (по фракционному составу) дистиллятов с установок термического крекинга и коксования. Каталитический крекинг тяжелых вакуумных дистиллятов, мазутов и других смолистых остатков образует много кокса. Кроме того, содержащиеся в данном сырье сернистые, азотистые и металлоорганические вещества отравляют катализатор. Поэтому высокосмолистые мазуты и тем более гудроны каталитическому крекингу не подвергают.

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите виды крекинга и дайте их сравнительную характеристику.
2. Расскажите, как экспериментально отличить бензин термического крекинга от других видов бензина.
3. Охарактеризуйте особенности крекинга в установках, где используется «кипящий» слой.
4. Охарактеризуйте химизм термического крекинга, используя схемы химических реакций.
5. Охарактеризуйте химизм каталитического крекинга через характеристику протекающих процессов (без схем химических реакций).
6. Охарактеризуйте сырье, применяемое для каталитического крекинга.

3.2. ОСОБЕННОСТИ ТРЕТИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

3.2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ТРЕТИЧНОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

В разделе 3.1.1 дана краткая характеристика вариантов переработки продуктов, получаемых из нефти. Показано, что самой сложной и глубокой переработкой является нефтехимическая переработка, позволяющая получить большое разнообразие нефтепродуктов.

Нефтехимическая переработка сырья позволяет получить топлива, масла, азотные удобрения, синтетические каучуки, пластмассы, синтетические волокна, моющие средства, жирные кислоты, фенол, ацетон, спирт, эфиры и другие продукты. Она относится к третичной переработке нефти.

Третичная переработка нефти представляет собой совокупность технологических процессов преобразования нефтепродуктов, полученных при вторичной переработке.

К процессам третичной переработки нефти относят окисление углеводородов, получение синтез-газа, синтезы на основе оксида углерода и водорода, получение синтетических жидких топлив на основе процесса Фишера–Тропша. К третичной переработке относят и выделение из нефти бутана, его превращение в бутадиен-1,3 и получение из него каучука; получение из ароматизированного бензина

бензола или толуола и последующее их использование для получения других веществ.

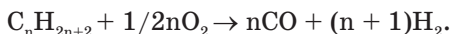
ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА, ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА

Взаимодействие углеводородов с кислородом воздуха применяется как источник тепловой энергии. Однако этот процесс в определенных условиях можно использовать для синтеза необходимых человеку веществ: спиртов, кислот, фенолов и т. д.

Перспективным в этом направлении является получение синтез-газа (смеси монооксида углерода и водорода в разных соотношениях: 1:1, 1:2 или др.). Его можно получить при сжигании метана в определенных условиях:

$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ (смесь монооксида углерода и водорода в разных соотношениях называют синтез-газом; его применяют для синтеза органических веществ); реакцию проводят при $T = 1673\text{--}1773\text{ К}$, в присутствии паров воды.

Синтез-газ получают парциальным окислением углеводородов. Химизм процесса состоит в неполном термическом окислении углеводородов при температурах выше 1300°C :



Этот способ применим к любому углеводородному сырью, но чаще сырьем для этого процесса в промышленности является самая высококипящая фракция нефти — мазут.

Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ зависит от применяемого способа получения синтез-газа.

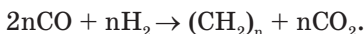
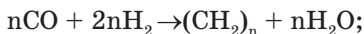
Синтез-газ получают и при взаимодействии угля с парами воды, но этот процесс не относится к нефтехимии. Окисление метана можно отнести к нефтехимическим процессам, так как метан входит в состав попутных газов.

Синтез-газ является сырьем для получения синтетических жидких топлив на основе процесса Фишера–Тропша.

Процесс Фишера–Тропша — это совокупность химических реакций, протекающих в присутствии катализатора, в результате чего монооксид углерода (СО) и водород преобразуются в различные жидкие и твердые углеводороды.

Процесс реализуется при атмосферном давлении в присутствии различных катализаторов [железо — оксид цинка, кобальт — оксид хрома (III)] при 270°C; в результате получают жидкие и даже твердые гомологи метана.

Синтез Фишера–Тропша представляет собой совокупность химических процессов восстановительной олигомеризации монооксида углерода, в результате которой образуются углерод-углеродные связи. В общем виде она является сложной комбинацией гетерогенных реакций. Ее можно представить суммарными схемами:



В схемах $(\text{CH}_2)_n$ являются углеводородами разных гомологических рядов (алкены, алканы и др.).

Продуктами реакций являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения, то есть образуется сложная смесь продуктов, характерная для реакции полимеризации. Первичными продуктами синтеза Фишера–Тропша являются *a*- и *b*-олефины, которые превращаются в алканы при последующем гидрировании. Природа применяемого катализатора, температура, соотношение СО и H₂ значительно влияет на состав образующихся веществ. Так, при использовании железных катализаторов велика доля олефинов, а в случае кобальтовых катализаторов, обладающих гидрирующей активностью, образуются в основном насыщенные углеводороды (алканы).

Практическое значение процесса Фишера–Тропша состоит в том, что на нем основано производство синтетиче-

ских углеводородов для их применения в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, почему нефтехимический вариант переработки нефти является ее третичной переработкой?
2. Поясните, что такое синтез-газ, как и зачем его получают в нефтехимическом производстве.
3. Назовите вид переработки нефти, к которому относят получение синтез-газа.
4. В чем состоит сущность процесса Фишера–Тропша, почему он имеет значение для нефтехимии?
5. Обоснуйте роль процесса Фишера–Тропша в нефтехимии.

3.2.2. ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕЦИФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ, СВЯЗАННЫХ С ТРЕТИЧНОЙ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКОЙ И КРЕКИНГОМ

В этом разделе кратко охарактеризованы следующие процессы: риформинг, гидрокрекинг, гидроочистка, экстракция, деасфальтизация, изомеризация, алкинирование, коксование.

Риформинг (гидроформинг, платформинг) [от *англ.* reform — переделывать, улучшать] — это промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов («улучшение» связано с тем, что высокооктановые бензины и арены практически не взрываются).

До 30-х годов XX века риформинг фактически представлял собой разновидность термического крекинга и проводился при 540°C и давлении 5–7 Мн/м² (50–70 кгс/см²) для получения бензина с октановым числом 70–72.

С 40-х годов XX века — каталитический процесс (научные основы разработаны Н. Д. Зелинским и его школой). В промышленном масштабе был впервые осуществлен в 1940 году в США.

Риформинг проводят в промышленной установке, имеющей нагревательную печь и не менее 3–4 реакторов, при температуре 350–520°C, давлении 1,5–4 Мн/м² (15–40 кгс/см²), в присутствии различных катализаторов (платиновых и др.). Риформинг применяются в основном в производстве высокооктанового бензина. Ему подвергаются только парафиновые фракции, кипящие в пределах 95–205°C.

Различают термический и каталитический риформинг.

В термическом риформинге фракции первичной переработки нефти подвергаются только воздействию высокой температуры. В каталитическом риформинге на сырье воздействуют и температура, и катализатор.

Гидрокрекинг — каталитический крекинг в присутствии водорода. Сочетание водорода, катализатора и соответствующего режима процесса позволяют провести крекинг низкокачественного вещества и получить нефтепродукт с хорошими потребительскими свойствами.

Гидрокрекинг состоит в получении бензиновых фракций, реактивного и дизельного топлива, смазочных масел и сжиженных газов за счет воздействия водорода на высококипящие нефтяные фракции под воздействием катализатора. Гидрокрекинг позволяет увеличить выход бензина за счет превращений веществ, образующих газойль. За счет гидрокрекинга исходные нефтяные фракции подвергаются гидроочистке.

Гидроочистка — процесс удаления серы и других нежелательных химических элементов из сырья.

Обычно установки гидроочистки совмещают с установками каталитического риформинга, так как за счет него выделяется много водорода. В результате очистки повышается качество нефтепродуктов, уменьшается скорость коррозии оборудования.

Экстракция в нефтепереработке — разделение компонентов смеси твердых или жидких веществ, образующих нефтепродукт при использовании растворителей. В применяемом растворителе хорошо растворяются те

компоненты, которые нужно извлечь. Потом проводят депарафинизацию для снижения температуры застывания масла. Получение конечного продукта заканчивается гидроочисткой. Этот метод применяют для получения дистиллята дизельного топлива и извлечения ароматических углеводородов.

Деасфальтизация — извлечение из остаточных продуктов дистилляции нефти (мазута, гудрона) растворенных и диспергированных в них высокомолекулярных смолисто-асфальтовых веществ.

Наибольшее распространение получила деасфальтизация, в которой применяют легкие органические растворители (жидкий пропан, бутан или фракция C_3). При деасфальтизации одновременно идут два процесса: коагуляция и осаждение смолисто-асфальтовых веществ и экстракция углеводородов. С ростом молекулярной массы растворителей увеличивается их растворяющая способность и уменьшается селективность. Процесс проводят в тарельчатых колонных аппаратах или в роторных экстракторах (с вращающимся на общем валу пакетом дисков), где за счет интенсивного механического радиального перемешивания улучшается массообмен между потоками сырья и растворителя.

В результате деасфальтизации из остаточных продуктов дистилляции нефти получают смолисто-асфальтовые вещества. Деасфальтизат применяют для производства битума, как сырье для каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Коксование. Для получения нефтяного кокса и газольевых фракций из тяжелых фракций перегонки нефти, остатков деасфальтизации, термического и каталитического крекинга, пиролиза бензинов используют процесс коксования. Этот вид переработки нефтепродуктов заключается в последовательном протекании реакций крекинга, дегидрирования (выделение водорода из сырья), циклизации (образование циклической структуры), ароматизации (увеличение ароматических углеводородов в нефти), поликонденсации, выделении побочных продуктов (воды, спирта)

и уплотнения для образования сплошного «коксового пирога». Летучие продукты, выделяющиеся при коксовании, подвергают ректификации, для получения целевых фракций и их стабилизации.

Изомеризация — процесс превращения одного вещества в другое, не сопровождающееся изменением молярной массы, его количественного и качественного состава.

Примером изомеризации является превращение н-бутана в изобутан. Разные изомеры за счет различного строения имеют разные свойства. Так, н-октан взрывается легче, чем его изомер 2,2,4-триметилпентан (его взрываемость условно принята равной нулю).

Изомеризация широко применяется в нефтепереработке для получения бензинов с высоким октановым числом.

Алкилирование. В основе алкилирования лежит реакция соединения алкена и алкана с получением алкана с числом атомов углерода, равным сумме атомов углерода в исходном алкене и алкане.

Так как наибольшим октановым числом обладают молекулы алканов изомерного строения, то молекулы исходного сырья тоже должны иметь изостроение, то есть содержать радикалы, имеющие боковые цепи (изопропил и др.).

В нефтепереработке большое распространение получила в качестве сырья алкилирования бутан-бутиленовая фракция (ББФ), которая получается в каталитическом крекинге.

Алкилирование направлено на получение высокооктановых компонентов автомобильного бензина из непредельных углеводородных газов. Введение в соединения алкиновых групп позволяет получить высокооктановые бензины из углеводородных газов.

Необходимо отметить, что при переработке нефти для получения конечного продукта используют весь комплекс нефтегазовых и нефтехимических технологий. Сложность и разнообразие готовых продуктов, которые можно получить из добытого сырья, определяют и разнообразие нефтеперерабатывающих процессов.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, что такое риформинг, назовите его разновидности и покажите, чем он отличается от крекинга.
2. Поясните, для чего в нефтепереработке применяют изомеризацию, алкилирование и экстракцию.
3. Что такое деасфальтизация и какова ее роль в нефтепереработке?
4. Какова роль коксообразования в нефтепереработке?
5. Назовите и кратко охарактеризуйте методы переработки нефти, способствующие повышению октанового числа бензина.

3.2.3. ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ТРЕТИЧНОЙ И ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ

В результате каталитического крекинга на установках получают до 15% газа (по массе), содержащего водород, аммиак и легкие углеводороды, 30–55 масс.% высокооктанового компонента автомобильного бензина (27–50 масс.% авиационного бензина), 2–9 масс.% кокса и легкий и тяжелый газойли. Газ после очистки и газофракционирования используют для технологических или бытовых нужд. Компоненты автомобильного (авиационного) бензина после стабилизации компаундируют (управляемо смешивают) с другими компонентами и используют как товарные топлива.

Легкий газойль используют как компонент дизельного топлива (при необходимости — после гидроочистки) или, вместе с тяжелым газойлем, как сырье для получения сажи или приготовления сортовых мазутов. Количество и качество продуктов каталитического крекинга зависит от характеристики перерабатываемого сырья, катализаторов и от режима процесса.

На установках каталитического крекинга получают жирный газ, нестабильный бензин, легкий и тяжелый каталитические газойли. Иногда предусмотрен отбор лигроина.

Жирный газ, получаемый на установках каталитического крекинга, содержит много углеводородов изостроения, особенно изобутана, что повышает его ценность как сырья для дальнейшей переработки.

Бензин и жирный газ каталитического крекинга поступают на абсорбционно-газофракционирующую установку для удаления из них растворенных легких газов.

Работа газофракционирующей установки связана с работой установки каталитического крекинга. Взаимосвязь этих установок состоит в том, что на первую поступают легкие продукты с установки каталитического крекинга в их технологической взаимозависимости.

Увеличение количества газа, образующегося при крекинге, делает необходимым введение в работу дополнительного компрессора на абсорбционно-газофракционирующей установке для исключения увеличения давления на установке каталитического крекинга. С увеличением температуры конца кипения нестабильного бензина нужно изменять режим бутановой колонны, чтобы не снизить глубину отбора бутан-бутиленовой фракции.

Сухой газ, получаемый после выделения бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракции, используют как энергетическое топливо.

При каталитическом крекинге вырабатывают высокооктановый автомобильный бензин или сырье для получения базового авиационного бензина каталитической очисткой.

Сырьем в производстве базового авиационного бензина являются керосиновые и легкие соляровые дистилляты первичной перегонки нефти (или их смеси, выкипающие в пределах 240–360°C). Сначала получают мотобензин с концом кипения 220–245°C.

Стабилизированный мотобензин поступает на каталитическую очистку (вторая ступень каталитического крекинга), где получают базовый авиационный бензин. В нем после каталитической очистки содержится меньше олефинов и больше аренов (по сравнению с автомобильным бензином), что повышает стабильность и октановое число авиационного бензина. Базовые авиационные бензины в

зависимости от свойств сырья и условий процесса обладают октановыми числами от 82 до 85, а при добавлении этиловой жидкости (3–4 мл на 1 кг бензина) — от 92 до 96.

Автомобильный бензин получают и из дистиллятов, являющихся продуктами вакуумной перегонки нефти (выкипающих при 300–550°C или в более узких пределах). Получаемые на установках каталитического крекинга автомобильные бензины имеют октановые числа по моторному методу 78–82 (без добавки этиловой жидкости), а по

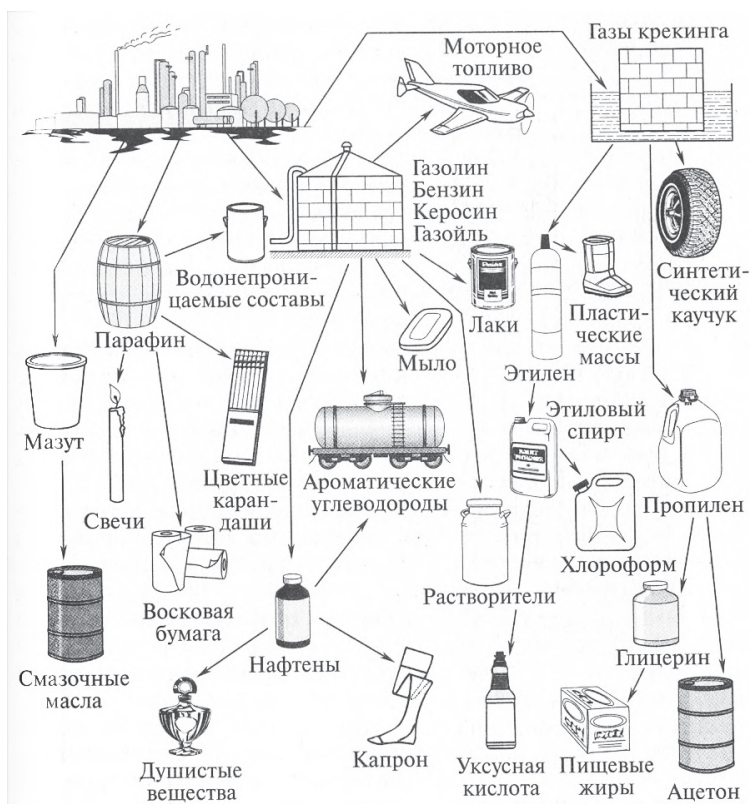


Рис. 3.4

Важнейшие продукты, получаемые из нефти

исследовательскому методу 88–94 без этиловой жидкости и 95–99 с добавлением 0,8 мл тетраэтилсвинца на 1 л.

Нестабильный бензин каталитического крекинга подвергают физической стабилизации с целью удаления растворенных в нем легких углеводородов, имеющих высокое давление насыщенных паров.

Из стабильных бензинов каталитического крекинга получают авиационные бензины либо применяют как высокооктановые компоненты автомобильных бензинов разных марок. Компоненты автомобильного бензина каталитического крекинга в нормальных условиях хранения химически достаточно стабильны.

На рисунке 3.4 приведены наиболее важные нефтепродукты.

Задание: внимательно изучите рисунок 3.4 и выпишите в три колонки продукты первичной, вторичной переработки и обоснуйте свой выбор.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, в чем состоит третичная переработка нефти; к какому типу переработки нефти относится получение из нее ацетилен. Обоснуйте свое мнение.
2. Опираясь на рисунок 3.4, назовите три продукта, которые получают в рамках третичной переработки нефти.
3. Назовите по одному виду нефтепродукта, получаемого известными вам видами переработки нефти.

Раздел четвертый
СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОПЛИВ
НА ОСНОВЕ НЕФТЕПРОДУК-
ТОВ. МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ

4.1. СОСТАВ И СВОЙСТВА ТОПЛИВ

4.1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Классифицировать товарные нефтепродукты можно по различным признакам: фазовому составу, способу получения и др. Наибольшее распространение получила классификация нефтепродуктов по их назначению, то есть по характеру их применения в разных отраслях хозяйственной деятельности.

По этому признаку выделяют следующие группы нефтепродуктов:

- моторные топлива;
- энергетические топлива;
- нефтяные масла;
- углеродные и вяжущие материалы;
- нефтехимическое сырье;
- нефтепродукты специального назначения.

Моторные топлива (в зависимости от особенностей работы двигателя) подразделяют на:

- авиационные и автомобильные бензины;
- реактивные топлива;
- дизельные топлива.

Моторные топлива, применяемые в двигателях внутреннего сгорания, составляют около 60% объема всех нефтепродуктов. Моторное топливо — это светлые нефтепродукты, применяемые для сжигания в двигателях. В зависимости от типа двигателя используется топливо карбюраторное (бензин различных марок и сортов), дизельное или реактивное.

Энергетические топлива подразделяют на газотурбинные и котельные.

Для эксплуатации тепловых установок (транспортных и стационарных) и промышленных печей используют котельное топливо, к которому относят мазут различных марок, сланцевое масло, топливо печное бытовое. Все нефтяное топливо, кроме котельного, подвергают очистке.

Нефтяные масла являются второй по объему производства ассортиментной группой нефтепродуктов. Нефтяные масла подразделяют на смазочные и несмазочные.

Среди смазочных масел выделяют подгруппы:

- моторные — масла, применяемые в поршневых и реактивных двигателях;
- трансмиссионные и осевые — масла, которые используют для смазки автомобильных и тракторных гипoidных трансмиссий (зубчатых передач различных типов) и шеек осей железнодорожных вагонов и тепловозов;
- индустриальные — масла, предназначенные для смазки станков, машин и механизмов разного промышленного оборудования, работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой. По величине вязкости их подразделяют на:
- легкие масла (швейное, сепараторное, вазелиновое, приборное, веретенное и др.);
- средние масла (для средних режимов скоростей и нагрузок);
- тяжелые масла (для смазки кранов, буровых установок, оборудования мартеновских печей, прокатных станов и др.);
- энергетические (турбинные, компрессорные и цилиндровые) применяют для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха.

Несмазочные (специальные) масла предназначены для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических

устройствах, в трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях, в качестве электроизолирующей среды (трансформаторное, конденсаторное, гидравлическое, вакуумное), а также как вазелиновое, медицинское, парфюмерное, смазочно-охлаждающие жидкости и др.

Углеродные и вяжущие материалы составляют третью группу товарных нефтепродуктов по объему производства. К ним относят нефтяные коксы для изготовления электродов и специальной аппаратуры, битумы, применяемые в дорожном строительстве и при проведении гидро-, электроизоляционных работ, нефтяные пеки для изготовления электродов. Эти нефтепродукты получают вакуумной перегонкой и окислением остатков перегонки нефти. Находят применение в строительно-дорожных работах, в качестве кровельно-изоляционных материалов и для специальных целей.

Нефтехимическое сырье (твердые углеводороды, арены — бензол, толуол, ксилолы; сырье для пиролиза — нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы; парафины и церезины и др.). Вырабатывают как жидкие (получают карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов удалением парафина из нефтяных фракций), так и твердые алканы (образуются при депарафинизации масел). Жидкие парафины применяют как сырье для получения белково-витаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

Нефтепродукты специального назначения включают в себя:

- термогазойль (сырье для производства технического углерода);
- консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные);
- осветительный керосин;
- присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы;
- элементную серу;
- молекулярный водород и др.



Рис. 4.1
Классификация нефтепродуктов по назначению

Общая схема классификации нефтепродуктов по их назначению приведена на рисунке 4.1.

В Российской Федерации систему классификации нефтепродуктов и смазочных материалов определяет ГОСТ 28576-90 (ИСО 8681-86). Согласно этой классификации выделяют следующие классы нефтепродуктов и смазочных материалов:

F — топливо;

S — растворители и сырье для химической промышленности;

W — парафины;

L — смазочные материалы, промышленные масла и родственные продукты;

B — битумы.

Примеры полного обозначения нефтепродуктов по данной классификации:

1) ИСО-L-G-68,

где L — класс (смазочные материалы); G — категория (группа смазочных материалов для направляющих скольжения); 68 — число (класс вязкости по ИСО).

2) ИСО-L-HL-32,

где L — класс (смазочные материалы); HL — категория (где H — группа смазочных материалов для гидравлических систем); 32 — число (класс вязкости по ИСО).

3) ИСО-F-DST-2,

где F — класс (топлива); DST — категория (где D — группа дистиллятных топлив); 2 — число (класс обозначения).

4) ИСО-F-RMB-32,

где F — класс (топлива); RMB — категория (где R — остаточное жидкое топливо); 10 — число (максимальная вязкость при 100°C, мм²/с).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите категории нефтепродуктов, обозначаемых символами «L», «B», «W».
2. Что такое топливо, какие нефтепродукты к нему относятся?

3. Что такое нефтепродукты специального назначения и что они в себя включают?
4. Назовите четыре группы нефтепродуктов в их классификации, основанной на характере их применения.
5. Поясните, что означает запись ИСО–L–HL–32.

4.1.2. СОСТАВ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА. БЕНЗИНЫ, ЛИГРОИН

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ТОПЛИВАХ И ИХ КЛАССИФИКАЦИИ

Большая часть продуктов, получающихся при нефтепереработке, применяются как топливо.

Вещества или их совокупность, имеющие нефтяное происхождение, любое агрегатное состояние (газ, жидкость, твердое вещество), способные при сгорании выделять большое количество теплоты и образовывать высокотемпературные конечные продукты, называют нефтяными топливами.

К нефтяным топливам для тепловых двигателей и силовых установок предъявляют следующие требования:

- высокие энергетические характеристики;
- оптимальная скорость горения и высокая полнота сгорания;
- минимальная коррозионная активность по отношению к деталям силовой установки, средствам транспортирования, хранения и заправки;
- стабильность в условиях применения и хранения;
- хорошая прокачиваемость в системах топливопитания двигателей и топочных устройств, топливопроводах средств транспортирования и хранения;
- высокая экологичность (минимальное негативное воздействие на природную среду).

Нефтяные топлива по назначению подразделяют на:

- топлива для поршневых двигателей с принудительным воспламенением, среди которых выделяют автомобильные и авиационные бензины;

- топлива для поршневых двигателей с воспламенением от сжатия (дизельное топливо), среди которых выделяют топлива для быстроходных дизелей и топлива для средне- и малооборотных дизелей;
- топлива для реактивных двигателей, включающие реактивные топлива для дозвуковой авиации и реактивные топлива для сверхзвуковой авиации;
- топлива для газотурбинных двигателей, которые подразделяют на топлива для транспортных газотурбинных двигателей и топлива для стационарных газотурбинных установок;
- топлива для котельных установок, включающие топлива для транспортных котельных установок и топлива для стационарных котельных установок.

Общая классификация нефтяных топлив [класс F по ГОСТ 28576-90 (ИСО 8681-86)] устанавливается ГОСТом 28577.0-90(ИСО 8216/0-86).

В этот стандарт включено пять нефтепродуктов, которые обозначаются символом, состоящим из групп букв (например, ИСО-F-D S T 2).

В обозначение входят: аббревиатура ИСО; буква, обозначающая класс (F — для топлив), которую отделяют дефисом от аббревиатуры и последующих букв; буквы (от одной до четырех), обозначающие категорию топлива; цифра, указывающая на основное свойство топлива.

G — газообразные топлива; газообразные топлива нефтяного происхождения, состоящие в основном из метана и (или) этана.

L — сжиженные газообразные топлива; газообразные топлива нефтяного происхождения, состоящие в основном из пропана и пропена и (или) бутена и бутана.

D — дистиллятные топлива; топлива нефтяного происхождения (бензины, керосины, газойли и дизельные топлива), за исключением сжиженных нефтяных газов и топлив; тяжелые дистилляты, которые могут содержать небольшое количество остатков.

R — остаточные топлива; нефтяные топлива, содержащие остаточные фракции процесса перегонки.

С — нефтяные коксы; твердые топлива нефтяного происхождения, состоящие в основном из углерода и полученные в процессе гидрокрекинга.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕНЗИНОВ

Бензины — это прозрачные маловязкие жидкости со специфическим запахом, легко испаряющиеся, не растворимые в воде, а в соответствующих условиях сгорающие без остатка.

Различают автомобильные и авиационные бензины. Их элементный и химический составы близки, но к авиационным бензинам предъявляют более высокие требования из-за разных условий эксплуатации.

ХАРАКТЕРИСТИКА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Автомобильные бензины являются смесью углеводородов разного строения, преимущественно C_4-C_{12} , с температурой кипения $30-205^\circ C$ и плотностью $0,70-0,78 \text{ г/см}^3$. Их получают смешиванием прямогонного бензина и продуктов вторичной переработки фракций прямой перегонки (например, каталитического крекинга керосино-газойлевых и тяжелых дистиллятных фракций, каталитического риформинга бензиновых фракций коксования, алкилирования и т. д.).

Выпускают бензины летние, зимние, этилированные и неэтилированные.

Базовой эксплуатационной характеристикой и основным ценообразующим параметром автомобильного бензина является его детонационная стойкость, выраженная октановым числом.

Число (от 0 до 100), показывающее устойчивость бензина к детонации (взрыванию), называется октановым.

Нормальный гептан (н-гептан) очень легко взрывается, и его октановое число (О. ч.) принято равным нулю (0).

Изооктан (2,2,4-триметилпентан) практически не взрывается и его О. ч. принято за 100. Октановое число бензина,

равное 95, означает, что этот бензин взрывается так же, как смесь, состоящая из 95% изооктана и 5% н-гептана.

Нормальная работа двигателя внутреннего сгорания обеспечивается тогда, когда происходит «спокойное», а не взрывное сгорание. Сильная детонация приводит к перегреву двигателя, прогоранию колец, поршней и клапанов, разрушению подшипников и т. д. Чем выше детонационная стойкость, тем эффективнее и экономичнее работает двигатель автомобиля.

Детонационное горение определяется химическим составом топлива, то есть его склонностью к образованию пероксидов. Наиболее детонационно стойкими являются ароматические углеводороды, причем с увеличением длины боковых алкильных цепей в них снижается детонационная стойкость.

К ароматическим углеводородам по детонационной стойкости приближаются изоалканы, причем чем они разветвленнее, тем выше эта стойкость.

Нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение, и для них, как и для ароматических углеводородов, увеличение алкильных цепей уменьшает детонационную стойкость, а разветвление этих цепей — увеличивает. Олефины по детонационной стойкости близки к нафтенам. Уменьшение длины цепи увеличивает их стойкость.

Для повышения значения О. ч. бензина в него добавляют антидетонаторы. Наиболее часто в этих целях используют тетраэтилсвинец $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$.

Рассмотрим стандартные методы определения детонационной стойкости автомобильного бензина.

1. Исследовательский метод определения октанового числа (ГОСТ 8226-82) состоит в том, что детонационную стойкость испытуемого бензина сравнивают с детонационной стойкостью эталонной смеси подбором соотношения в ней изооктана с гептаном. Сравнительное испытание проводят на стандартной одноцилиндровой установке УИТ-65, позволяющей изменять степень сжатия, а начало детонации фиксировать электронным датчиком. Испытание

проводят с частотой вращения вала двигателя 600 ± 6 об./мин с постоянным углом опережения зажигания 13° , при температуре воздуха, поступающего в карбюратор, $52 \pm 1^\circ\text{C}$. Получаемое исследовательским методом октановое число ($O. ч._и$) соответствует относительно мягким условиям работы двигателя (городская езда автомобилей с небольшими нагрузками).

2. Определение октанового числа моторным методом (ГОСТ 511-82) проводят на установке УИТ-65, сравнивая детонационную стойкость бензина с таковой для эталонной смеси, состав которой подбирают в ходе испытания; по содержанию в ней изооктана находят искомое октановое число. Но условия испытаний в этом случае жестче: частота вращения вала 900 ± 9 об./мин, угол опережения зажигания от 26 до 15° , температура воздуха на входе в карбюратор $50 \pm 5^\circ\text{C}$, а температура воздуха смеси на входе в цилиндр $149 \pm 1^\circ\text{C}$.

Полученное этим методом значение октанового числа ($O. ч._м$) соответствует работе двигателей с повышенной нагрузкой (загородная езда нагруженных автомобилей) и всегда меньше, чем $O. ч._и$.

Разность между $O. ч._и$ и $O. ч._м$ называют чувствительностью бензина. В зависимости от химического состава бензинов она колеблется в пределах от 1–2 до 8–12.

Методы детонационных испытаний для полноразмерных серийных двигателей в стендовых и дорожных условиях по ГОСТу 10373-75 значительно сложнее исследовательского и моторного методов; они требуют больших трудозатрат и расхода эталонных смесей, поэтому они предназначены для квалификационной оценки серийных двигателей или для определенных исследований параметров их работы.

По результатам этих испытаний строят серию графиков зависимости величины октанового числа от важнейших параметров двигателя: угла опережения зажигания, частоты вращения вала, мощности двигателя и др.

Для прямогонных бензинов установлена эмпирическая зависимость, выраженная формулой:

$$O. ч._м = 250,9 - 281\rho_{420}, \quad (4.1)$$

где ρ_{420} — относительная плотность бензина.

Для прямогонных бензинов с концом кипения до $200^{\circ}C$ эту зависимость отражает формула:

$$O. ч._м = 100A + 70H + 50ИП - 12НП, \quad (4.2)$$

где А, Н, ИП и НП — массовые доли ароматических, нафтенных, изопарафиновых и н-парафиновых углеводородов в бензине.

Разработаны расчетные способы определения $O. ч.$, основанные на результатах хроматографического анализа бензина.

Достоинство расчетных методов определения $O. ч.$ состоит в том, что они не требуют для анализа больших количеств бензина, что важно для проведения лабораторных исследовательских работ.

Их недостаток — большая погрешность, иногда достигающая до 10% и более.

Высокую детонационную стойкость товарных автобензинов можно достичь, применяя:

- высокооктановые вторичные продукты переработки нефти (как базовые бензины) или увеличивая их долю в товарных бензинах;
- высокооктановые компоненты (арены и изопарафиновые углеводороды), внося их в товарные бензины;
- антидетонационные присадки.

В настоящее время применяют все названные направления увеличения детонационной стойкости бензинов, среди которых самым эффективным и экономически выгодным является применение антидетонаторов.

Важнейшими детонационными характеристиками автомобильных бензинов (кроме детонационной стойкости) являются фракционный состав, давление насыщенных паров, плотность, содержание серы, водорастворимых кислот и щелочей, фактических смол, соединений свинца, железа и марганца.

До 2003 года вырабатывались марки бензина А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95. Для А-72 и А-78 цифры указывают октановые числа, определяемые по моторному методу, для остальных — по исследовательскому. Вырабатывались также марки бензинов А-80, А-92 и А-96 с октановыми числами по исследовательскому методу. Эти бензины в основном предназначались для поставки на экспорт.

В настоящее время вырабатываются автобензины марок: Нормаль-80, Регуляр-91, Регуляр-92, Премиум-95 и Супер-98, которые обеспечивают надежную эксплуатацию автомобилей с нормами Евро-2 по токсичности отработавших газов.

Ставится задача получения автобензинов, соответствующих требованиям Евро-3 и Евро-4. Для этого в российской нефтепереработке планируются и осуществляются многозатратные научно-технологические мероприятия. К ним относят разработку и строительство установок, обеспечивающих процессы:

- изомеризации, каталитического риформинга, алкилирования и других методов облагораживания;
- увеличения доли бензина каталитического крекинга в товарных автобензинах;
- разработки и внедрения новых эффективных, экологически безопасных антидетонаторов, оксигенатов и др.

ХАРАКТЕРИСТИКА АВИАЦИОННЫХ БЕНЗИНОВ

Авиационные бензины применяют в поршневых авиационных двигателях малых винтовых самолетов и вертолетов. В отличие от автомобильных, в авиационных двигателях используют (в большинстве случаев) принудительный впрыск топлива во впускную систему. Это определяет ряд особенностей авиационных бензинов по сравнению с автомобильными.

К авиационным бензинам предъявляются более жесткие требования, чем к автомобильным бензинам, например:

- в их состав должны входить компоненты ограниченного числа технологических процессов: прямой перегонки нефти, каталитического риформинга, алкилирования, ароматизации, реже — продукты изомеризации;
- продукты вторичных процессов, содержащие олефиновые углеводороды, для получения авиационных бензинов не рекомендуются.

Основными показателями качества авиационного бензина являются:

- достаточная детонационная стойкость на богатой и бедной топливно-воздушной смеси;
- оптимальный фракционный состав;
- низкая температура кристаллизации;
- малое содержание смолистых веществ, кислот и сернистых соединений;
- большая теплота сгорания;
- высокая стабильность при хранении.

Для авиационных двигателей требуется топливо с такими же и более высокими антидетонационными характеристиками, как у чистого изооктана. Поэтому оценивать антидетонационные свойства авиационных бензинов только на бедной смеси (по октановому числу) недостаточно, так как на форсированных режимах (взлет) авиадвигатели работают на богатых смесях.

Оценка антидетонационных свойств авиационных бензинов на богатых смесях проводится не только по октановому числу, но и по показателю сортности.

Число (в процентах), показывающее, какую мощность может развивать двигатель на испытуемом бензине по сравнению с изооктаном (его сортность — 100), называется сортностью бензина. Так, бензин Б 91/115 соответствует топливу с октановым числом 91 и сортностью 115, то есть на бензине с такой сортностью двигатель развивает мощность на 15% больше, чем на изооктане.

В промышленности выпускают следующие марки авиационных бензинов:

- Б-91/115, Б-95/130 (ГОСТ 1012-72);
- Б-100/130 (ТУ 38.401–58–197-97);

- Б-92 (ТУ 38.401–58–47-92);
- Б-70 (ТУ 38.101913-82).

Марки этих бензинов не имеют сортов по сезонам (температура среды в полете мало меняется в течение года). В них добавляют большее количество тетраэтилсвинца (от 2,5 до 3,3 г/кг). Для этих бензинов ужесточены нормы по кислотности, содержанию смол и серы.

Чтобы обеспечить требования ГОСТ и ТУ по детонационной стойкости, теплоте сгорания, содержанию ароматических углеводородов, к базовым авиационным бензинам добавляют алкилбензин, изомеризат, толуол (не более 20% по объему) и пиробензол (не более 10% по объему). В качестве антиокислителя применяется п-оксидифениламин, добавляемый в количестве 0,004–0,005% (масс.). Это обусловлено тем, что наличие в авиабензине большого количества аренов повышает его сортность на богатой смеси. Но это приводит к повышению температур начала кристаллизации и увеличению образования паровых пробок в цилиндрах двигателей.

Авиационные бензины окрашивают в яркие цвета: оранжевый, зеленый и желтый, которые сигнализируют о наличии в топливе ядовитой этиловой жидкости. Объем производства авиационных бензинов составляет примерно 2% от общего объема всех бензинов.

Для приведения топлив, выпускаемых в РФ, к требованиям экологических стандартов Евро-2, 3, 4, 5 5 сентября 2008 года в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 27.02 2008 года № 118 вступил в силу Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

Авиационный бензин с октановым числом не менее 99,5 и сортностью не менее 130 может содержать краситель голубого цвета.

Авиационные бензины должны быть стабильными к окислению и не должны содержать поверхностно-активные веществ и других химических соединений в количествах, ухудшающих их свойства.

Требования по ГОСТ 1012-72

Показатель	Норма по маркам	
	Б-95/130	Б-91/115
Содержание тетраэтилсвинца, г/кг, не более	3,1	2,5
Октановое число (моторный метод), не менее	95	91
Сортность на богатой смеси, не менее	130	115
Фракционный состав:		
температура НК, °С, не ниже	40	40
10% отгоняется при температуре, °С, не выше	82	82
50% отгоняется при температуре, °С, не выше	105	105
90% отгоняется при температуре, °С, не выше	145	145
97,5% отгоняется при температуре, °С, не выше	180	180
Давление насыщенных паров, Па (мм рт. ст.):		
не менее	33325 (250)	29326 (220)
не более	45422 (340)	47988 (360)
Удельная теплота сгорания, кДж/кг (ккал/кг), не менее	42497 (10250)	
Содержание серы, % масс., не более	0,03	0,03
Содержание ароматических углеводородов, % масс., не более	35	35
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-60

Эти бензины могут содержать тетраэтилсвинец, их можно применять только в летательных аппаратах; для других целей их использование недопустимо.

Требования к характеристикам авиационных бензинов:

- октановое число (бедная смесь) — не менее 91;
- сортность (богатая смесь) — не менее 115;
- температура начала кристаллизации — не выше -60°C ;
- содержание механических примесей и воды — полное отсутствие;
- давление насыщенных паров — 29,3–49 кПа;
- массовая доля общей серы — не более 0,05%;
- цвет — зеленый.

Фракционный состав:

- 10% отгоняется при температуре не выше 82°C ;
- 50% отгоняется при температуре не выше 105°C ;
- 90% отгоняется при температуре не выше 170°C ;
- остаток от разгонки — не более 1,5%;
- потери от разгонки — не более 1,5%.

Содержание фактических смол — не более 3 мг/100 см³.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЛИГРОИНА

Лигроин (нафта) является смесью жидких углеводородов, которую получают при прямой перегонке нефти или крекинге нефтепродуктов (выход 15–18% от массы сырья). Кипит в диапазоне от 120°C до 240°C . Прозрачная желтоватая жидкость. Ранее вырабатывался как моторное топливо для тракторов.

В связи с переводом тракторного парка на дизельные двигатели лигроин как моторное топливо утратил свое значение.

Первое упоминание относится к I в. н. э. Слово «нафта» приписывается Плинию Старшему. Его употребляли алхимики для обозначения различных жидкостей с низкой температурой кипения.

Лигроин подразделяют на:

- naphtha — продукт, не содержащий олефинов;
- light virgin naphtha — легкая прямогонная нефть;
- heavy naphtha — тяжелая нефть;
- full range naphtha — неочищенная нефть;
- naphtha open specification — продукт с недостаточно определенными характеристиками качества.

Разновидности лигроина отличаются друг от друга:

- плотностью;
- содержанием н-алканов, изоалканов-парафинов, олефинов, нафтенов, аренов;
- давлением насыщенных паров по Рейду;
- содержанием серы;
- количеством кислородсодержащих добавок и ртути, которые могут оказывать воздействие на химические установки.

Лигроин тяжелее бензинов, но легче керосинов.

Свойства лигроина:

- молекулярная масса колеблется в диапазоне от 100 до 215 г моль;
- плотность изменяется в диапазоне от 750 до 850 кг/м³;
- температура кипения в диапазоне от 120 до 240°C;
- давление пара < 5 мм рт. ст. (< 5 торр);
- содержание серы не более 0,02% (для газоконденсатного лигроина);
- кинематическая вязкость 1,1 мм²/с;
- температура помутнения не выше -60°C;
- лигроин нерастворим в воде.

Основное применение лигроина — в качестве сырья для нефтехимической промышленности, при производстве олефинов в паровых крекинг-установках. Его применяют для производства бензина и в качестве добавок, как сырье для производства высокооктановых добавок.

Лигроин используют как дизельное топливо и как растворитель в лакокрасочной промышленности. Его можно применять в качестве бензина для особых ламп, для карбюрации воздуха, для удаления жирных пятен. Экстрагент лигроина на основе газовых конденсатов можно

использовать как наполнитель жидкостных приборов (манометров и др.).

Задания для самостоятельной работы

1. Назовите виды бензинов по характеру их применения и их отличия друг от друга.
2. Поясните, что такое детонационная стойкость бензина, каким параметром она характеризуется.
3. Охарактеризуйте способы определения октанового числа.
4. Поясните, что означает О. ч. = 72.
5. Дайте сравнительную характеристику автомобильных бензинов и лигроинов.
6. Назовите и обоснуйте области применения лигроина.

4.1.3. СОСТАВ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЕРОСИНОВ, ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА И ГАЗОЙЛЯ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРОСИНОВ

Керосины являются жидкими смесями углеводородов (от C_{12} до C_{15}), которые выкипают в интервале температур от 150 до 250°C.

Это прозрачные, слегка маслянистые на ощупь, со специфическим запахом жидкости; горючи.

Керосины получают или прямой перегонкой, или ректификацией нефти; при необходимости используют гидроочистку.

В зависимости от химического состава и способа переработки нефти, из которой получены керосины, в их составе содержатся:

- предельные алканы (C_nH_{2n+2}) — от 20 до 60% (по массе);
- нафтены (C_nH_{2n}) — от 20 до 50% (по массе);
- бициклические арены — от 5 до 25% (по массе);
- непредельные углеводороды — до 2%;
- примеси сернистых, азотистых или кислородных соединений.

Необходимо отметить, что керосины состоят из парафинов и нафтенов. Доля аренов относительно мала, но она влияет на эксплуатационные качества керосинов. Арены, входящие в состав авиационных керосинов (алкилбензолы, нафталин и его гомологи), плохо горят. Теплота их сгорания на 11–12% ниже, чем у остальных углеводородов. Они способствуют образованию нагара на деталях двигателей, кристаллизуются при низких температурах и забивают топливные фильтры. Поэтому присутствие в данных топливах этого класса углеводородов нежелательно.

Важнейшие свойства керосинов:

- плотность — 0,78–0,85 г/см³ (при 20°C);
- вязкость — 1,2–4,5 мм²/с (при 20°C);
- температура вспышки — 28–72°C;
- теплота сгорания — до 43 МДж/кг.

Теплота сгорания является важнейшим свойством для авиационных керосинов. Она зависит от состава керосина и определяется содержанием водорода: чем больше его в топливе, тем выше теплота сгорания. В этом аспекте углеводородный состав прямогонных керосиновых фракций, из которых вырабатываются авиационные керосины, оказывается наиболее благоприятным, так как они содержат алканы и циклоалканы (до 80%), более насыщенные водородом, чем арены или другие органические вещества.

Показатель теплоты сгорания топлива имеет большое значение для реактивных двигателей. Чем он выше, тем больше дальность полета самолета на одной заправке.

Но теплоту сгорания следует рассматривать исходя из двух условий:

- самолет имеет ограниченный объем топливных баков;
- для самолета ограничена масса топлива, которым он может быть заправлен, хотя объем баков имеет запас.

В первом случае для дальности полета лучшим является топливо с высокими значениями плотности и объемной теплоты сгорания, которыми обладают фракции циклоалкановой основы. Во втором случае лучшим будет топливо с меньшей плотностью, но с большей весовой теплотой сгорания.

Свойствами, регламентирующими возможность применения керосина в определенных условиях эксплуатации, являются температура начала кристаллизации и вязкость. Необходимость учета этих свойств объясняется эксплуатацией самолетов на больших высотах при температуре воздуха -60°C и ниже. В этих условиях возникает опасность остановки двигателя из-за забивания топливных фильтров и топливопроводов кристаллами линейных алканов и воды. Вязкость обеспечивает смазывающие и распыливающие свойства топлива.

Йодное число контролируют в целях предотвращения смешения авиационных керосинов с химически нестабильными фракциями продуктов термического или каталитического крекинга.

Содержание смол, общей серы и кислотность относятся к числу эксплуатационных свойств топлива. Они характеризуют осмоленность и коррозионную активность топлива в момент их определения.

Различают следующие виды керосинов:

- топливо самолетное (ТС);
- реактивное топливо (РТ);
- керосин технический (КТ);
- керосин осветительный (КО).

ОСОБЕННОСТИ КЕРОСИНОВ РАЗНЫХ ВИДОВ

Авиационные керосины являются смесями парафиновых (20–60%), нафтеновых (20–60%), аренов (18,5–22,0%) и непредельных углеводородов (0,3–1,0%), применяемых как топливо для самолетов и вертолетов с газотурбинными двигателями. Авиакеросины получают при прямой перегонке нефти (с последующей гидроочисткой или гидрированием).

В качестве авиакеросинов используют дистилляты, содержащие лигроиновые, керосиновые или газойлевые фракции; ограниченно — смеси широкого фракционного состава (пределы выкипания $60\text{--}230^{\circ}\text{C}$), включающие бензиновые дистилляты.

В России сейчас известны следующие виды авиационных керосинов:

- ТС-1;
- Т-6;
- Т-8В;
- РТ;
- Т-1;
- Т-2.

В настоящее время массовыми топливами являются топлива ТС-1 (высшего и первого сортов) и топливо РТ (высшего сорта).

Реактивные топлива вырабатывают для самолетов дозвуковой авиации по ГОСТ 10227-86 и для сверхзвуковой авиации по ГОСТ 12308-89. Для дозвуковой авиации предусмотрено пять марок топлива (ТС-1, Т-1, Т-1С, Т-2 и РТ), для сверхзвуковой — две (Т-6 и Т-8В).

Топливо ТС-1. Получают прямой перегонкой сернистых нефтей (целевая фракция от 150 до 250°C). В случае высокого содержания общей серы и меркаптанов проводят гидроочистку или демеркаптанизацию, после чего используют в смеси с прямогонной фракцией. Содержание гидроочищенного компонента ограничивают концентрацией 70% (масс.) для предотвращения снижения противозносных свойств топлива. Наиболее распространенный вид авиакеросина для дозвуковой авиации. Применяют в военной и гражданской технике.

Топливо Т-1. Продукт перегонки малосернистых нефтей нафтенного основания с пределами выкипания от 130 до 280°C. Содержит большое количество нафтенных кислот, из-за чего имеет высокую кислотность, поэтому после выделения фракции из нефти ее подвергают защелачиванию с последующей водной промывкой. Гетероатомные нафтенные соединения, содержащиеся в топливе, обеспечивают хорошие противозносные свойства и химическую стабильность; это топливо имеет очень низкую термоокислительную стабильность. Использование этого топлива в двигателях НК-8 (ТУ-154 (А, Б, Б-1, Б-2) и Ил-62) приводит к появлению смолистых отложений, что сокращает срок

службы двигателей в два раза. В настоящее время данное топливо выпускают очень ограниченно и только первого сорта. Сырьем для производства топлива Т-1 являются дефицитные сорта нефти с очень низким содержанием серы (нефти Северного Кавказа и др.).

Топливо Т-2. Является продуктом перегонки нефти широкого фракционного состава от 60 до 280°C. Содержит до 40% бензиновых фракций, что приводит к высокому давлению насыщенных паров, низкой вязкости и плотности. Повышенное давление насыщенных паров обуславливает вероятность образования паровых пробок в топливной системе самолета, что ограничивает высоту его полета. Топливо не производится и является резервным по отношению к ТС-1 и РТ.

Топливо РТ. Получают гидроочисткой прямогонных керосиновых фракций с пределами выкипания от 135 до 280°C. За счет гидроочистки уменьшается содержание серы, но это приводит к ухудшению противоизносных свойств и химической стабильности. Для предотвращения этого в топливо вводят противоизносные и антиокислительные присадки. Топливо РТ полностью соответствует международным нормам, превосходя их по отдельным показателям. Оно имеет хорошие противоизносные свойства, высокую химическую и термоокислительную стабильность, низкое содержание серы и почти полное отсутствие меркаптанов. Топливо можно хранить до 10 лет; оно полностью обеспечивает ресурс работы двигателя.

Топливо Т-6. Получают при глубоком гидрировании прямогонных фракций с пределом выкипания от 195 до 315°C, выделенных из соответствующих нафтенowych нефтей. Применяют в сверхзвуковой авиации в Военно-воздушных силах Российской Федерации.

Топливо Т-8В. Является гидроочищенной фракцией с пределами выкипания от 165 до 280°C. Если сырьем являются нафтеновые малосернистые нефти, то в этом случае можно использовать прямогонную фракцию без гидроочистки. Находит применение в сверхзвуковой авиации в ВВС РФ.

Технический керосин используют как сырье для пи-ролитического получения этилена, пропилена и арома-тических углеводородов, в качестве топлива при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, как растворитель при промывке механизмов и деталей. В России нормы на тех-нический керосин задаются ГОСТ 18499-73 «Керосин для технических целей».

Наиболее важные показатели:

- пределы выкипания — от 110 до 300°C;
- температура вспышки — от 28 до 38°C;
- плотность — 820–825 кг/м³;
- содержание серы — не более 0,12% (масс.).

Марки технических керосинов: КТ-1; КТ-2 (КТ — ке-росин технический).

Керосин осветительный (К.О.). Керосин, применяемый главным образом в осветительных и калильных лампах, называют осветительным.

Этот вид керосина используют не только в целях осве-щения. Он применяется и как топливо в аппаратах для резки металлов; в бытовых нагревательных приборах (ке-росинки и др.); в качестве растворителя в производствах пленок и лаков; при пропитке кож и промывке деталей в электроремонтных и механических мастерских.

Когда К.О. применяют по главному назначению, то его качество определяет высота некоптящего пламени (ВНП), температура вспышки и помутнения — темпе-ратура выпадения кристаллов твердых углеводородов из керосина при сравнительно низкой температуре окру-жающего воздуха; минимальное содержание серы (ке-росин должен сгорать без выделения вредных для человека продуктов).

Высота некоптящего пламени определяет способность керосина гореть в стандартной фитильной лампе ровным белым пламенем без нагара и копоти; численные значения этого показателя входят в обозначения марок керосина.

Осветительный керосин получают прямой перегонкой из нефти, богатой алканами. Его очищают серной кислотой и щелочью.

В зависимости от высоты некоптящего пламени стандартом установлены четыре марки керосина:

- «Керосин КО-30»;
- «Керосин КО-25»;
- «Керосин КО-22»;
- «Керосин КО-20».

Керосин применяют как реактивное топливо, горючий компонент жидкого ракетного топлива, сырье для нефтеперерабатывающей промышленности. Керосином промывают и очищают детали от ржавчины, используют в авто- и электроремонтных мастерских, при обжиге изделий из фарфора и стекла, резке металла. Являясь хорошим растворителем, он легко проникает в самые труднодоступные места механизмов и используется при производстве поливинилхлорида (ПВХ), олифы, лаков и красок.

Керосин можно использоваться в качестве заменителя зимнего и арктического дизтоплива для дизельных двигателей, но в этом случае в него необходимо вводить противозносные и цетаноповышающие присадки (цетановое число керосина около 40, а ГОСТ требует величину минимум 45). Для многотопливных двигателей (на основе дизеля) возможно применение чистого керосина и даже бензина АИ-80.

В ряде случаев керосин применяют вместо дизельного топлива или добавляют его до 30% в летнее дизтопливо, понижая тем самым температуру застывания, при этом не ухудшая эксплуатационные характеристики. Используют его и в фееричных огненных шоу как горючее.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Дизельное топливо является жидким нефтепродуктом, применяемым в качестве топлива в дизельном двигателе внутреннего сгорания и в газодизелях.

Дизельное топливо представляет собой смесь алканов, циклоалканов, аренов и их производных.

Его средняя молекулярная масса составляет 110–230; температура кипения — 170–380°C.

Дизтопливо получают из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти. Его подразделяют на дистиллятное маловязкое топливо, применяемое для быстроходных двигателей, и высоковязкое, остаточное — для тихоходных двигателей (тракторных, судовых, стационарных и др.).

Дистиллятное дизтопливо состоит из гидроочищенных керосино-газойлевых фракций прямой перегонки и на 20% из газойлей каталитического крекинга и коксования.

Вязкое топливо для тихоходных двигателей представляет собой смесь мазутов с керосиново-газойлевыми фракциями.

Теплота сгорания дизельного топлива в среднем составляет 42 624 кДж/кг (10 180 ккал/кг). Дизельное топливо применяют для работы техники, двигателей, использующих данное топливо (сельскохозяйственной техники, речных судов и др.).

Дизельное топливо характеризуется свойствами, определяющими его качество; ими являются:

- вязкость и содержание воды;
- воспламеняемость от сжатия;
- содержание серы.

1. Вязкость и содержание воды — эти свойства различны для разных сезонов в средней полосе.

Исходя из сезонов, дизельное топливо подразделяют на зимнее и летнее, то есть первое применяют при низких температурах, а второе — при положительных.

Основное отличие зимних топлив от летних состоит в температуре предельной фильтруемости ASTM D6371 и температурах помутнения и застывания ASTM D97, ASTM D2500, указанных в стандартах на топливо.

Производство зимнего топлива обходится дороже, но летнее топливо нельзя использовать без предварительного подогрева при -10°C .

Другой проблемой является повышенное содержание воды в дизельном топливе. Вода отслаивается при хранении дизтоплива и собирается внизу (плотность дизтоплива меньше 1000 кг/м^3). Водяная пробка в магистрали полностью блокирует работу двигателя.

Требования межгосударственного стандарта ГОСТ 305-82 «Топливо дизельное. Технические условия» регламентируют кинематическую вязкость при 20°C для летних сортов в пределах 3,0–6,0 сСт, для зимних сортов 1,8–5,0 сСт, для арктических 1,5–4,0 сСт. Этот стандарт требует также отсутствия воды во всех марках топлива.

2. Воспламеняемость от сжатия. Основным показателем качества дизельного топлива является цетановое число (Л-45). Цетановое число характеризует способность топлива к воспламенению в камере сгорания и равно объемному содержанию цетана в смеси с α -метилнафталином, которое в стандартных условиях ASTM D613 имеет одинаковую воспламеняемость по сравнению с исследованным топливом. Температура вспышки, определенная по ASTM D93, для дизельного топлива должна быть не выше 70°C. Температура перегонки, определенная по ASTM D86, для дизельного топлива не должна быть ниже 200 и выше 350°C.

3. Содержание серы. В настоящее время в связи с реализацией концепции устойчивого развития содержание серы в дизельном топливе жестко нормировано. Под «серой» в данном случае понимается содержание сернистых соединений: меркаптанов (R-SH), сульфидов (R-S-R), дисульфидов (R-S-S-R), тиофенов, тиофанов и др., а не элементарная сера как таковая; символ R является углеводородным радикалом.

Содержание серы в нефти находится в пределах от 0,15% (легкие нефти Сибири), 1,5% (нефть Urals) до 5–7% (тяжелые битуминозные нефти); допустимое содержание в некоторых остаточных топливах — до 3%, судовом топливе — до 1%.

По последним нормативам Европы и штата Калифорния, допустимое содержание серы в дизельном топливе не более 0,001% (10 ppm). Понижение содержания серы в дизельном топливе, как правило, приводит к уменьшению его смазывающих свойств, поэтому для топлив с ультранизким содержанием серы обязательно введение присадок.

Исходя из действующего стандарта и технических условий дизельное топливо характеризуется следующими физическими свойствами:

1) летнее дизельное топливо:

- плотность: не более 860 кг/м³;
- температура вспышки: 62°C;
- температура застывания: -5°C.

Его получают смешиванием прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180–360°C. Рост температуры конца выкипания приводит к усиленному закоксовыванию форсунок и дымности;

2) зимнее дизельное топливо:

- плотность: не более 840 кг/м³;
- температура вспышки: 40°C;
- температура застывания: -35°C.

Получается данное топливо смешиванием прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180–340°C. Его можно получать и из летнего дизельного топлива добавлением депрессорной присадки, снижающей температуру застывания топлива, но это слабо влияет на температуру предельной фильтруемости. Кустарным способом в летнее дизельное топливо добавляют до 20% керосина, при этом эксплуатационные свойства практически не меняются;

3) арктическое дизельное топливо:

- плотность: не более 830 кг/м³;
- температура вспышки: 35°C;
- температура застывания: -50°C.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОЙЛЕЙ

Газойли (соляровое масло) — светлые нефтепродукты, получающиеся в ректификационных колоннах, их температура кипения более 300°C. Они являются смесью углеводородов (C₁₄–C₄₀), атомов углерода и примесей с пределами выкипания 200–500°C и молекулярной массой 50–500 г/моль.

Различают атмосферный и вакуумный газойли. Первый получают перегонкой нефти в ректификационных колоннах при атмосферном давлении, второй — из тяжелых фракций атмосферной перегонки при давлении 10–15 кПа.

Состав газойлей зависит от природы нефти. Он изменяется в широких пределах.

В газойлях содержатся алканы, нафтены, арены и примеси, содержащие гетероатомы.

Крекингový газойль получают каталитическим крекингом, гидрокрекингом, термическим крекингом и коксованием нефтяных остатков. Его подразделяют на легкий газойль с пределами выкипания 200–360°C и тяжелый газойль с пределами выкипания 360–500°C.

Первый после облагораживания используют как добавку в дизельное топливо, второй — как разжижающий компонент в топочный мазут для отопительных котлов. Кроме того, газойли применяют в качестве моторного топлива, смазочных материалов для разных механизмов и как сырье для каталитического крекинга, гидрокрекинга и органического синтеза.

Атмосферный газойль является одним из компонентов дизельного топлива.

Задания для самостоятельной работы

1. Охарактеризуйте основные группы керосинов; покажите принципиальное отличие авиационных керосинов от технических керосинов.
2. Поясните, допустимо ли содержание серосодержащих соединений в осветительных керосинах в количестве 2% по массе; обоснуйте свое мнение.
3. Чем керосины отличаются от дизельного топлива?
4. Что такое цетановое число и что оно характеризует?
5. Дайте сравнительную характеристику летнего и зимнего дизтоплива.
6. Поясните, что такое газойль, назовите его виды, кратко охарактеризуйте их.
7. Где и почему применяют газойль?

4.1.4. СОСТАВ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ, БИТУМОВ, ОСТАТОЧНОГО ТОПЛИВА И НЕФТЯНОГО КОКСА

ОСНОВНЫЕ ГРУППЫ ТЕХНИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

Нефтяные масла — это жидкие смеси высококипящих углеводородов с температурой кипения 300–600°C.

Различают нефтяные (минеральные) и синтетические смазочные масла; их применяют в качестве смазочных материалов.

Нефтяные масла получают или дистилляцией нефти, или удалением нежелательных компонентов из гудронов. На их основе получают пластичные и технологические смазки, смазочно-охлаждающие, гидравлические жидкости и др.

По происхождению (исходному сырью) смазочные материалы подразделяют на:

- минеральные (нефтяные) масла; основная группа выпускаемых смазочных масел (более 90%). Их получают соответствующей переработкой нефти. По способу получения их подразделяют на дистиллятные, остаточные, компаундированные или смешанные;
- растительные масла; их получают переработкой семян масличных растений. В технике широко применяют касторовое масло;
- животные масла; получают из животных жиров (баранье и говяжье сало, технический рыбий жир, костное и спермацетовое масла и др.). Органические масла (животные и растительные) по сравнению с нефтяными имеют более высокие смазывающие свойства, но низкую термостойкость, поэтому их чаще применяют в смесях с нефтяными маслами;
- синтетические масла; их получают из разного исходного сырья разными методами (каталитической полимеризацией жидких или газообразных углеводородов нефтяного и ненефтяного сырья; синтезом кремнийорганических соединений — полисиликонов

и др.). Синтетические масла имеют все необходимые свойства, но из-за высокой стоимости их применяют только в самых ответственных узлах трения.

По внешнему состоянию смазочные материалы подразделяют на:

- жидкие смазочные масла; они в обычных условиях жидкости, обладают текучестью; к ним относят растительные и ряд нефтяных масел;
- пластичные (консистентные) смазки; в обычных условиях являются мазями (технический вазелин, солидолы, консталины, жиры и др.). Их подразделяют на антифрикционные, консервационные, уплотнительные и др.;
- твердые смазочные материалы; они не меняют своего агрегатного состояния под действием температуры, давления и др. (графит, слюда, тальк и др.); обычно их применяют в смеси с жидкими или пластичными смазочными материалами.

По назначению смазочные материалы подразделяют на:

- моторные масла; они предназначены для двигателей внутреннего сгорания (бензиновых, дизельных, авиационных);
- трансмиссионные масла; их применяют в трансмиссиях тракторов, автомобилей, комбайнов, самоходных и других машин.

Моторные и трансмиссионные масла иногда объединяют в общую группу — транспортные масла;

- индустриальные масла; они предназначены для станков;
- гидравлические масла предназначены для гидравлических систем различных машин.

Кроме того, выделяют компрессорные, приборные, цилиндровые, электроизоляционные, вакуумные и другие масла.

Международную классификацию смазочных материалов, индустриальных масел и родственных продуктов устанавливает ГОСТ 28549.0-90 (ИСО 6743/0-81).

- А — открытые системы, смазки;
В — смазывание литейных форм;
С — зубчатые передачи;
D — компрессоры (включая холодильные машины и вакуумные насосы);
Е — двигатели внутреннего сгорания;
F — шпиндели, подшипники и сопряженные с ними соединения;
G — направляющие скольжения;
H — гидравлические системы;
M — механическая обработка металлов;
N — электроизоляция;
P — пневматические инструменты;
Q — системы терморегулирования;
R — временная защита от коррозии;
T — турбины;
U — термическая обработка;
X — области, требующие применения пластических смазок;
Y — прочие области применения;
Z — цилиндры паровых машин.

Общепринятым является разделение масел на следующие группы:

- моторные масла; к этим маслам относится особая группа — авиационные масла. Кроме авиационных, из моторных масел выделяют автомобильные масла и дизельные масла. Следовательно, совокупность авиационных, автомобильных и дизельных масел составляет группу моторных масел.
- трансмиссионные масла; иногда трансмиссионные и моторные масла объединяют термином «транспортные масла»;
- прочие масла; включают индустриальные, гидравлические, компрессорные и все другие масла.

Общая классификация смазочных масел по назначению:

- моторные масла: универсальные; для бензиновых двигателей; для дизельных двигателей;

- турбинные масла: газотурбинные; турбинные общего назначения;
- трансмиссионные: для механических передач; для гидромеханических передач; для гидростатических передач;
- индустриальные: индустриальные общего назначения;
- масла различного назначения: компрессорные; цилиндрические; изоляционные.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАСЕЛ

Каждый тип масел характеризуется свойствами, которые важны в зависимости от области применения масла. Рассмотрим важнейшие из них.

1. Вязкость является важнейшим свойством смазочных масел, определяющих силу сопротивления масляной пленки разрыву. Чем прочнее масляная пленка на поверхности трения, тем лучше уплотнение колец в цилиндрах, в частности для моторных масел, меньше расход масла на угар. Различают вязкость динамическую и кинематическую.

1.1. Динамическая вязкость представляет собой силу сопротивления двух слоев смазочного материала площадью в 1 см^2 , отстоящих друг от друга на расстоянии 1 см и перемещающихся один относительно другого со скоростью 1 см/с .

1.2. Кинематическая вязкость является отношением динамической вязкости к плотности жидкости.

Индекс вязкости является относительной величиной, показывающей степень изменения вязкости в зависимости от температуры. Его расчет проводят по значениям кинематической вязкости при 40 и 100°C либо находят по таблицам.

Вязкостно-температурные свойства масел оценивают и по кинематической вязкости при низких температурах (0 и -18°C).

2. Температурой застывания называют предельную температуру, при которой масло теряет подвижность.

Масла, имеющие температуру застывания -15°C и выше, относят к летним. При температуре застывания -20°C и ниже масла относят к зимним.

3. Противоизносные свойства характеризуют способность масла уменьшать интенсивность изнашивания трущихся деталей, снижать затраты энергии на преодоление трения. Они эмпирически определяются временем выхода из строя деталей механизмов.

4. Моюще-диспергирующие свойства подразделяют на моющие и диспергирующие:

4.1. Моющие свойства характеризуют способность масла обеспечивать необходимую чистоту деталей двигателя и противостоять лакообразованию на горячих поверхностях, препятствовать прилипанию углеродистых соединений.

4.2. Диспергирующие свойства определяют способность масла препятствовать слипанию углеродистых частиц, удерживать их в состоянии устойчивой суспензии и разрушать крупные частицы продуктов окисления при их появлении.

Противоокислительные свойства обеспечивают стабильность масла, от которой зависит срок работы масел в двигателях, характеризуют их способность сохранять первоначальные свойства и противостоять внешнему воздействию при обычных температурах.

5. Коррозионная активность проявляется в способности всех масел активизировать процессы разрушения деталей механизмов и зависит от содержания в них сернистых соединений, органических и неорганических кислот и других коррозионно-активных примесей.

6. Зольность масла дает возможность оценить количество несгораемых примесей в маслах без присадки, а в маслах с присадками — о количестве введенных зольных присадок.

Зольность определяют в лабораторных условиях и выражают процентным отношением образовавшейся золы к массе пробы масла, взятой для анализа. Зольность масел, не содержащих присадок, не превышает $0,02-0,025\%$ по массе. У масел с присадками зольность не должна быть

меньше 0,4%, а у высококачественных марок масел — не менее 1,15–1,65% по массе.

7. Содержание механических примесей и воды; масла без присадок не должны содержать механических примесей, а в маслах с присадками их величина не должна превышать 0,015% по массе, при этом механические примеси не должны оказывать абразивного воздействия на трущиеся поверхности.

Вода в моторных маслах должна отсутствовать. Даже небольшое количество воды вызывает деструкцию присадок, так как происходит шламообразование.

8. Присадки применяют для придания маслам новых свойств или изменения существующих.

Присадки подразделяют на:

- антиокислительные: повышают окислительную устойчивость масел;
- противокоррозионные: защищают металлические поверхности от коррозии при наличии кислото- и серосодержащих веществ;
- моюще-диспергирующие: уменьшают возможность образования отложений продуктов окисления на металлических поверхностях;
- противоизносные, противозадирные и антифрикционные: улучшают смазочные свойства масел;
- депрессорные: понижают температуру застывания масел;
- антипенные: предотвращают вспенивание масел.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРАНСМИССИОННЫХ, ИНДУСТРИАЛЬНЫХ И ПРОЧИХ МАСЕЛ

Масла для смазывания коробок передач раздаточных коробок, дифференциалов, механизмов рулевого управления, представляющих собой зубчатые передачи, называют трансмиссионными.

Масла этого типа должны иметь высокие противоизносные, противозадирные и противопиттинговые свойства. Для них характерны пологие вязкостно-температурные

кривые, низкие температуры застывания, хорошая термическая и термоокислительная стабильность и высокая устойчивость при хранении. Они должны оказывать минимальное воздействие на резинотехнические уплотнительные материалы, не допускать их разрушения, иметь хорошие антикоррозионные свойства, не содержать механических примесей и воды.

Трансмиссионные масла подразделяют на четыре класса по вязкости (9, 12, 18, 34) и на пять групп по эксплуатационным свойствам:

- ТМ-1 (масла без присадок) — предназначены для зубчатых передач с напряжением в зоне контакта до 1600 МПа и объемной температурой до 90°C;
- ТМ-2 (с противоизносными присадками) — то же, что и ТМ-1, но с напряжением до 2100 МПа и объемной температурой до 130°C;
- ТМ-3 (с противозадирными присадками) — то же, что и ТМ-1, но с напряжением до 2500 и температурой до 150°C;
- ТМ-4 (с противозадирными присадками высокой эффективности) — то же, что и ТМ-1, с напряжением до 2000 МПа и температурой до 150°C, а также для гипоидных передач при высокой скорости и низком крутящем моменте;
- ТМ-5 (с присадками высокой эффективности) — для гипоидных передач при высокой скорости, ударных нагрузках, высоком крутящем моменте и объемной температуре до 150°C.

Расшифровка маркировки масел приведена на примере марки ТМ-2—9. ТМ означает трансмиссионное масло; 2 — группа масла по эксплуатационным свойствам; 9 — класс вязкости.

Индустриальные масла являются дистиллятными нефтяными маслами малой и средней вязкости (5–50 мм²/с при 50°C). Их применяют как смазочные масла в узлах трения станков, кузнечно-прессового оборудования, текстильных машин, вентиляторов, насосов и другого оборудования, а также в качестве гидравлических

жидкостей, базовых масел для производства пластичных смазок и др.

Ранее индустриальные масла вырабатывали под названиями «велосит», «швейное масло», «веретенные масла», «машинные масла» и др. Наряду с традиционными индустриальными маслами в настоящее время вырабатывают масла с комплексом присадок (антиокислительной, противоизносной, антикоррозионной и др.) — масла серий ИГП (гидравлические), ИРП (редукторные), ИСП (для направляющих скольжения). Назначение индустриальных масел — обеспечение снижения трения и износа деталей металлорежущих станков, прессов, прокатных станов и другого промышленного оборудования. Одновременно индустриальные масла способствуют отведению тепла от узлов трения, защите деталей от коррозии, очищению поверхности трения от загрязнений. Они являются уплотняющим средством, уменьшают пенообразование при контакте с воздухом.

Авиационные масла находят применение в поршневых и газотурбинных двигателях. В поршневых двигателях применяют масла селективной очистки МС-14 и МС-20. В турбинных двигателях используют масла фенольной очистки МС-6 и МС-8, синтетическое масло на основе эфиров жирных кислот Б-ЗВ и 36/1-КуА. Для турбинно-винтовых двигателей применяют смеси, изготовленные из масел МК-8 и МС-20. Эти масла содержат загущающую, противоизносную и антиокислительную присадки.

Масла применяют в гидравлических системах, работающих в условиях широкого колебания температур воздуха (от -60 до $+60^{\circ}\text{C}$). Для таких условий требования, предъявляемые к маслам, ужесточаются: их вязкость должна быть такой, чтобы масло хорошо прокачивалось и незначительно менялось в данном диапазоне температур окружающего воздуха. Масла должны быть высокоантикоррозионными, не вызывать разрушения и разбухания резиновых и кожаных уплотнений в гидросистеме. Они должны обеспечивать высокую смазывающую способность, минимальный износ трущихся деталей и снижение потерь на трение.

Кроме того, они характеризуются высокой химической и физической стабильностью, слабой окисляемостью в процессе эксплуатации, практической неизменяемостью своих исходных характеристик. В них не должно быть механических примесей, воды и коррозионно-активных веществ.

Для применения в гидравлических системах различных машин выпускают масла более 20 наименований. Их получают из нефтяных дистиллятов с добавлением соответствующих присадок. В соответствии со стандартами масла делятся на 10 классов по вязкости (5, 7, 10, 15, 22, 32, 46, 68, 100 и 150) и на три группы по эксплуатационным свойствам (А, Б, В).

Обозначение гидравлического масла «МГ-15-В» расшифровывается так: МГ — масло минеральное гидравлическое; 15 — класс вязкости; В — группа масла по эксплуатационным свойствам.

Масла для гидромеханических передач должны иметь высокие вязкостные и противоизносные свойства, хорошие фрикционные качества, быть нейтральными к резиновым прокладкам и специальной бумаге, обладать антикоррозионными свойствами по отношению к алюминиевым, магниевым сплавам и другим металлам, из которых выполнены детали гидромеханических передач. Чтобы масла для гидромеханических передач имели необходимые эксплуатационные свойства, в них вводят комплекс присадок — моющих, противоизносных, антиокислительных, антикоррозионных, фрикционных.

Трансформаторные (электроизоляционные) масла предназначены для обеспечения эксплуатации трансформаторов, реостатов, масляных выключателей и других высоковольтных электроаппаратов как изолирующей и теплопроводящей среды.

К этим маслам предъявляют следующие требования:

- наличие высокой диэлектрической прочности (высокого пробивного напряжения);
- обладание необходимой вязкостью для хорошего отвода тепла;

- способность застывать при низких температурах для обеспечения достаточной подвижности масла;
- высокая устойчивость к окислению.

Снижение диэлектрической прочности из-за окисления углеводородов масла и образования в нем органических кислот, попадания в масло воды и различных механических примесей может привести к замыканию и аварийному состоянию электросистемы. Поэтому свойства трансформаторного масла должны быть постоянны в течение длительного времени.

Кроме того, существуют специальные масла (цилиндровые, турбинные, компрессорные и масла для компрессоров холодильных машин), обладающие специфическими свойствами, обеспечивающими оптимальную работу соответствующих устройств и механизмов.

Масла в технике и других хозяйственных отраслях часто применяют для изготовления продуктов, используемых в разных целях; при этом данные продукты содержат различные добавки, придающие продукту необходимые потребительские свойства.

Масла, являющиеся основой для приготовления продуктов с нужными потребительскими свойствами, называются базовыми маслами.

Ярким примером продуктов, содержащих базовые масла, являются различные косметические и питательные кремы. К подобным продуктам относят и пластичные смазки.

ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ

Трехкомпонентные коллоидные системы, дисперсионной средой которых являются базовые масла, а дисперсной фазой — загустители и модификаторы (маслорастворимые присадки, наполнители и др.), называют пластичными или консистентными смазками.

Это мазеообразные смазочные материалы, которые получают, вводя в жидкие нефтяные или синтетические масла твердые загустители (мыла, парафины, силикагель,

сажу и т. д.). Примерами таких материалов являются литол, солидол и др.

Эти вещества в зависимости от нагрузки проявляют себя как жидкости и как твердые тела. При малых нагрузках они сохраняют свою форму, не стекают с вертикальных поверхностей, удерживаясь в негерметизированных узлах трения (как твердое тело).

Коллоидные частицы загустителя, входящие в состав пластичных смазок, образуют структурный каркас, в ячейках которого удерживается дисперсионная среда (масло). За счет этого пластичные смазки деформируются подобно аномально вязкой жидкости при нагрузках, превышающих предел прочности пластичных смазок (обычно $0,1\text{--}2\text{ кН/м}^2$).

Сразу после прекращения деформирования связи структурного каркаса восстанавливаются, смазка вновь приобретает свойства твердого тела. Это позволяет упростить конструкцию и снизить массу узлов трения, предотвращает загрязнение окружающей среды.

Сроки смены пластичных смазок больше, чем смазочных материалов. В современных механизмах пластичные смазки часто не меняют в течение всего срока их службы. Мировое производство пластичных смазок составляет около 1 млн т в год (3,5% выпуска всех смазочных материалов).

Пластичные смазки получают, вводя в нефтяные или синтетические масла 5–30 (обычно 10–20)% масс. твердого загустителя. Производственный процесс является периодическим. В варочных котлах готовят расплав загустителя в масле. При охлаждении загуститель кристаллизуется в виде сетки мелких волокон. Загустители с температурой плавления выше $200\text{--}300^\circ\text{C}$ диспергируют в масле при помощи гомогенизаторов (коллоидных мельниц).

При изготовлении в состав некоторых пластичных смазок вводят присадки (антиокислительные, антикоррозионные, противозадирные и др.) или твердые добавки (антифрикционные, герметизирующие).

Пластичные смазки подразделяют по типу загустителя или области применения материала. Большое применение

находят мыльные пластичные смазки, загущенные кальциевыми, литиевыми, натриевыми мылами высших жирных кислот. Гидратированные кальциевые пластичные смазки (солидолы) работоспособны до 60–80°C, натриевые — до 110°C, литиевые и комплексные кальциевые — до 120–140°C. На долю углеводородных пластичных смазок, загущаемых парафином и церезином, приходится 10–15% всего выпуска пластичных смазок. Они имеют низкую температуру плавления (50–65°C) и применяются главным образом для консервации металлоизделий.

В зависимости от назначения и области применения пластичные смазки подразделяют на типы:

- антифрикционные, снижающие трение скольжения и уменьшающие износ пластичные смазки. Их применяют в подшипниках качения и скольжения, шарнирах, зубчатых и цепных передачах промышленных механизмов, приборов, транспортных, сельскохозяйственных и других машин;
- консервационные пластичные смазки. Они предотвращают коррозию металлоизделий. В отличие от других покрытий (окраска, хромирование), легко удаляются с трущихся и иных поверхностей при расконсервировании механизма;
- уплотнительные пластичные смазки предназначены для герметизации зазоров в механизмах и оборудовании, уменьшения трения и износа деталей, предотвращения задира и схватывания трущихся поверхностей. К ним относятся арматурные (для герметизации прямооточных задвижек, пробковых кранов), резьбовые (для предотвращения заедания тяжело нагруженных или высокотемпературных резьбовых пар), вакуумные (для герметизации подвижных вакуумных соединений). Их часто применяют в сальниковых уплотнениях насосов.

Большое практическое применение находят также:

- канатные смазки, которые предназначены для защиты от износа и коррозии проволоки, применяемой для свивания стальных канатов. Фрикционные канатные

смазки для передач с тяговыми шкивами должны дополнительно увеличивать коэффициент трения каната по желобу шкива;

- космические смазки; предназначены для использования в узлах трения (подшипниках качения, зубчатых передачах, опорах, шарнирах и др.) ракетно-космических систем. Особенности применения космических смазок и требования к ним определяются условиями эксплуатации космической техники;
- антифрикционные смазки, относящиеся к пластичным смазкам, уменьшающим и предотвращающим износ трущихся деталей, снижающим трение скольжения. Их изготавливают из нефтяных масел с малой и средней вязкостью (ν_{50} от 20 до 50 мм²/с, где ν_{50} — кинематическая вязкость при 50 мм²/с).

ПАРАФИНЫ

Ценными нефтепродуктами, имеющими большое практическое значение, являются твердые нефтяные парафины, являющиеся смесью алканов нормального строения с 18–35 атомами углерода в молекуле. Это вещества кристаллического строения с температурой плавления 45–65°C и молекулярной массой 300–400. Величина и форма кристаллов парафина зависят от условий его выделения: из нефти парафин выделяется в виде мелких тонких кристаллов, из нефтяных дистиллятов и дистиллятных рафинатов селективной очистки — в виде крупных кристаллов. При увеличении скорости охлаждения размеры выделяемых кристаллов уменьшаются.

Парафины инертны к большинству химических реагентов. Они окисляются азотной кислотой, кислородом воздуха (при 140°C) и некоторыми другими окислителями с образованием смеси жирных кислот, аналогичных кислотам, которые содержатся в жирах растительного и животного происхождения. Это сходство позволяет использовать синтетические жирные кислоты вместо жиров растительного и животного происхождения в парфюмерной

промышленности, при производстве смазок и т. д. Парафин реагирует с хлором с образованием хлорпарафинов, являющихся сырьем для производства присадок к маслам.

Нефтепарафины получают депарафинизацией и обезмасливанием дистиллятного масляного сырья, используя кетон-ароматические растворители. Твердые парафины получают обезмасливанием без растворителей (в меньших масштабах), используя фильтр-прессование охлажденного сырья с последующим потением полученного гача. Обезмасленные парафины подвергают очистке, получая товарные продукты, используя сернокислотную, контактную, перколяционную, гидрогенизационную очистку.

Твердые нефтяные парафины вырабатывают по ГОСТ 23683-79 и по степени очистки подразделяют на высокоочищенные (марки П и В), очищенные (марки Т и С) и неочищенные (марки Нс и Нв). В зависимости от областей применения установлены марки парафинов:

- П-1, П-2 и П-3 — высокоочищенные парафины, предназначенные для пищевой промышленности;
- П-1 применяют при изготовлении тары и упаковочных материалов жесткой конструкции;
- П-2 используют для пропитки и покрытия гибкой упаковки пищевых продуктов, сохраняющей эластичность при пониженных температурах, а также в качестве компонента сплавов для покрытия деревянных, бетонных и металлических емкостей, предназначенных для хранения пищевых продуктов;
- П-3 применяют для изготовления эластичных покрытий, косметических препаратов, а также восковых составов для промышленной обработки битой птицы;
- В, Вр, ВЗ, В4, В5 — высокоочищенные парафины, предназначенные для использования в различных отраслях народного хозяйства; марку Вр применяют и для изготовления резинотехнических изделий;
- Т и С — очищенные парафины технического назначения. Марку Т применяют в химической, нефтехимической, текстильной, полиграфической, резинотехнической, деревообрабатывающей промышленно-

сти и других отраслях народного хозяйства. Марку С применяют в нефтехимической промышленности для производства синтетических жирных кислот.

Твердые нефтяные парафины — горючие вещества с температурой вспышки не ниже 160°C и температурой самовоспламенения не ниже 300°C . Внешний вид высокоочищенных парафинов — кристаллическая масса белого цвета, очищенных (марки Т и С) — допускается слегка желтоватый оттенок, неочищенных (марки Нс и Нв) — цвет от светло-желтого до светло-коричневого. Все парафины не должны иметь запаха и не должны содержать бензапирен.

ЦЕРЕЗИНЫ

С твердыми нефтепарафинами тесно связаны церезины — смесь алканов изомерного и нормального строения с числом атомов углерода в молекуле от 36 до 55. Это вещества мелкокристаллической структуры с температурой плавления (каплепадения) 57°C и выше и молекулярной массой 500–700. В отличие от парафинов, церезины обладают большей вязкостью и способностью загущать масло, что связано с их мелкокристаллической структурой. Добавление церезина в парафины улучшает загущающие свойства последних, а это позволяет применять такую смесь в производстве смазок. Устойчивость к химическим реагентам у церезина ниже, чем у парафина.

Церезины вырабатывают, очищая и обезмасливая природные озокериты, пробки и петролатумы (продуктов депарафинизации, получающихся при производстве остаточных смазочных масел). В последнем случае технология получения аналогична технологии получения твердых парафинов. Получают церезины и синтезом из смеси монооксида углерода с водородом.

Церезин (ГОСТ 2488-79) — смесь твердых углеводородов, получаемых кислотнo-контактной очисткой нефтяного неочищенного церезина, парафинистой пробки или их смеси в любом соотношении. Он предназначен для получения смазок, восковых сплавов, изоляционных материалов

и других целей. Стандарт не распространяется на церезин для пищевой промышленности. В зависимости от температуры каплепадения установлены следующие марки церезина: 65, 70, 75, 80.

Церезин синтетический высокоплавкий (ГОСТ 7658–74) — смесь твердых алканов преимущественно нормального строения; получают синтезом из смеси монооксида углерода с водородом. В зависимости от области применения выпускают высокоплавкий синтетический церезин марок конденсаторный и 100.

Композиция церезиновая (ГОСТ 3677-76) изготавливается или из церезина марки 65, или смеси церезина 65 ($45 \pm 5\%$) и парафина марки Т ($55 \pm 5\%$). Применяют для изготовления мастик, свечей, пропитки бумаги и других целей.

БИТУМЫ НЕФТЯНЫЕ. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Нефтяные битумы представляют собой твердые, вязко-пластичные или жидкие продукты переработки нефти. По химическому составу они являются сложными смесями высокомолекулярных углеводородов и их производных, азота, кислорода и серы; полностью растворимы в сероуглероде. Для исследования битумов их разделяют на основные группы углеводородов (близкие по свойствам): масла, смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды.

Масла являются смесью циклических углеводородов (в основном нафтенового ряда) светло-желтой окраски с плотностью менее 1,0 и молекулярной массой 300–500; повышенное содержание масел в битумах придает им подвижность, текучесть. Массовое содержание масел в битумах колеблется в пределах от 45 до 60%.

Смолы представляют собой вязко-пластичные вещества темно-коричневого цвета с плотностью около 1,0 и молекулярной массой до 1000. Смолы обладают более сложным составом углеводородов, чем масла. Они состоят в основном из кислородных гетероциклических соедине-

ний нейтрального характера и придают битумам большие тягучесть и эластичность. Содержание смол в битумах от 15 до 30% (по массе).

Асфальтены и их модификации (карбены и карбоиды) являются твердыми неплавкими веществами с плотностью немного более 1,0 и молекулярной массой 1000–5000 и более. Эта группа веществ сильно влияет на свойства битумов: повышенное содержание их в битуме определяет высокую вязкость и температурную устойчивость битумов. Общее содержание асфальтенов в битумах составляет от 5 до 30 и более масс. процентов.

Карбены и карбоиды сравнительно редко встречаются в битумах и в малом количестве (1–2%, масс.). Они способствуют повышению хрупкости битумов.

Асфальтовые кислоты и их ангидриды являются веществами коричневатого цвета, смолистой консистенции с плотностью более 1,0. Они принадлежат к группе полинафтоновых кислот и могут быть как вязкими, так и твердыми. Асфальтогеновые кислоты являются поверхностно-активной частью битума и способствуют повышению его сцепления с поверхностью минеральных заполнителей. Содержание их в нефтяных битумах составляет около 1%.

Названные группы углеводов битума образуют сложную дисперсную систему — коллоидный раствор, в котором дисперсионная среда представлена маслами (жидкость), и раствор смол в маслах, а дисперсная фаза (твердое вещество) представлена асфальтенами, на поверхности которых адсорбированы асфальтогеновые кислоты.

Масла, смолы и асфальтены входят в состав битумов в различных соотношениях и тем самым определяют их структуру. В зависимости от количественного содержания масел, смол и асфальтенов и температуры нагревания коллоидная структура битума (может быть «гелем», «золем», «золь-гелем») претерпевает изменения от типа «золь» до типа «гель». Гелеобразная структура характерна для твердых битумов при температуре 20–25°C и обуславливается повышенным содержанием асфальтенов. Золеобразная

структура характерна для битумов жидкой консистенции с повышенным содержанием смол и масел.

Важнейшими свойствами битумов, характеризующих их качество, являются вязкость, пластичность, температуры размягчения и хрупкости, высокая адгезия, обуславливающая способность битумов сцеплять в монолит минеральные зерна заполнителей. Битумы способны придавать гидрофобные свойства материалам, обработанным ими.

Вязкость является важнейшей характеристикой структурно-механических свойств битумов. Она зависит в основном от температуры и группового состава битумов и является проявлением сопротивления внутренних слоев битумов их перемещению друг относительно друга. Для разных битумов вязкость непостоянна: она уменьшается с увеличением напряжения сдвига или градиента скорости деформации.

При повышении температуры вязкость уменьшается; понижение температуры приводит к сильному увеличению вязкости; при отрицательных температурах битум твердеет и становится хрупким.

Структурную вязкость измеряют различными приборами, как в абсолютных единицах (Па·с), так и в условных единицах. Вязкость часто характеризуют текучестью битумов (то есть величиной, обратной вязкости), которую характеризует условный показатель — глубина проникания иглы в битум (пенетрация). Пенетрацию определяют на пенетрометре при действии на иглу груза массой 100 г в течение 5 с при температуре 25°C или 0°C при грузе 200 г в течение 60 с. Пенетрацию твердых или вязких битумов выражают в градусах (1 градус = 0,1 мм) проникания иглы в битум. Чем больше вязкость, тем меньше проникание иглы в битум.

Другим важным свойством битумов является пластичность. Пластические свойства твердых и вязких битумов условно характеризуют растяжимостью (дуктильностью — способностью вытягиваться в тонкие нити под действием внешних постоянных сил). Дуктильность определяют на дуктилометре при скорости деформации образца битума

в виде «восьмерки» 5 см/мин, температурах испытания 25 и 0°C. Показателем дуктильности служит длина нити в момент разрыва образца, выраженная в сантиметрах.

Пластичность увеличивается повышением содержания масел, длительности действия нагрузки и температуры.

Пластические свойства битума зависят от температуры, группового состава и структуры. Так, с повышением содержания смол и асфальтенов пластичность при постоянной температуре битумов возрастает.

Третьей важной характеристикой свойств битума является температура размягчения, которую определяют в приборе «кольцо и шар» («К и Ш»). Температура размягчения битума выражают в градусах Цельсия; она соответствует температуре водяной бани в стакане прибора в момент, когда битум, находящийся в латунном кольце (диаметр 16,0 мм), деформируется под воздействием металлического шарика массой 3,5 г и постепенным нагреванием воды со скоростью 5°C в минуту коснется нижней полки подставки. Нижняя полка подставки прибора находится на стандартном расстоянии от кольца, равном 25 мм.

Температура размягчения вязких и твердых битумов колеблется в пределах от 20 до 95°C.

Тепловые свойства битумов характеризуются и температурой хрупкости (кроме температуры размягчения).

Температуру хрупкости битума определяют на приборе Фрааса. Для этой цели испытуемый битум наносят тонким слоем на латунную пластинку, которая вместе с битумом может охлаждаться и изгибаться с помощью приспособления, имеющегося на приборе. За температуру хрупкости принимают ту температуру, при которой на тонком изгибаемом слое битума образуется первая трещина. Температура хрупкости дорожных битумов может изменяться в пределах от -20 до 5°C.

Температура хрупкости битумов характеризует их морозостойкость, а следовательно, и качество: чем ниже температура хрупкости, тем выше качество битума.

Существенной характеристикой битумов является температура вспышки, то есть такая температура, при которой

пары, образующиеся при нагревании битума в открытом тигле, воспламеняются от поднесенного пламени.

Температуру вспышки определяют на стандартном приборе, отмечая по показанию термометра момент вспышки паров битума. Температура вспышки твердых и вязких битумов обычно выше 200°C; она характеризует степень огнеопасности битума при его разогреве.

Важной характеристикой битумов является их высокая адгезия: прилипание к поверхности различных минеральных и органических материалов.

Адгезию определяют многообразными методами и приборами. Одним из таких методов является визуальное определение, которым оценивается степень прилипания битумов к поверхности минеральных материалов по пятибалльной шкале.

Отличное прилипание битума оценивают в 5 баллов тогда, когда пленка битума на поверхности гравия или щебня полностью сохранилась после кипячения в дистиллированной воде. Очень плохое прилипание, оцениваемое одним баллом, считается тогда, когда пленка битума после кипячения полностью смещается с минеральных зерен и всплывает на поверхность воды.

На основе показателей основных свойств вязкости, пластичности и температуры размягчения нефтяные битумы подразделяют на марки:

- для дорожного строительства по ГОСТу предусмотрены пять марок от БНД-200/300 до БНД-40/60 (битум нефтяной дорожный), где цифры дроби указывают на допустимые для данной марки пределы изменения показателей пенетрации при 25°C, и четыре марки БН от 200/300 до БН-60/90;
- для строительных работ по ГОСТу предусмотрены три марки, обозначаемые «БН» (битум нефтяной): БН-50/50, БН-70/30 и БН-90/10, где цифры числителя дроби соответствуют показателю температуры размягчения по «К и Ш» («кольцо и шар»), а знаменателя — указывают на средние значения пределов изменения пенетрации при 25°C;

- для кровельных работ по ГОСТу предусмотрены следующие марки: БНК-45/180, БНК-90/40 и 90/30 (битум нефтяной кровельный), а также БНК-45/190. В данном случае числитель дроби соответствует среднему значению показателей температуры размягчения по «К и Ш», а знаменатель — среднему значению показателей пенетрации на 25°C.

Кроме твердых и вязкопластичных битумов названных марок существуют жидкие битумы. Жидкие битумы при комнатной температуре имеют незначительную вязкость, то есть жидкую консистенцию, и применяются в строительстве в холодном или слегка подогретом (до 50–60°C) состоянии.

За счет испарения летучих фракций и процессов окисления жидкие битумы постепенно загустевают. В зависимости от скорости загустевания жидкие нефтяные битумы выпускают двух классов: густеющие со средней скоростью (класс СГ) и медленногустеющие (класс МГ) битумы. Жидкие битумы класса СГ изготавливают разжижением обычных вязких битумов легкими разжижителями типа керосина. Для получения битумов класса МГ применяют разжижители каменноугольного или нефтяного происхождения (нефть, мазут и т. д.). В зависимости от показателей вязкости дорожные жидкие битумы классов СГ и МГ делят на три марки; эти битумы должны удовлетворять требованиям ГОСТа.

Нефтяные битумы получают на нефтеперерабатывающих заводах из разных нефтей, отличающихся друг от друга химическим составом и свойствами.

Нефть на заводах подвергается фракционной перегонке для получения светлых продуктов (бензина, лигроина, керосина), смазочных масел и других нефтепродуктов. Нефтяные остатки после отбора более легких по массе фракций в дальнейшем используют в качестве сырья для получения нефтяных битумов заданных свойств. В настоящее время нефтяные битумы получают при атмосферно-вакуумной перегонке нефти (остаточные битумы); окислением нефтяных остатков (окисленные битумы) и смешением остатков,

образующихся при перегонке нефти (компаундированные битумы).

Остаточные битумы являются продуктами малой вязкости; их обычно подвергают окислению.

Окисленные битумы получают продувкой воздухом нефтяных остатков (гудрона) на специальных окислительных установках до заданной вязкости. В результате взаимодействия кислорода воздуха с гудроном в процессе продувки идет реакция образования высокомолекулярных компонентов окисленного битума и повышение его вязкости. За последнее время освоен метод непрерывного окисления битума.

Нефтяные остатки при температуре 210°C поступают в реактор, где с помощью специальных аппаратов (диспергаторов) засасывается воздух и распределяется в окисляемом продукте.

В данной технологии наряду с интенсификацией процесса окисления улучшается качество окисленного битума.

Смешанные (компаундированные) битумы получают путем смешения битума деасфальтизации (остаточный продукт после обработки гудрона жидким пропаном) с масляными дистиллятами.

Нефтяные битумы, как твердые (или вязко-пластичные), так и жидкие, находят широкое применение в строительстве. Их используют для устройства дорожных покрытий, покрытий аэродромов, устройства плоских кровель, ирригационных каналов, производства гидроизоляционных и кровельных материалов, в лакокрасочной и химической промышленности.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСТАТОЧНОГО ТОПЛИВА

То, что остается после производства всех нефтепродуктов, обладающих соответствующими потребительскими свойствами, называется остаточным топливом.

Во многих странах за пределами США остаточное топливо — остаток от перегонки сырой нефти, то есть мазут.



Рис. 4.2

Иллюстрация определения относительной вязкости

В США мазут используется как сырье для вакуумной перегонки. В этом случае основным ингредиентом остаточных нефтепродуктов является остаток от вакуумной перегонки (пек).

Остаточные нефтепродукты всегда трудно выгодно продать по сравнению с другими видами топлива по двум причинам, одна из которых физическая, а другая экономическая.

Во-первых, их транспортировка и использование требуют специального оборудования типа подогреваемых трубопроводов и резервуаров, так как иначе топливо застывает.

Во-вторых, что более важно, его количество и состав практически невозможно произвольно менять, поскольку остаточное топливо состоит из отходов от производства других продуктов.

Остаточное топливо — побочный продукт, поэтому требования, к нему предъявляемые, расплывчаты. Важнейшей его характеристикой является вязкость, показывающая способность жидкого продукта сопротивляться течению (например, вязкость кленового сиропа больше, чем вязкость воды, — рисунок 4.2).

Стандартной единицей вязкости остаточного топлива является сантистокс.

Вязкость зависит от температуры (горячий сироп течет лучше, чем холодный), поэтому ее в сантистоксах измеряют или при 80°C, или при 100°C.

К остатку от вакуумной перегонки обычно добавляют какой-либо разбавитель (дистиллятный нефтепродукт) для того, чтобы достичь максимальной приемлемой вязкости. Обычно в качестве разбавителя используют тяжелую маловязкую фракцию, не представляющую большой ценности в качестве сырья для крекинга (например, крекинг-газойль).

Вторым нормируемым показателем является содержание серы («сера» означает соединения, содержащие серу). Допустимое выделение серы из промышленных топлив изменяется в широких пределах в зависимости от географического положения и от требований потребителя. Остаточное топливо может быть сернистым и малосернистым. Граница между этими категориями находится в области содержания 0,5–1% серы по массе.

Содержание серы зависит в основном от состава исходной сырой нефти. Методика удаления серы из остаточного топлива требует сложного дорогого оборудования. Таким образом, разница в цене между сернистым и малосернистым продуктом отражает затраты на обессеривание, а также возрастающие потребности в малосернистых остаточных топливах.

Третьим нормируемым показателем является температура вспышки.

Для перекачивания остаточных топлив требуется нагревание, поэтому определение температуры вспышки в данном случае очень важно. Остаточное топливо служит отстойником, в который сливают множество разнообразных ненужных продуктов, поэтому температура вспышки является фактором, ограничивающим возможности такого сливания.

На нефтеперерабатывающих заводах в Карибском регионе внедрена методика, позволяющая увеличить продажу остаточных топлив, полученных из высокосернистых сырых нефтей. Серу удаляют из газойлевых фракций с

использованием относительно дешевого процесса гидроочистки. Остаточные продукты, которые получаются при смешивании сернистого остатка с установки вакуумной перегонки с обессеренным газойлем, удовлетворяют нормативам по содержанию серы.

В этом редком случае разбавление — это полезная деятельность против загрязнения окружающей среды, что весьма условно.

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЯНОГО КОКСА

Нефтяной кокс является твердым пористым продуктом от темно-серого до черного цвета. Его получают при коксовании нефтяного сырья.

Элементный состав сырого или непрокаленного нефтяного кокса (% , масс.): 91–99,5 углерода; 0,035–4 водорода; 0,5–8 серы; 1,3–3,8 (азот + кислород), остальное — металлы.

Основными показателями качества нефтяного кокса являются:

- содержание серы, золы, влаги (не более 3% по массе);
- выход летучих веществ;
- гранулометрический состав;
- механическая прочность.

Нефтяной кокс подразделяют по следующим показателям:

- содержание серы: малосернистые (до 1%), сернистые (до 2%), высокосернистые (более 2%);
- содержание золы: малозольные (до 0,5%), средnezольные (0,5–0,8%), высокозольные (более 0,8%);
- гранулометрический состав: кусковой (фракция с размером частиц более 25 мм), «орешек» (6–25 мм), мелочь (менее 6 мм).

Другими показателями качества нефтяного кокса являются:

- пористость 16–56%;
- плотность при 20°C: истинная — от 2,04 до 2,13 г/см³, кажущаяся — от 0,8 до 1,4 г/см;

- насыпная масса 400–500 кг/м³;
- электрическое сопротивление (80–100) $3 \cdot 10^6$ Ом·м.

Нефтяной кокс — сложная дисперсная система, в которой дисперсная фаза состоит из кристаллических образований (кристаллитов) разных размеров и упорядоченности во взаимном расположении молекул и пор, а дисперсионная среда — заполняющая поры кристаллитов газообразная или жидкая фаза. Из дисперсионной фазы формируются адсорбционно-сольватные слои, или сольваток комплексы.

Несмотря на разные условия получения, кристаллиты имеют близкие размеры и представляют собой пакеты из параллельных слоев (плоскостей). Размеры кристаллитов (в нм): длина плоскостей «а» колеблется от 2,4 до 3,3; толщина пакетов «с» от 1 до 2 нм; межплоскостное расстояние 0,345–0,347.

Тяжелые нефтяные остатки — системы, состоящие из наборов сложных структурных единиц (ССЕ), элементами которых являются надмолекулярные структуры и окружающие их области — сольваток комплексы. Надмолекулярные структуры образованы высокомолекулярными веществами (смолисто-асфальтеновые и др.), связанными между собой ван-дер-ваальсовыми силами; сольваток комплексы — соединения с более низкой молярной массой (полициклические арены, алканы), менее склонные к межмолекулярным взаимодействиям. Надмолекулярные структуры придают нефтяному сырью специфические свойства (структурно-механическая неустойчивость, способность к расслоению, малая летучесть), что существенно влияет на кинетику коксования и качество нефтяного кокса. При разных способах воздействия на сырье (введение присадок, изменение температуры, скорости нагревания) его структура подвергается контролируемой перестройке. Возможность регулирования размеров элементов сложных структурных единиц — основа получения нефтяного кокса заданных свойств и структуры. Перед использованием нефтяной кокс подвергают облагораживанию (прокаливанию) сразу после получения (на нефтеперерабатывающих заводах) или

у потребителя. При прокаливании происходит удаление летучих веществ и, частично, гетероатомов (серы и др.), снижение удельного электрического сопротивления.

При графитировании двухмерные кристаллиты превращаются в кристаллические образования трехмерной структуры и т. д.

В общем виде стадии облагораживания можно представить схемой:

нефтяной кокс (кристаллиты) →
карбонизация (прокалывание при 500–1000°C) →
двухмерное упорядочение структуры (1000–1400°C) →
предкристаллизация (трансформация кристаллитов при
1400°C и выше) → кристаллизация, или графитирование
(2200–2800°C).

При термообработке (1300–2400°C) нефтяного кокса на основе дистиллятного крекинг-остатка характеристики продукта изменяются так:

- размеры кристаллитов (в нм) — от 5,4 до 139 (а) и от 3 до 59 (с),
- межплоскостное расстояние от 0,345 до 0,337; плотность от 2,08 до 2,24 г/см³;
- удельное электрическое сопротивление — от 536 до 62 мкОм·м.

Нефтяной кокс применяют для получения анодной массы в производстве алюминия, графитированных электродов дуговых печей в сталеплавильной промышленности, в производствах сероуглерода, карбидов кальция и кремния; как восстановитель в химической промышленности и металлургии и т. д.

Задания для самостоятельной работы

1. Охарактеризуйте нефтяные масла, назовите по два вида масел четырех групп и три области применения нефтяных масел.
2. Чем пластичные смазки отличаются от нефтяных масел? Назовите и обоснуйте три области применения пластичных смазок.

3. Охарактеризуйте главные особенности твердых парафинов и церезинов, их отличия друг от друга, а также назовите и обоснуйте две области их применения.
4. Назовите особенности нефтяных битумов и свойства, на которых основано их применение.
5. Поясните, что такое остаточное топливо, как оно образуется и является ли оно экологически безопасным.
6. Что такое нефтяной кокс, как он получается и где применяется? Обоснуйте ответ.

4.2. РЕАКТОРЫ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ЭКСПЕРТНЫЙ АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ

4.2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РЕАКТОРАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Химические процессы широко применяются в нефтепереработке, так как они позволяют получать сырье для многих нефтехимических производств и обеспечивают более глубокую переработку нефти с получением светлых нефтепродуктов в количествах, превышающих их содержание в исходной нефти в 1,5–2 раза.

Использование ряда химических процессов повышает качество светлых нефтепродуктов и масел: обеспечивает обессеривание, повышает антидетонационные свойства и стабильность, снижает коксуемость, улучшает цвет и др.

Химические процессы позволяют получить из нефтяного сырья непредельные углеводороды (этилен, пропилен, бутилены, бутadiен), арены (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, изопропилбензол) и другие вещества.

На основе полученных веществ осуществляется производство пластмасс, синтетических каучуков, синтетических волокон, моющих средств и других ценных продуктов.

Основными химическими процессами, применяемыми в нефтепереработке, являются каталитический риформинг, каталитический крекинг, изомеризация, алкилирование,

гидроочистка, гидрокрекинг, коксование, пиролиз, полимеризация и др.

Перечисленные химические процессы сильно отличаются друг от друга режимами (давление от атмосферного до 200 МПа, температура от 100 до 700°C) и катализом. Такое многообразие условий делает необходимым использование разной аппаратуры и применение различных расчетов.

Реакторами называют аппараты или устройства, в которых реализуются различные химические процессы.

Иногда вместо слова «реактор» употребляют иной термин, подчеркивая назначение аппарата. Так, аппарат в составе установки каталитического крекинга, в котором окисляется (сгорает) кокс, отложившийся на катализаторе во время крекинга, называют регенератором, так как за счет процесса, протекающего в этом реакторе, катализатор восстанавливает свои свойства, то есть регенерируется (отсюда и название реактора).

Рассмотрим особенности некоторых наиболее распространенных реакторов, которые реализуют химические процессы в нефтехимии и нефтепереработке.

Наиболее освоенным в нефтеперерабатывающей промышленности Российской Федерации процессом глубокой переработки нефти является каталитический крекинг, который занимает ведущее место в получении моторных топлив. Поэтому студентам нужно иметь представление о реакторах, в которых осуществляется этот процесс.

Каталитический крекинг разных видов дистиллятного и остаточного сырья осуществляется с целью получения высокооктановых бензинов и газа с высокой концентрацией пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций. Процесс протекает при температуре 420–550°C и давлении 0,1–0,3 МПа в присутствии алюмосиликатных, цеолитсодержащих и других катализаторов.

Схема реактора каталитического крекинга (установки Г-43–107) приведена на рисунке 4.3.

Большое значение для расширения ассортимента нефтепродуктов и улучшения их качества имеет каталитический риформинг бензиновых фракций, применяемый для

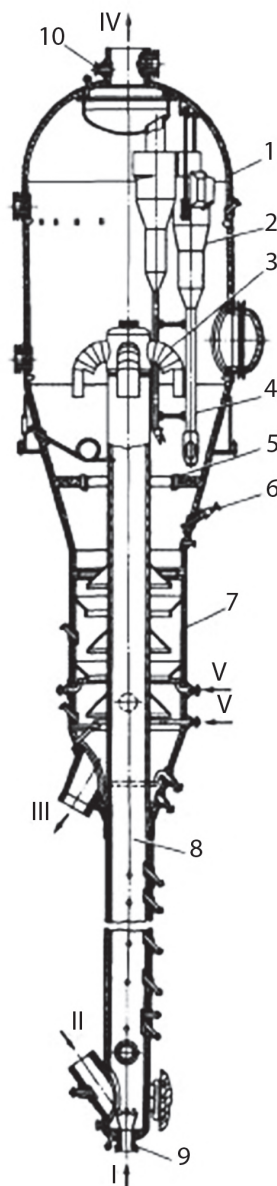


Рис. 4.3

Схема реактора каталитического крекинга:

1 — корпус; 2 — двухступенчатые циклоны; 3 — баллистический сепаратор; 4 — стояки циклонов; 5 — подвижная опора; 6 — форсунки для шлама; 7 — десорбер; 8 — лифт-реактор; 9 — сопло с форсунками; 10 — штуцер предохранительного клапана.

Потоки: I — сырьё; II — регенерированного катализатора; III — накопленного катализатора; IV — продуктов крекинга; V — водяного пара.

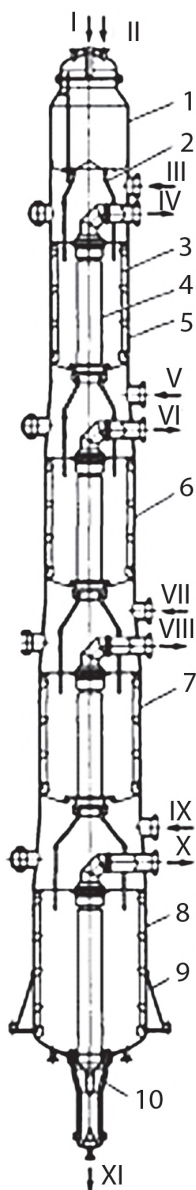


Рис. 4.4

Схема реактора каталитического риформинга:

1 — бункер для катализатора; 2 — переточные трубы; 3 — коробка; 4 — сборник продуктов реакции; 5 — реактор первой ступени; 6 — реактор второй ступени; 7 — реактор третьей ступени; 8 — реактор четвертой ступени; 9 — опора; 10 — устройство вывода катализатора. Потoki: I — регенерированный катализатор; II — рециркулирующий газ; III — сырье; IV, VI, VIII, X — продукты риформинга после реактора 1, 2, 3 и 4 ступени соответственно; V, VII, IX — продукты риформинга реактора 1, 2 и 3 ступени соответственно после нагрева в печи; XI — накопленный катализатор.

получения высокооктановых бензинов, выделения товарных аренов (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов) и производства технического водорода и газа с большей, чем у молекулярного водорода, молекулярной массой, применяемого для гидроочистки и обессеривания нефтепродуктов.

Процесс реализуют с циркуляцией газа, содержащего 70–80% (объемн.) водорода при температуре 450–530°C и давлении 1,5–4,0 МПа в присутствии платинового катализатора.

Схема реактора каталитического риформинга изображена на рисунке 4.4.

Гидроочистку осуществляют для:

- обессеривания нефтяных фракций;
- насыщения водородом непредельных углеводородов, содержащихся в продуктах вторичной переработки;
- завершающей очистки масел и парафинов. Процесс осуществляется при температуре 300–420°C и при давлении 3–4 МПа.

Схема реактора гидроочистки дизельного топлива (с аксиальным движением сырья) изображена на рисунке 4.5.

Химические реакторы в нефтепереработке применяют для проведения целого ряда процессов. К ним относят:

- изомеризацию нормальных углеводородов (пентана, бутана, бензиновой фракции) для получения изобутана, являющегося сырьем для алкилирования, или изопентана — сырья в производстве синтетического каучука и высокооктановых компонентов бензина. Катализатор изомеризации: хлорид алюминия. Процесс ведут при температуре 120–150°C и давлении до 1 МПа;
- гидрокрекинг высококипящих дистиллятных фракций для увеличения количества светлых нефтепродуктов при нефтепереработке. Гидрокрекинг проводят при температуре 370–420°C и давлении 14–20 МПа. Гидрокрекингом высокосернистых мазутов можно обеспечить сильное уменьшение содержания серы в котельном топливе, что будет способствовать снижению загрязнения воздуха диоксидом серы;

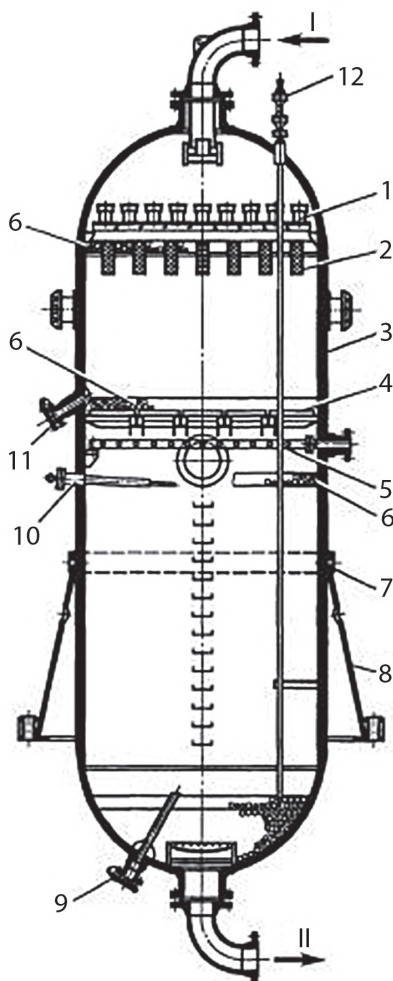


Рис. 4.5

Схема реактора гидроочистки дизельного топлива:

1 — распределительная тарелка; 2 — фильтрующее устройство; 3 — корпус; 4 — тарелка с флегмой; 5 — коллектор для ввода пара; 6 — фарфоровые шары; 7 — опорное кольцо; 8 — опора; 9 — устройство для введения молекулярного водорода; 11 — штуцер для выгрузки катализатора; 10, 12 — термопары; I — поток сырья; II — продукты реакции.

- дегидрирование — процесс отщепления водорода от молекул уранических веществ, в результате которого возможно получения непредельных, циклических и ароматических углеводородов из нефтяного сырья (бутилена из бутана, бутадиена из бутилена, изоамилена из изопентана, изопрена из изоамилена и др.). Дегидрирование протекает на хромоалюминиевых катализаторах при температуре 530–600°C и атмосферном давлении (ниже его). При дегидрировании из этилбензола получают стирол, из изопропилбензола — α -метилстирол;
- полимеризацию, которая является процессом получения высокомолекулярных веществ (полимеров) из низкомолекулярных веществ (мономеров). Ее применяют для получения пластмасс, синтетических каучуков, масел и др. Полимеризацией пропилена (катализатор — фосфорная кислота) получают тетрамер пропилена — сырье в производстве моющих средств. Полимеризацией пропилена получают полипропилен, из изобутилена получают твердый полиизобутилен (молекулярная масса около 200 000) или жидкий полиизобутилен (молекулярная масса около 10 000);
- пиролиз нефтяных дистиллятов (бензин, керосин) или газа (этан, пропан), который является важнейшим источником сырья для нефтехимии — непредельных углеводородов (этена, пропилена, бутадиена). Им же получают также арены (бензол, толуол) и пироконденсат. Пиролиз осуществлялся при давлении ниже 0,01 МПа и температуре 650–900°C.

МЕМБРАННЫЕ РЕАКТОРЫ

Реакторы, в которых одновременно и параллельно протекают процессы дегидрирования в нескольких реакционных камерах с непрерывным отводом водорода через мембрану из зоны реакции, называются мембранными реакторами.

Эти реакторы находят применение в нефтехимическом производстве для проведения дегидрирования легких алканов.

Мембранный реактор состоит из цилиндрического кожуха, двух крышек и мембранно-каталитического модуля, помещенного между двумя газораспределительными решетками. Мембранно-каталитический модуль содержит несколько секций для проведения процесса дегидрирования. Каждая секция содержит реакционную камеру и камеру для сбора водорода, которые разделены водородпроницаемой мембраной.

Такие реакторы позволяют увеличить площадь удельной поверхности мембраны на единицу объема катализатора и повысить конверсию сырья в целевые продукты за счет увеличения отвода водорода из реакционной зоны и смещения равновесия реакции дегидрирования в сторону образования необходимых продуктов.

Известны разные варианты конструкции мембранных реакторов. В мембранном реакторе необходимо осуществление дегидрирования с отводом водорода из зоны реакции через мембрану. Это реакторы трубчатого типа. Особенностью конструкции таких реакторов является то, что сырье подается в пространство между двумя цилиндрическими элементами, где находится слой катализатора. Один из цилиндров является проницаемым для водорода (изготовлен из металлической или керамической мембраны). Водород удаляется из зоны реакции, смещая равновесие дегидрирования в сторону образования продуктов реакции. Недостаток конструкции состоит в малой площади поверхности мембраны, отнесенной к единице объема катализатора.

Другой вид реакторов характеризуется тем, что он состоит из камеры дегидрирования углеводородного сырья и камеры сбора водорода. Камеры разделены водородпроницаемой мембраной для селективного удаления водорода из реакционной зоны. Для предупреждения накопления водорода в камере сбора и создания высокого градиента концентрации водорода между камерами молекулярный

водород непрерывно окисляется кислородом воздуха в камере сбора.

Продукты реакции с непрореагировавшим водородом выводятся из реактора, что обеспечивает непрерывный отток водорода из камеры дегидрирования. Теплота, выделяющаяся при сгорании H_2 , передается в камеру дегидрирования, обеспечивая протекание дегидрирования, являющегося эндотермическим процессом. Для стабилизации температурного режима реакции обе камеры окружены слоем изоляции.

Основным недостатком этого вида мембранных реакторов является ограничение площади поверхности мембраны размерами реактора, что снижает выход целевых продуктов при заданном объеме катализатора.

Особенностью третьего вида мембранных реакторов является то, что в реакторе установлен мембранно-каталитический модуль, в котором находится несколько секций для проведения реакций дегидрирования. Каждая секция состоит из двух камер: реакционной, заполненной катализатором, и камеры сбора H_2 . Внутри каждой секции камеры разделены водородпроницаемой мембраной. Такая конструкция мембранно-каталитического модуля позволяет значительно повысить общую площадь используемой в реакторе мембраны при неизменном объеме катализатора.

Принцип работы реактора состоит в одновременном, параллельном проведении процесса дегидрирования в нескольких реакционных камерах с непрерывным отводом водорода из камер сбора.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАН

Для изготовления мембран применяют и неорганические (керамика, стекла, металлы), и органические (природные и синтетические полимеры) материалы. Выбор материала ограничен способами изготовления, структурой мембран и принципом деления. Мембраны подразделяют на два класса:

- мембраны с открытой пористостью, применяемые в микро- и ультрафильтрации;
- непористые мембраны, применяемые в газоразделении и первапорации.

К мембранам применяют разные требования.

Для пористых мембран выбор материала не определяет напрямую характеристики разделения, так как главными факторами для этих мембран являются размер пор и их распределение по размерам. Для этих мембран основными являются требования процесса производства мембраны, ее химическая, термическая и биологическая стойкость, а также поверхностные эффекты в процессе эксплуатации: адсорбция (поляризационные эффекты) и смачивание.

В связи с концентрационной поляризацией и загрязнением мембран в ультра- и микрофильтрации выбор материала мембраны для этих процессов учитывает возможность предотвращения загрязнения и очистки мембраны после отложения на ней осадков.

Проницаемость таких мембран носит фазовый характер. С морфологических позиций мембраны такого назначения должны быть выполнены из капиллярно-пористых материалов, в которых множество сквозных капилляров образовано микропросветами между элементами структуры.

Для мембран второй группы, применяемых в газоразделении и первапорации, выбор материала напрямую определяет транспортные характеристики мембраны (селективность и проницаемость). В общем случае проницаемость полимеров в стеклообразном состоянии ниже, чем в высокоэластическом, и температура стеклования определяет рабочий диапазон температур эксплуатации мембраны.

Так как кристаллические области полимера ведут себя как физические сшивки, за счет чего уменьшают поток пенетранта через мембрану, и поток через кристаллические области на порядки ниже, чем поток через аморфную фазу, степень кристалличности оказывает существенное влияние на свойства мембраны.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните, какова роль химических процессов в нефтепереработке.
2. Поясните, чем химические реакторы отличаются от мембранных.
3. Рассмотрите рисунок 4.3 и прокомментируйте его.
4. Назовите виды мембранных реакторов по конструктивным особенностям. В чем их различия и каковы преимущества и недостатки каждого из них?
5. Назовите группы мембран по пористости и кратко охарактеризуйте материалы для их изготовления.

4.2.2. ОБЗОР РАСЧЕТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В НЕФТЕХИМИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ. ЭКСПЕРТНЫЙ АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Для обеспечения оптимальной деятельности нефтеперерабатывающих производственных комплексов необходима четкая организация производства, основанная на закономерностях протекания физико-химических процессов, естественнонаучных и экономических расчетах. В данном разделе рассмотрены наиболее важные расчеты процессов и аппаратов, основанные на естественнонаучных закономерностях.

Расчет реакторов для проведения химического взаимодействия является основной частью технологического расчета производства. Этот расчет сводится к определению основных конструктивных размеров аппаратов и их числа. Размеры и число аппаратов как периодического, так и непрерывного действия определяются их производительностью.

Производительность реакционного аппарата или установки — количество целевого продукта (кг, т, м³), получаемого в единицу времени (с, ч, сутки, год). Зафиксированная производительность аппарата, установки называется мощностью.

Объем рабочей части (реакционной зоны; V_p) аппаратов непрерывного действия определяют по уравнению:

$$V_p = N_c \tau, \quad (4.3)$$

где N_c — секундная объемная производительность ($\text{м}^3/\text{с}$), а τ — время, необходимое для проведения процесса, с.

Площадь поперечного сечения аппарата (S , в м^2) составляет:

$$S = N_c / \omega, \quad (4.4)$$

где ω — скорость течения среды в аппарате, $\text{м}/\text{с}$.

Определив площадь сечения, легко найти диаметр аппарата (в м):

$$D = \sqrt{1,27 \cdot 4S}. \quad (4.5)$$

Высота (длина, H) реакционной зоны аппарата равна (в м):

$$H = V_p / S = \omega \tau. \quad (4.6)$$

Для аппаратов, заполненных катализатором, объем рабочей части принимают равным объему катализатора $V_k (\text{м}^3)$, который определяют исходя из объемной скорости газа (жидкости) или производительности катализатора.

Объемная скорость — объем газовой смеси (жидкости), проходящей через единицу объема катализатора в единицу времени [$\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$ или час^{-1}]:

$$v = V / \tau. \quad (4.7)$$

Производительность катализатора — масса (объем) целевого продукта, снимаемого с единицы объема (массы) катализатора в единицу времени ($\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$, $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$, $\text{кг}/(\text{кг} \cdot \text{час})$, $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{час})$):

$$n_{V, \text{ прод}} = V_{\text{ прод}} / \tau \quad (4.8)$$

или

$$n_{\text{м, прод}} = m_{\text{прод}} / \tau. \quad (4.9)$$

Для периодических процессов общий реакционный объем аппаратов равен (в м³):

$$V_{\text{аппарат}} = V_{\text{сут}} \cdot \tau / 24k_{\text{зап}}, \quad (4.10)$$

где $V_{\text{сут}}$ — суточный объем перерабатываемых веществ, τ — время технологического цикла (на проведение собственно процесса и вспомогательных операций), $k_{\text{зап}}$ — коэффициент заполнения аппарата (принимается от 0,4 до 0,9).

ЭЛЕМЕНТЫ РАСЧЕТОВ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Различают первичные и вторичные процессы переработки нефти. Первичная переработка нефти осуществляется на установках, работающих при атмосферном давлении. При этом получают светлые продукты:

- бензиновый дистиллят (смесь углеводородов C_5-C_{12} , выкипающая при температуре от 180 до 200°C);
- лигроиновый дистиллят (смесь углеводородов C_7-C_{14} , выкипающая при 120–240°C);
- керосиновый дистиллят (смесь углеводородов C_9-C_{16} , выкипающая при 180–300°C);
- соляровый дистиллят (смесь углеводородов C_6-C_{18} , выкипающая при 250–350°C).

Остаток после отгонки нефтяных дистиллятов (мазут) разгоняют в вакууме, получая различные смазочные масла. Выход бензинового дистиллята при прямой гонке достигает 5–20% от количества исходной нефти.

Для увеличения выхода бензина и других светлых продуктов дистилляты прямой гонки и мазут подвергают вторичной переработке с частичным разложением (деструкцией) углеводородов. Различают термические и каталитические процессы деструктивной переработки.

Термические процессы:

- крекинг под давлением (при 460–560°C и давлении 2 МПа);

- газофазный крекинг (при 550–600°C и давлении 3 МПа);
- коксование нефтяных остатков (при 480–560°C и атмосферном давлении);
- пиролиз (при 700–800°C и давлении, близком к атмосферному).

Каталитические процессы:

- каталитический крекинг на алюмосиликатных катализаторах (при 440–500°C и давлении в пределах 1–3 МПа);
- каталитический риформинг на платиновом или на оксидном молибденовом катализаторе (при 500–550°C и давлении в пределах 7–10 МПа);
- деструктивная гидрогенизация и гидрокрекинг (при 400–500°C и давлении в пределах 3–70 МПа).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Рентабельность процесса производства характеризуется технико-экономическими показателями: расходным коэффициентом и степенью превращения, выходом продукта и селективностью, качеством продукции, производительностью и мощностью аппаратуры, интенсивностью процесса или аппарата, себестоимостью продукта и прибылью. Рассмотрим расчет каждого из них.

Масса каждого вида сырья или количество энергии, которое затрачивается на единицу готового продукта, полученного в данном производстве, называется расходным коэффициентом ($F_{\text{расх}}$), который выражается в тоннах на тонну, кубических метрах на тонну и киловатт-часах на тонну.

Глубина протекания реакции, от которой зависят степень использования сырья и другие показатели химико-технологического процесса, характеризуется степенью превращения, выходом продукта и селективностью.

Степень превращения — это отношение количества вещества, вступившего в реакцию, к его исходному количеству. Допустим, протекает простая необратимая реакция

типа $A \rightarrow B$. Если обозначить через $n_{\text{Аисх}}$ исходное количество вещества A , а через $n_{\text{Аконеч}}$ — количество вещества A в данный момент, то степень превращения реагента A (X_A) составит:

$$X_A = (n_{\text{Аисх}} - n_{\text{Аконеч}}) / n_{\text{Аконеч}}. \quad (4.11)$$

Чем выше степень превращения, тем большая часть исходного сырья вступила в реакцию и полнее прошел процесс химического превращения.

Выход продукта (η) — это отношение практически полученной массы продукта ($m_{\text{практ}}$) к массе продукта, которую можно получить теоретически ($m_{\text{теорет}}$) в процентах:

$$\eta = (100 m_{\text{практ}}) / m_{\text{теорет}}. \quad (4.12)$$

Максимальная масса продукта, которая может быть получена из данного сырья, рассчитывается по уравнению реакции, при этом учитывается содержание в сырье реагента, подлежащего превращению.

Для сложных реакций, когда с одним и тем же исходным веществом могут происходить несколько химических превращений и образовываться различные продукты, оценивать ход процесса лишь по степени превращения или выходу недостаточно. Степень превращения может быть высокой, то есть большая часть исходных продуктов вступает в химическую реакцию, но не всегда приводит к образованию нужных (целевых) продуктов. Наряду с целевыми могут образовываться и ненужные (побочные) продукты. Чем больше образуется целевых и меньше побочных продуктов, тем эффективнее протекает процесс. Для характеристики таких сложных процессов и установления доли целевых продуктов в общем количестве полученных веществ пользуются величиной селективности.

Селективность — это отношение массы целевого продукта к общей массе полученных продуктов. Так, если в процессе протекают параллельные реакции $A \rightarrow B$, $A \rightarrow D$ и целевым является продукт B , а побочным D , масса которых

выражается через m_B и m_D соответственно, то селективность (f) составит:

$$f_B = m_B / (m_B + m_D). \quad (4.13)$$

Так как общая масса полученных продуктов равна массе прореагировавшего вещества A : $(m_B + m_D) = m_{\text{Аисх}} - m_{\text{Аост}}$, селективность можно рассматривать как отношение массы полученного целевого продукта B к массе превращенного реагента A :

$$f_B = m_B / (m_{\text{Аисх}} - m_{\text{Аост}}). \quad (4.14)$$

Производительностью аппарата (Π) называется масса готового продукта (Π), фактически вырабатываемого в единицу времени (τ) при заданных условиях (режиме) процесса производства. Максимально возможная производительность аппарата при оптимальных условиях процесса производства называется его мощностью (W).

Таким образом, мощность аппарата есть его максимальная производительность:

$$\Pi = m_{\text{пpакт}} / \tau, \quad (4.15)$$

$$W = \Pi_{\text{max}}. \quad (4.16)$$

Интенсивностью (I) процесса или аппарата называется его производительность, отнесенная к единице полезного объема ($V_{\text{пол}}$) или рабочей поверхности аппарата (S_r). Так, интенсивность печей по обжигу колчедана выражается массой колчедана (в кг), обжигаемого в сутки на 1 м^2 рабочих сводов печи (например, $200 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$); сернокислотных установок башенной системы — массой безводной серной кислоты (в кг), получаемой в сутки с 1 м^3 объема производонных башен (например, $70 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$); процесса синтеза аммиака — массой NH_3 (в кг), получаемого в час с 1 м^3 колонны синтеза, заполненной катализатором (например, $5000 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$), мартеновских печей — массой стали (в

тоннах), снимаемой в сутки с 1 м^2 пода печи [например, $8 \text{ т/}(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$] и т. д.

Интенсивность (I) и производительность (Π) аппарата взаимосвязаны между друг с другом:

$$I = \Pi / V_{\text{пол}}, \quad (4.17)$$

$$I = m_{\text{практ}} / V_{\text{пол}} \cdot \tau, \quad (4.18)$$

$$I = \Pi / F_{\text{расх}}, \quad (4.19)$$

$$I = m_{\text{практ}} / \tau F_{\text{расх}}. \quad (4.20)$$

Чем интенсивнее протекает процесс, тем выше производительность аппарата.

РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

Для количественной оценки процессов сравнения отдельных способов производства, а также выбора реакционных и других аппаратов проводятся технологические расчеты. С этой целью составляются материальный, энергетический и экономический балансы, которые отражают количественные изменения, происходящие в процессе, и позволяют определить его характеристики: расходный коэффициент, коэффициент использования сырья и энергии, количество производимых продуктов, основные размеры аппаратов для проектирования новых производств, транспортные устройства и др.

Организация нового химического производства или оценка эффективности действующего предполагает составление технико-экономического обоснования, в котором устанавливается оптимальная мощность производства и другие показатели, характеризующие его деятельность. Исходные данные для всех количественных расчетов основываются на материальном и энергетическом балансах. Эти балансы составляются с использованием материально-поточковых графов, отражающих перемещение и трансформацию всех ма-

териальных участников технологического процесса. В ходе нефтехимического производства происходит непрерывное перемещение и изменение природы принимающих в нем участие веществ (компонентов процесса). Поэтому любое нефтехимическое производство можно рассматривать как совокупность материальных потоков участвующих в нем компонентов сырья, промежуточных и побочных продуктов, целевого продукта и отходов производства.

Материальным потоком называется графическое отображение движения и изменения веществ, участвующих в нефтехимическом технологическом процессе. Материальный поток выражается в виде материально-потокового графа (МПП) процесса, то есть графической схемы, в которой отражены природа вещества, направление его перемещения, изменение агрегатного состояния и химического состава. В МПП различают «узлы», то есть аппараты и машины, и «ребра» — перемещающиеся в процессе вещества. На рисунке 4.6 представлен фрагмент подобного материально-потокового графа, где *A*, *B*, *C* и *D* — компоненты сырья, участвующие в превращениях в ходе технологического процесса.

Для обжига железного колчедана при степени превращения, равной 1,0, и избытке воздуха сверх стехиометрического количества МПП имеет вид, представленный на рисунке 4.7, где *П* — инертные примеси (порода), не изменяющиеся в ходе технологического процесса обжига колчедана.

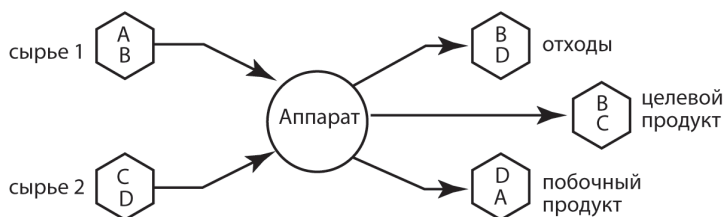


Рис. 4.6
Материально-потоковый граф

Различают три вида материальных потоков:

1) расходящиеся материальные потоки: в них число продуктов в результате протекания процесса увеличивается (ректификационная перегонка нефти);

2) сходящиеся материальные потоки: в них число продуктов в результате протекания процесса уменьшается (сополимеризация бутадиена и стирола);

3) перекрещивающиеся, в которых число продуктов в результате процесса практически не меняется (получение полиэтилена из этилена полимеризацией).

Материально-потоковый граф является базисом для составления материального баланса конкретного процесса; он составляет основу дальнейших расчетов.

Материальный баланс является вещественным выражением закона сохранения массы применительно к технологическому процессу: масса веществ, поступивших на технологическую операцию (приход), равна массе веществ, полученных в этой операции (расход).

Это записывают в виде уравнения баланса:

$$\sum m_{\text{приход}} = \sum m_{\text{расход}}, \quad (4.21)$$

где $\sum m$ — сумма масс веществ, образовавшихся или вступивших в реакцию.

Статьями прихода и расхода в материальном балансе являются массы полезного компонента сырья (m_1), приме-

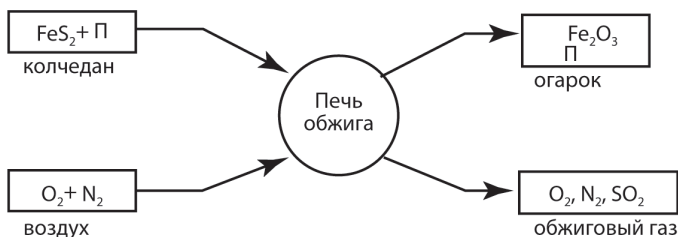


Рис. 4.7

Материально-потоковый граф обжига пирита

сей в сырье (m_2), целевого продукта (m_3), побочных продуктов (m_4), отходов производства (m_5) и потерь (m_6), поступивших в производство или на данную операцию:

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6.$$

Материальный баланс составляется на единицу массы целевого продукта или на отдельный аппарат (реактор) и выражается в массовых единицах (кг, т) или массовых долях (μ). Для периодических процессов материальный баланс составляется на одну операцию, для непрерывных процессов — на единицу времени. Результаты расчета материального баланса оформляются в виде таблицы.

На основе материального баланса рассчитываются расходные коэффициенты, определяются размеры аппаратов и устанавливаются оптимальные значения параметров технологического режима процесса.

РАСЧЕТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО (ТЕПЛОВОГО) БАЛАНСА ПРОЦЕССОВ И АППАРАТОВ

В основу энергетического баланса положен закон сохранения энергии, согласно которому в замкнутой системе сумма энергий всех видов постоянна. Частным и наиболее распространенным в химическом производстве видом энергетического баланса является тепловой баланс: приход тепла в данной технологической операции равен расходу тепла в ней, что записывается в форме уравнения теплового баланса:

$$\sum Q_{\text{приход}} = \sum Q_{\text{расход}}. \quad (4.22)$$

Статьями прихода и расхода в тепловом балансе являются тепловые эффекты реакций ΔH , теплоты фазовых переходов (Q_1), теплосодержание веществ, участвующих в процессе (Q_2), теплота, подводимая в аппарат извне и выводимая из аппарата (Q_3), тепловые потери (Q_4) в данной технологической операции:

$$\Delta H + Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = \Delta H_1 + Q_{1;1} + Q_{2;1} + Q_{3;1} + Q_{4;1},$$

где индекс (1), поставленный через знак «;» относится к статьям расхода.

Тепловые вклады в баланс рассчитывают по известным формулам.

Тепловой эффект химической реакции по формуле:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{продукты реакции}} - \sum \Delta H_{\text{исходные вещества}}. \quad (4.23)$$

В формуле (4.22) значения энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ берутся из таблиц.

Теплосодержание веществ рассчитывают по формуле:

$$Q_2 = m \cdot c \cdot t, \quad (4.24)$$

где m — масса вещества; c — его теплоемкость; t — температура.

Теплоту фазовых переходов рассчитывают по формуле:

$$Q_1 = m \cdot q, \quad (4.25)$$

где q — удельная теплота соответствующего фазового перехода (испарения, конденсации, растворения, кристаллизации); m — масса вещества.

Подвод и отвод теплоты в систему рассчитывают по потере тепла теплоносителем по формуле:

$$Q_3 = m \cdot C (t_{\text{начальн}} - t_{\text{конечн}}), \quad (4.26)$$

где m — масса вещества; C — теплоемкость теплоносителя; $t_{\text{начальн}}$, $t_{\text{конечн}}$ — начальная и конечная температуры теплоносителя, а также по формуле теплопередачи через стенку:

$$Q_3 = K_t \cdot S \cdot (t_{\text{теплонос}} - t_{\text{прод}}) \cdot \tau, \quad (4.27)$$

где K_t — коэффициент теплопередачи; S — поверхность теплообмена; $t_{\text{теплонос}}$ — температура теплоносителя, обогре-

вающего аппарат; $t_{\text{прод}}$ — температура подогреваемого продукта; τ — время.

Тепловой баланс составляется по результатам материального баланса на единицу производимого продукта или на цикл работы аппарата. Данные теплового баланса используются для определения расхода теплоносителя и хладагента, расчета поверхности греющих и охлаждающих элементов и подбора оптимального теплового режима процесса.

ЭКСПЕРТНЫЙ АНАЛИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ

В результате деятельности нефтеобрабатывающих и нефтехимических производственных комплексов получается большой ассортимент нефтепродуктов, без которых невозможно представить жизнь современного человека. Каждый полученный продукт нефтехимии должен соответствовать определенным стандартам.

Установление наличия тех или иных необходимых свойств данного продукта является задачей экспертизы — системы действий эксперта по выявлению наличия или отсутствия конкретного качества продукта и уровня его выраженности.

Так, при поступлении на товарный рынок бензина необходимо установить принадлежность его к группе бензинов (автомобильный или авиационный), его марку, октановое число и т. д.

Существует методика определения свойств нефтепродукта, опираясь на которую, эксперты или работники предприятия, отвечающие за качество продукции, выявляют наличие и уровень характерных для продукта качеств. Если уровень данного качества соответствует ГОСТу (-ам), то его поставляют на товарный рынок. Подобную экспертизу называют внутренней, она обязательна для всего ассортимента продуктов, выпускаемых на данном предприятии.

Существует и внешняя, независимая от данного предприятия экспертиза. Она осуществляется независимыми экспертами для контроля деятельности предприятия. Кро-

ме того, внешняя экспертиза может осуществляться судебными органами при поступлении жалоб на несоответствие качеств нефтепродуктов в торговой сети.

Проведение экспертного анализа нефтепродуктов является обязательной составной частью деятельности производств нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Задания для самостоятельной работы

1. Поясните необходимость проведения расчетов, обеспечивающих оптимальную деятельность предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.
2. Какие расчеты необходимы для обеспечения работы реактора?
3. На каких естественнонаучных законах основаны расчеты материального и энергетического баланса? Поясните суть основных формул, на основе которых эти расчеты осуществляются.
4. Поясните, что такое расходный коэффициент, степень превращения продукта, выход продукта, селективность и как их можно рассчитать.
5. Зачем нужна (не нужна) экспертиза нефтепродуктов? Обоснуйте свое мнение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучая данное учебное пособие по нефтехимии, студенты — будущие менеджеры нефтеобрабатывающих и нефтехимических предприятий — будут готовы к пониманию сложных проблем нефтехимии, в чем им помогут изложенные в этом пособии важнейшие понятия и закономерности общей и органической химии. Нефтехимия как область знания широко использует общехимические представления. Как глубинно понять сущность ректификационной перегонки без знания основных понятий органической химии, теории растворов, представлений о разделении смесей и т. д.? И студент не должен удивляться тому, что в пособии уделяется довольно большое место теории катализа, химической связи и т. д.

Нефть является природным жидким минералом, но она оказывает существенное негативное воздействие, поэтому, изучая эту учебную дисциплину, студент формирует элементы своего природосообразного целостного экологического мировоззрения, что в дальнейшем даст ему возможность экологически целесообразно реализовывать свою профессиональную деятельность.

Однако для конкретного студента изучение данного пособия позволит реализовать и иную, «утилитарную» для него цель — подготовиться и успешно пройти аттестацию по данной учебной дисциплине. Можно найти и другие источники (печатные, виртуальные), и это, безусловно, хорошо. Тестовый блок для аттестации тесно связан с содержанием данного пособия, поэтому другие материалы не всегда помогут выполнить предложенные задания.

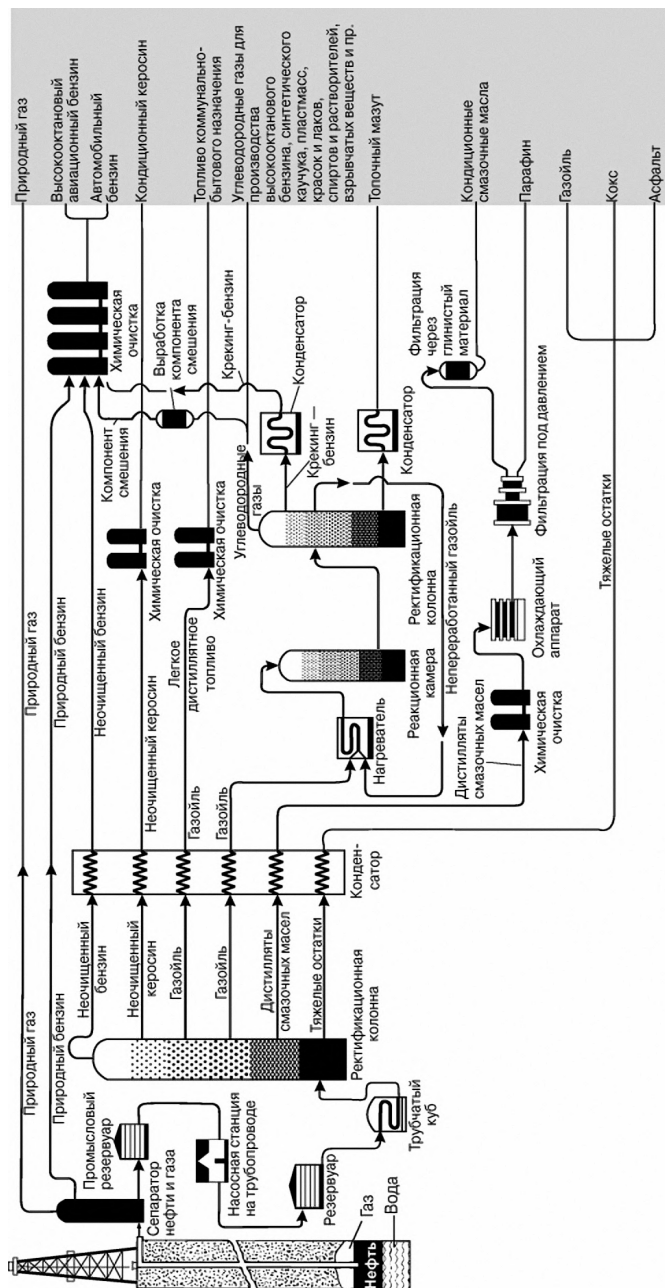


Рис. 1
Схема нефтепереработки

Однако хочется надеяться, что, изучив это пособие, студенты заинтересуются нефтехимией, ведь без продуктов нефтепереработки и нефтехимических производств жизнь современного человека сильно бы осложнилась.

В заключение представляется интересным рассмотреть обобщенную схему нефтепереработки — рисунок 1 (с. 289). Рассмотрите этот рисунок, выделите то, что относится к трем различным уровням переработки, охарактеризуйте на этой основе роль нефтехимических производств и нефтепродуктов в жизни современного человека.

Успешного освоения нефтехимии желает вам, уважаемые студенты, автор данного пособия.

ГЛОССАРИЙ

Абразивное изнашивание — изнашивание под действием твердых частиц, находящихся в свободном или закрепленном состоянии в результате механохимических процессов образования и разрушения вторичных структур.

Абразия — вид повреждения поверхности при трении под воздействием твердых частиц, находящихся в свободном или закрепленном состоянии за счет механических процессов (резания, царапания и др.).

Абсорбат — компонент системы, поглощаемый абсорбентом при абсорбции.

Абсорбент — твердое или жидкое вещество, поглощающее абсорбат при абсорбции.

Абсорбция — поглощение вещества адсорбентом (жидким или твердым) всем объемом тела.

Адгезия — сцепление контактирующих разнородных конденсированных фаз, обусловленное межмолекулярным взаимодействием или химической связью. Адгезионное взаимодействие молекул смазочного материала с трущимися поверхностями металлов имеет большое значение для изменения трения.

Аддукты — молекулярные комплексы и соединения, образующиеся за счет реакций присоединения; продукты реакций неизвестного строения.

Адсорбат — адсорбированные (поглощенные) поверхностью адсорбента вещества.

Адсорбент — вещество (твердое или жидкое), на поверхности которого происходит адсорбция.

Адсорбция — поглощение поверхностью твердого или жидкого тела газообразных или растворенных веществ из окружающей среды.

Адсорбция монослойная — процесс образования одно-
слойного покрытия адсорбата при адсорбции.

Адсорбция необратимая (хемосорбция) — адсорбция, сопровождающаяся образованием химических связей, за счет чего десорбция становится невозможной (примером является адсорбция молекулярного кислорода на металле, который превращает возникшую пленку в оксид).

Адсорбция многослойная (полислойная) — адсорбция, в результате которой на поверхности адсорбента образуется два или большее число слоев молекул адсорбата.

Адсорбция селективная (избирательная) — адсорбция, в процессе которой из смеси веществ адсорбируется не все, а одно или несколько близких по химической природе адсорбенту веществ.

Адсорбция физическая (обратимая) — адсорбция, осуществляющаяся силами межмолекулярного взаимодействия адсорбента с адсорбатом.

Алкилирование — реакции введения алкильных радикалов в молекулу органического вещества.

Анион — отрицательно заряженный ион.

Анод — электрод, на котором протекают реакции окисления (отдача электронов); в гальваническом элементе заряжен отрицательно, а при электролизе — положительно.

Ароматические углеводороды (арены) — класс карбоциклических углеводородов, содержащих особую циклическую группировку из шести атомов углерода (бензольное ядро).

Асфальтены — смесь высокомолекулярных органических веществ с молекулярной массой 1600–6000, содержащаяся в нефти или образующаяся при ее переработке. Нерастворимы в спирте, эфире, ацетоне, пентане и петролейном эфире. Легко растворимы в бензоле, хлороформе и сероуглероде. При нагревании свыше 300°C разлагаются с образованием газов и кокса.

Ациклические (алифатические, жирные) соединения — органические вещества, имеющие в молекуле прямую или разветвленную, но обязательно открытую (незамкнутую) цепь углеродных атомов; типичные представители

этих органических веществ: парафиновые углеводороды, непредельные соединения, спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и др.

Безопасность — отсутствие недопустимого риска, связанного с возможностью причинения какого-либо ущерба.

Бензол — первый гомолог ароматических углеводородов — аренов (C_6H_6). Лучший растворитель всех соединений, содержащихся в нефти и ее фракциях. Смешивается в любых соотношениях с бензином, керосином, минеральными маслами, скипидаром и т. д. Слабо растворим в воде и нерастворим в глицерине.

Брайтсток — остаточное масло, получаемое при сернокислотной очистке, нейтрализации, адсорбционной очистке и депарафинизации гудронов или полугудронов.

Висбрекинг — легкий термический крекинг нефтяных остатков (полугудронов и гудронов) под давлением около 2 МПа.

Вакуумная перегонка — фракционная перегонка остатка от атмосферной перегонки нефти (мазута) в вакуумной колонне при пониженном давлении (1,3–20 кПа) с получением масляных фракций (шириной 30–70°C), выкипающих при температурах в пределах 350–600°C, и вакуумного остатка.

Вapor — остаточное масло селективной или сернокислотной очистки для паровых машин, работающих с перегретым паром.

Вторичные структуры — тонкопленочные объекты, возникающие на поверхностях трения в результате их взаимодействия с активными компонентами смазочных материалов; обладают уникальными прочностными свойствами, обеспечивающими изнашивание пар трения и защиту поверхностей от повреждаемости.

Входной контроль — проверка ряда показателей качества нефтепродукта на соответствие нормативной документации или документам отправителя при поступлении

его на склад или потребителю (составная часть экспертного анализа).

Гач — сырой парафин, не очищенный от масла; побочный продукт производства смазочных масел.

Гигроскопичность нефтепродукта — его способность поглощать водяные пары или воду из окружающей среды. Чем выше температура и относительная влажность окружающей среды, тем больше воды растворяется в нефтепродукте. Нефтепродукты, содержащие парафиновые, наftenовые и олефиновые углеводороды, растворяют воду слабее, чем нефтепродукты, содержащие ароматические углеводороды.

Гидратация — физико-химическое взаимодействие молекул с водой, при котором молекулы воды могут как не менять структуру (образование кристаллогидратов, гидратированных ионов), так и изменять ее (взаимодействие с непредельными органическими веществами — гидратация этилена).

Гидрирование (гидрогенизация) — присоединение водорода к органическим веществам в присутствии катализаторов. В нефтепереработке широко применяют разновидности этого процесса (деструктивное и недеструктивное гидрирование, гидрокрекинг, гидроочистка, гидродеалкилирование и др.). В производстве смазочных масел используют разновидности этого процесса (гидроочистка, гидрооблагораживание (гидрофайнинг), гидрирование при высоком давлении) для удаления нежелательных примесей (непредельные углеводороды, соединения серы, азота и др.).

Гидрокрекинг — метод переработки нефти и нефтепродуктов, сочетающий крекирование и гидрирование сырья. Проводят в присутствии катализаторов (металлов платиновой группы, молибдена, никеля, вольфрама, кобальта, нанесенных на аморфные и кристаллические алюмосиликаты). Сопровождается увеличением выхода светлых нефтепродуктов до 70% от нефти, а содержание серы в них и непредельных углеводородов снижается до минимума.

Используется для получения высокоиндексных базовых компонентов синтетических и полусинтетических масел.

Гидроочистка — удаления из нефтепродуктов (продукты прямой перегонки и термокаталитических процессов) непредельных и гетероатомных соединений (сернистых, азотистых, кислородных, металлоорганических) водородом в присутствии катализаторов. В очистке топлив от серосодержащих соединений различают «мягкий» режим (удаление меркаптанов) и «жесткий» режим (гидрообессеривание — снижение общего содержания серы, в том числе содержащейся в соединениях, практически не подвергающихся разложению). В производстве смазочных масел применяется как последняя ступень после селективной очистки с целью удаления оставшихся следов нежелательных соединений. При дальнейшем ужесточении режима каталитической обработки фракций в присутствии водорода происходит частичное гидрирование ароматических углеводородов (процесс гидродеароматизации).

Глобулы — шаровидные частицы, образованные одной или несколькими скрученными макромолекулами.

Гомогенный (однофазный) — однородный по составу, структуре или свойствам объект (воздух, раствор сахара в воде и др.).

Гетерогенный — неоднородный, многофазный (мутная вода в реке, облако) объект.

Гудрон — черная смолистая масса разной консистенции, остающаяся после отгонки от нефти легких и большей части масляных фракций. Является сырьем для процессов вторичной переработки (см. крекинг), а также компонентом при производстве битумов.

Деасфальтизация — удаление из нефти и нефтепродуктов растворенных и диспергированных асфальто-смолистых веществ. В производстве смазочных масел используют при переработке остатка от вакуумной перегонки в деасфальтизатор при получении остаточных масел.

Дегидратация нефтепродуктов — обезвоживание нефтепродуктов.

Декантация — разделение расслаивающихся суспензий и эмульсий, заключающееся в осторожном сливе образовавшегося после отстаивания верхнего слоя жидкости.

Депарафинизация — извлечение парафиновых углеводородов из нефти и нефтепродуктов. В производстве масел проводят для снижения температуры их застывания.

Депарафинизация в растворителях — растворение масла в растворителях — кетонах (диметилкетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон), хлорированных углеводородах (дихлорметан, дихлорэтан), толуолах и смесях этих соединений с последующим охлаждением смеси и отфильтровыванием парафина.

Депарафинизация карбамидная — перемешивание дистиллята, растворителя и раствора карбамида, взаимодействие карбамида с n-парафинами, образование комплексов (твердых включений — аддуктов) и последующее отфильтровывание последних.

Депарафинизация каталитическая — превращение линейных парафиновых компонентов дистиллятов в низкокипящие соединения с помощью гидрокрекинга на селективных растворителях с последующим удалением последних.

Дефлегматор — конденсатор пара, выходящего сверху из ректификационной колонны при ректификации или из перегонного куба при перегонке.

Дефлегмация — метод и процесс получения и возврата флегмы в массообменный аппарат.

Деформация — изменение размеров и формы тела под действием внешних сил без изменения его массы.

Диспергирование — тонкое измельчение твердых тел и жидкостей в различных средах, приводящее к образованию дисперсных систем.

Диссоциация — распад кристалла, молекулы, радикала или иона на фрагменты, имеющие меньшую молекулярную массу.

Диссоциация электролитическая — распад растворенного вещества на ионы под действием полярных молекул растворителя.

Дистиллят — продукт перегонки (дистилляции). Применительно к нефтепродуктам дистиллятами называются неочищенные фракции, получаемые при перегонке нефти.

Дистилляты масляные получают при вакуумной перегонке мазута.

Диффузия — проникновение атомов или молекул одного вещества в межмолекулярные пространства другого вещества при их непосредственном контакте либо через пористую перегородку, обусловленное тепловым движением атомов и молекул, приводящее к самопроизвольному выравниванию концентраций веществ в системе.

Диффундировать — проникать, смешиваться путем диффузии.

Естественная убыль нефтепродуктов — уменьшение массы при сохранении качества в пределах требований нормативных документов, являющееся следствием испарения нефтепродуктов, воздействия метеорологических факторов и несовершенства существующих средств защиты нефтепродуктов от потерь при приеме, хранении и отпуске.

Жидкости промывочные — служат для очистки масляных систем двигателя внутреннего сгорания без разборки. Содержат легкие масла, керосиновые дистилляты, добавки различных растворителей и моющих веществ.

Жидкостное трение — вид трения при нормальном изнашивании, при котором трущиеся поверхности разделены слоем жидкого смазочного материала, в котором проявляются его объемные свойства. Различают гидродинамическое трение, при котором слой смазки, разделяющий поверхности трения, образуется за счет формы и скорости перемещения этих поверхностей, и гидростатическое трение, при котором смазочный слой образуется за счет внешнего давления. Характеризуется малыми коэффициентом трения и интенсивностью изнашивания.

Защитные свойства — эксплуатационные свойства, характеризующие особенности и результаты процессов

защиты от коррозии материалов, которые могут протекать при их контакте с агрессивной средой в присутствии масел или топлив.

Изнашивание — постепенное изменение размеров деталей, обусловленное образованием и разрушением на поверхностях трения тонких пленок вторичных структур.

Изомеризация — превращение химических соединений в изомеры — соединения того же состава и молекулярной массы, но с другим строением или с иным расположением атомов или групп атомов в пространстве. При этом изменяются и свойства продукта. При изомеризации легких бензинов достигается повышение их октанового числа. Изомеризацией сопровождаются многие процессы переработки нефти (крекинг, пиролиз, риформинг и др.).

Ингибиторы — вещества, небольшие количества которых сильно замедляют скорость реакций.

Ингибиторы коррозии — вещества, уменьшающие скорость разрушения тех или иных материалов (бетона и др.).

Ингибиторы коррозии металлов — вещества, резко замедляющие скорость разрушения металлов, сплавов и изделий из них (например, нитрит натрия, его смеси с ПАВ при коррозии изделий из стали).

Ингибиторы окисления (антиоксиданты) — вещества, предотвращающие или замедляющие окисление углеводородов.

Карбоциклические соединения — органические вещества, содержащие в составе своей молекулы кольца (циклы) из углеродных атомов, то есть замкнутую цепь атомов углерода. Среди них выделяют нафтены (циклопарафины) и арены (ароматические углеводороды).

Керосины — фракция нефти, выкипающая в температурном интервале от 200 до 300°C.

Коагуляция — укрупнение коллоидных частиц за счет слипания, приводящее к разрушению коллоидных систем;

внешним признаком коагуляции является выпадение осадка — седиментация.

Коагуляция скрытая — наблюдается под микроскопом.

Коагуляция явная — наблюдается невооруженным глазом.

Коксование — метод переработки углей и тяжелых продуктов пиролиза, гудрона и крекинг-остатков, состоящий в их нагревании без доступа воздуха до 900–1050°C. При этом топливо разлагается с образованием летучих веществ и твердого остатка — кокса.

Компаундирование — смешивание нескольких компонентов в определенном соотношении для получения нефтепродукта заданного качества.

Кондиционный нефтепродукт — нефтепродукт, удовлетворяющий всем требованиям нормативной документации.

Кристаллическая решетка — упорядоченная трехмерная структура твердого вещества, обладающая правильной повторяемостью расположения частиц (атомов, ионов, молекул).

Крекинг — вторичный деструктивный процесс переработки нефти или ее фракций, проводимый для увеличения выхода светлых нефтепродуктов и повышения их качества.

Крекинг термический — осуществляют в производстве бензинов при температурах от 470 до 540°C и давлении 40–60 кг/см². Используют для получения бензинов термического крекинга из лигроина, керосино-газойлевых фракций, мазутов и гудронов.

Крекинг каталитический — проводят при температурах от 450 до 520°C и давлении от 1 до 2 кг/см² в присутствии катализаторов из газойлевых и вакуумных дистиллятов, получая бензины каталитического крекинга.

Лигроин — фракция нефти с температурой кипения от 120 до 240°C; промежуточная фракция между бензиновой и керосиновой фракциями.

Мазуты — остаток после атмосферной перегонки нефти. В зависимости от варианта переработки нефти его используют или как сырье для получения других нефтепродуктов, или как жидкое нефтяное топливо в топочных агрегатах или устройствах.

Макромолекулы — молекулы с большой молярной массой (характерны для полимеров).

Маркировка, транспортировка и хранение нефтепродуктов — требования к видам тары, хранилищ и транспортных средств для нефти и нефтепродуктов, их подготовке, заполнению и маркировке, условиям транспортирования и хранения, а также технике безопасности при их упаковке, транспортировании и хранении, регламентированы ГОСТ 1510.

Масла белые — общее название масел без цвета, запаха и вкуса, применяемых в фармакологии и парфюмерии. Получаются путем кислотной очистки масляных дистиллятов.

Масла базовые — нефтяные масла селективной очистки или специальные синтетические продукты, применяемые для приготовления товарных масел.

Масла отработанные — технические масла, проработавшие срок или утратившие в процессе эксплуатации качество, установленное нормативно-технической документацией, и удаленные из рабочей системы.

Масла смазочные — технические масла для предупреждения или уменьшения износа трущихся поверхностей и уменьшения потерь на трение.

Межгосударственный стандарт (ГОСТ) — стандарт, принятый странами, присоединившимися к Соглашению по проведению согласованной политики в области стандартизации, метрологии и сертификации и применяемый ими непосредственно.

Международный стандарт — стандарт, принятый международной организацией по стандартизации.

Меркаптаны — органические сернистые соединения, формальные производные сероводорода с общей формулой $R-SH$, где R — алкил.

Механизм реакции (процесса) — совокупность элементарных стадий, составляющих реакцию (процесс).

Механохимия — раздел химии, изучающий влияние механических воздействий на течение химических процессов и физико-химических свойств веществ.

Мицеллы — сольватированные частицы дисперсных фаз в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в дисперсионной среде ядра, адсорбированных на нем потенциалопределяющих ионов, частично адсорбированных противоионов и диффузного слоя противоионов.

Набухаемость — способность материалов увеличивать свой объем при впитывании жидкостей.

Нагар — углеродистые отложения, образующиеся в двигателях внутреннего сгорания при их эксплуатации. Он вызывает перегрев деталей двигателя и повышенный износ его деталей и увеличивает расход топлива.

Нафтеновые углеводороды (нафтенy, циклоалканы, циклопарафины, полиметилены) — карбоциклические органические вещества, состоящие из замкнутых в кольцо метиленовых групп и имеющих общую формулу C_nH_{2n} ; составная часть нефтей, топлив, масел и других нефтепродуктов; имеют высокую теплоту сгорания и низкую температуру застывания.

Национальный стандарт — стандарт, принятый национальным органом по стандартизации одной страны.

Некондиционный продукт — нефтепродукт, не удовлетворяющий требованиям нормативного документа.

Непредельные (ненасыщенные) углеводороды — ациклические органические вещества, содержащие в молекуле двойные или тройные связи между атомами углерода. Не входят в состав нефти, но образуются в процессе ее переработки. Их подразделяют на олефины (с одной двойной связью), диолефины или алкандиены (с двумя двойными связями) и алкины (с одной тройной связью). Имеют низкую химическую стабильность. Это нежелательные компоненты бензинов, дизельных топлив и смазочных масел.

Нефтепродукт — продукт, полученный при переработке нефти.

Нефтехимия — раздел химии, изучающий состав и свойства нефти, методы ее переработки и свойства продуктов, полученных из нее.

Нормативный документ — документ, устанавливающий правила, общие принципы и характеристики, относящиеся к различным видам деятельности или их результатам. Термин «нормативный документ» является родовым, содержащим такие понятия, как стандарты, технические условия, своды правил, регламенты. Под документом подразумевают любой носитель с записанной в нем или на его поверхности информацией. Ранее использовались термины «нормативно-технический документ», «руководящий документ» и др.

Окалина — твердый продукт, состоящий из оксидов, образующихся на поверхности металлических изделий при нагревании их в окислительной (атмосферной) среде.

Окиси — см. оксиды.

Окисление — процесс отдачи электронов, в котором положительная степень окисления атома химического элемента увеличивается за счет отдачи электронов атомам окислителя. К процессам окисления относят взаимодействие разных веществ с молекулярным кислородом.

Окислы — см. оксиды.

Окклюзия: — 1) захват вещества среды растущими в ней кристаллами; 2) сорбция газов расплавами металлов.

Оксиды — сложные вещества, состоящие из двух химических элементов, одним из которых является кислород.

Отбор проб — методы отбора проб нефти и нефтепродуктов из резервуаров, подземных хранилищ, наливных судов, железнодорожных и автомобильных цистерн и трубопроводов, бочек, бидонов, канистр и другой транспортной тары, установленные ГОСТ 2517. Объединенная проба нефтепродукта отбирается стационарным пробоотборником в один прием или составляется из нескольких точечных проб, отобранных с соблюдением требований стандарта,

с определенного уровня резервуара, транспортной емкости или из одного тарного места (канистры, бочки и др.). На случай арбитражного анализа сохраняют контрольную пробу, которая является частью объединенной или точечной пробы. Объемы проб топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей для проведения анализов приведены в нормативной документации на конкретные виды продукции.

Отработанные нефтепродукты — отработанные масла, промывочные нефтяные жидкости, смеси нефти и нефтепродуктов, образующиеся при зачистке средств хранения, транспортировки или извлекаемые из нефтесодержащих вод. Должны собираться по маркам, сортам, группам или подгруппам в соответствии с ГОСТ 21046.

Отраслевой стандарт — нормативный документ, разрабатываемый на продукцию или услуги в случае отсутствия государственных стандартов страны или необходимости установления требований, превышающих или дополняющих требования государственных стандартов.

Охрана окружающей среды — 1) комплекс международных, государственных, региональных и локальных мероприятий (административных, хозяйственных, политических и общественных) по поддержанию параметров функционирования природных систем (физических, химических и биологических) в границах, обеспечивающих здоровье и благополучие человека; 2) отрасль экологических знаний, отражающих особенности деятельности человека в области сохранения различных природных ресурсов.

Очистка масел адсорбционная — очистка масляных дистиллятов, основанная на адсорбции адсорбентами (природные отбеливающие земли или глины) от имеющихся в маслах нежелательных примесей (смолы, соли нафтенных кислот, кислый гудрон, сульфокислоты, остатки минеральных кислот и селективных растворителей). При перколяционной адсорбционной очистке дистиллят (в чистом виде или с растворителем) фильтруют через слой зернистого адсорбента. При контактной очистке очищаемую

систему смешивают с тонко измельченным адсорбентом [при низких (80–90°C) или повышенных (100–300°C) температурах] с последующим отделением адсорбента фильтрованием.

Очистка масел селективная (избирательная) — обработка масляных дистиллятов селективными растворителями (нитробензол, фенол, фурфурол, н-метилпирролидон и др.) для удаления нежелательных компонентов масляных дистиллятов (ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и др.) экстракцией жидкости жидкостью. Разновидностью избирательной очистки является «дуосол-процесс», в котором применяют два не смешивающихся между собой растворителя. Очищенные дистилляты называют рафинатами селективной очистки.

Очистка масел кислотная — обработка масляных дистиллятов серной кислотой или олеумом (раствором триоксида серы в серной кислоте) с последующим удалением остатка (кислые гудроны). Масла после кислотной очистки в небольших количествах содержат нежелательные кислые продукты, поэтому их обрабатывают щелочами и адсорбентами (отбеливающими глинами и др.). При кислотной очистке образуется много кислого гудрона, трудно поддающегося утилизации и загрязняющего окружающую среду. Применяется при получении белых масел.

Пакет присадок — сбалансированная смесь присадок различного функционального назначения, позволяющая получить товарный нефтепродукт с требуемыми свойствами и заданного качества.

Парафиновые углеводороды (парафины, алканы, насыщенные, метановые или предельные углеводороды) — углеводороды с открытой цепью (ациклические), содержащие только сигма-связи, имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} . Алканы, не имеющие боковых цепей, называют нормальными и обозначаются приставкой «н-» (н-бутан), с разветвленной — изомерами и обозначаются приставкой «изо-» (изобутан). Чем сложнее молекула вещества и выше ее молекулярная масса, тем больше у нее изомеров.

Пассивировация (пассивирование): 1) при трении — термодинамически неизбежный процесс взаимодействия механически активированных поверхностей трения с активными компонентами смазочной среды с образованием вторичных структур; 2) при коррозии металлов — образование защитной пленки оксида на поверхности металла, препятствующей его коррозии.

Пептизация — самопроизвольное диспергирование, проявляющееся в переходе осадка, образовавшегося при коагуляции, в коллоидный раствор.

Перегонка — разделение жидких смесей, основанное на отличии состава жидкости от состава образующегося из нее пара; проводят частичным испарением разделяемой смеси жидкостей с последующей конденсацией образующихся паров.

Перегонка атмосферная — перегонка при атмосферном давлении.

Перегонка вакуумная — перегонка при пониженном давлении.

Перегонка простая — однократная перегонка.

Перегонка с водяным паром — перегонка, при которой для понижения температуры кипения смеси в нее дополнительно вводят водяной пар.

Перегонка с дефлегмацией — перегонка, дистиллят в которой обогащается частичной дефлегмацией.

Перегонка фракционная (дробная) — простая перегонка, дистиллят в которой отбирается по фракциям.

Пероксиды (перекиси) — оксиды, в которых степень окисления кислорода больше -2 (-1 ; $-0,5$) [Na_2O_2 ; K_2O_4 и др.].

Петролатум — смесь парафина, церезина и масла; вязкая светло-коричневая масса, образующаяся при сернокислотной очистке нефтяных масел.

Пикнометр — прибор для определения относительной плотности жидкостей.

Пиролиз — разложение веществ при высоких температурах; разновидность термического крекинга. Проводится при высокой температуре (650 – 750°C) и низком давлении (близком к атмосферному). Применяют для получения

ароматических углеводородов, ацетилен и газа для нужд промышленности.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — вещества, способные концентрироваться на поверхности раздела фаз, что приводит к снижению межфазового пограничного натяжения.

Повреждаемость — резко выраженное разрушение поверхностей трения, сопровождающееся изменением их геометрического состояния.

Повреждение — результат повреждаемости поверхностей трения.

Пожаровзрывоопасность нефтепродуктов — совокупность свойств, характеризующих способность нефтепродукта к возникновению и распространению горения; следствием горения, в зависимости от его скорости и условий протекания, являются пожар (диффузионное горение) или взрыв (дефлаграционное горение предварительно перемешанной смеси горючего с окислителем); группа пожаровзрывоопасности нефтепродуктов определяется в соответствии с ГОСТ 2.1.007.

Полимеры — высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся атомных группировок или звеньев, соединенных между собой химическими связями, являющиеся продуктами реакции полимеризации или поликонденсации.

Полусухое трение — технический термин, обозначающий рубежный режим между трением со смазкой и сухим трением.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) — максимальное содержание вредных веществ в природной (атмосфере, гидросфере, литосфере) среде, выше которого возникает угроза здоровью и жизни человека.

Противоизносные свойства — эксплуатационные свойства, характеризующие изнашивание трущихся поверхностей, возникающее при наличии смазочных материалов или топлива.

Прямая перегонка нефти — разделение нефти на фракции при атмосферном давлении. При прямой перегонке

получают фракции светлых нефтепродуктов (бензин, лигроин, керосин, газойль) и мазут.

Регенерация масел — восстановление первоначальных качеств отработанных масел для повторного их использования.

Региональный стандарт — стандарт, принятый региональной международной организацией по стандартизации.

Ржавление — коррозия черных металлов (сплавов железа — чугунов и сталей).

Ржавчина — продукты коррозии черных металлов, являющиеся смесью частично гидратированных оксидов железа, образующихся на поверхности железных изделий под воздействием окружающей среды.

Резервуары — емкости различного объема, применяемые для изготовления и хранения нефтепродуктов. Они бывают металлическими, железобетонными, резиноканевыми. По конструкции их подразделяют на вертикальные и горизонтальные. По способу установки различают резервуары заглубленные, полузаглубленные и наземные.

Риформинг каталитический — переработка бензиновых фракций с целью улучшения их антидетонационных свойств. Проводят в присутствии платиновых (платформинг) и других катализаторов при 450–560°C и давлении водорода до 40 атм. Сырьем для риформинга служат низкооктановые бензины, керосины, узкие керосиногазойлевые фракции. Бензины риформинга являются основным компонентом при получении высокооктановых бензинов.

Светлые нефтепродукты — продукты нефтепереработки с температурой кипения до 360°C, применяемые как топливо в системах питания поршневых двигателей с искровым зажиганием, авиационных газотурбинных двигателей, дизелей и газотурбинных двигателей наземных и морских транспортных средств и для коммунально-бытовых и других целей.

Сертификация — процедура, в которой третья (независимая) сторона дает письменную гарантию того, что продукция, процесс или услуга соответствуют заданным требованиям. Она может быть обязательной или добровольной, проводимой по инициативе изготовителя, поставщика или потребителя продукции. Сертификации подлежат топлива (автомобильные, дизельные, бытовые, мазуты), масла моторные (бензиновые, дизельные, универсальные), пластичные смазки, смазочно-охлаждающие технологические средства и битумы.

Синергизм — явление, характеризующееся тем, что суммарный эффект воздействия каких-либо факторов на объект или систему больше суммы эффектов воздействия каждого из них, взятого в отдельности.

Склады нефти и нефтепродуктов — комплекс технологических строений, сооружений и установок, предназначенных для приема, хранения и выдачи нефти и нефтепродуктов, а также подсобно-производственные и бытовые строения и сооружения, обеспечивающие их нормальную эксплуатацию.

Смазочные материалы — общее название материалов (масла смазочные, смазки пластичные, смазочно-охлаждающие технологические средства и др.), применяемые в технике для обеспечения условий нормального трения и изнашивания деталей машин и механизмов, а также для защиты их от нежелательных воздействий и загрязнений.

Совместимость с материалами — эксплуатационное свойство, характеризующее особенности и результаты процессов коррозии материалов, разрушения и набухания, изменения технических характеристик резин, герметиков и других уплотнительных материалов, которые могут протекать при их контакте с топливом.

Сольватация — взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, приводящее к образованию сольватов.

Сольваты — продукты сольватации, представляющие собой молекулы или ионы растворенного вещества, окру-

женные оболочкой из молекул растворителя, которая удерживается электростатическими и ван-дер-ваальсовыми силами, координационными и водородными связями.

Соллобилизация (коллоидное растворение) — самопроизвольный переход в раствор нерастворимых или малорастворимых веществ под действием поверхностно-активных веществ, находящихся в виде малых добавок в растворителе.

Сополимеры — полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов мономерных звеньев.

Сорбат — химическое соединение или смесь веществ, поглощаемые сорбентом в процессе сорбции.

Сорбент — химическое соединение или смесь веществ, поглощающие сорбат в процессе сорбции.

Сорбция — общее название явлений и процессов массопередачи, в которых происходит поглощение твердым телом или жидкостью веществ из окружающей среды (см. также абсорбция, адсорбция).

Сохранимость — эксплуатационное свойство, определяющее стабильность показателей качества топлив при хранении.

Сродство к кислороду — потенциальная возможность взаимодействия вещества (металлов и др.) с кислородом.

Стандарт — нормативный документ, разработанный, как правило, на началах отсутствия противоречий по существенным вопросам со стороны большинства заинтересованных сторон и утвержденный признанным органом, в котором установлены для общего и многократного использования правила, требования, общие принципы или характеристики, относящиеся к различным видам деятельности или их результатам для достижения оптимальной степени упорядоченности в определенной области. В зависимости от организации, его принявшей, стандарт может иметь категорию международного, регионального, межгосударственного, национального, отраслевого, научно-технических и инженерных обществ, предприятий и др.

Стандарт научно-технических и инженерных обществ (союзов) — нормативный документ, разрабатываемый в случае необходимости распространения и внедрения систе-

матризованных и обобщенных результатов фундаментальных и прикладных исследований, полученных в определенных отраслях знаний или сферах профессиональных интересов. Требования этих стандартов не должны противоречить обязательным требованиям государственных и отраслевых стандартов.

Стандарт предприятия — нормативный документ, разрабатываемый на продукцию (процессы, услуги), вырабатываемую (выполняемую, предоставляемую) только на конкретном предприятии. Требования не должны противоречить обязательным требованиям государственных и отраслевых стандартов.

Стандартизация — деятельность с целью достижения оптимальной степени упорядочения в определенной отрасли путем установления положений для общего и многообразного использования относительно реально существующих или возможных задач.

Сублимация — переход из твердого агрегатного состояния в газообразное, минуя жидкое состояние.

Сульфиды — бинарные соединения серы с другими химическими элементами (кроме кислорода и галогенов). К ним относят и неорганические вещества с более электроположительными элементами, и органические соединения с общей формулой R_1-S-R_2 , где R_1 и R_2 — органические радикалы.

Сухое трение — технический термин, обозначающий условия трения в паре без введенного смазочного материала или трение в экстремальных условиях, когда введенный смазочный материал не выполняет свои функции.

Схватывание (задир) в нефтехимии — вид повреждаемости поверхностей при трении в результате взаимной диффузии атомов трущихся тел, образования и разрушения локальных соединений (узлов сварки) на трущихся поверхностях; различают схватывание I рода (при малых скоростях и высоких нагрузках) и II рода (при высоких скоростях и нагрузках).

Схватывание I рода (холодный задир) — недопустимый процесс повреждаемости поверхностей трения,

развивающийся в результате пластической деформации поверхностей, возникновения локальных металлических связей, их деформации и разрушения с отделением частиц металла и (или) налипанием на поверхности трения. Возникает при трении скольжения с малыми скоростями относительного перемещения и удельными нагрузками, превышающими предел текучести на участках фактического контакта при отсутствии разделяющих слоев смазочного материала или защитных вторичных структур. Является одним из самых опасных видов повреждаемости деталей машин.

Схватывание II рода (горячий задир) — недопустимый процесс повреждаемости поверхностей трения, обусловленный пластической деформацией нагреванием, размягчением поверхностей, образованием и разрушением локальных металлических связей.

Технические условия — нормативный документ, разрабатываемый для установления требований, регулирующих взаимоотношения между поставщиком (разработчиком, производителем) и потребителем (заказчиком) продукции, для которой отсутствуют государственные или отраслевые стандарты (или в случае необходимости конкретизации требований указанных документов). Порядок разработки, построения, оформления, согласования, утверждения, обозначения и регистрации технических условий регламентируются ДСТУ 1.3–93.

Титр — число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Титрант — раствор реагента или включающая его газовая смесь с точно известной концентрацией, применяемой в титриметрическом анализе.

Титрование — определение концентрации раствора постепенным прибавлением к нему контролируемого количества реагирующего с ним титранта до достижения конечной точки титрования.

Токсичность нефтепродукта — экологический показатель, отражающий воздействие нефтепродукта и продуктов

его сгорания и разложения на человека и окружающую среду.

Трение со смазкой — вид трения в паре при наличии на трущихся поверхностях смазочного материала; различают жидкостное и граничное трение.

Углеводороды — органические соединения, состоящие из углерода и водорода. Различают алканы (парафины), нафтены (циклоалканы и др.), арены и непредельные (разные классы) углеводороды. Широко распространены углеводороды смешанного строения: нафтено-парафиновые, нафтено-ароматические, ароматико-парафиновые и др. Практически вся масса нефти состоит из углеводородов.

Унификация — выбор оптимального количества разновидностей продукции, процессов, услуг, значений их параметров и размеров.

Фиксаналы — запаянные стеклянные ампулы заводского производства, содержащие строго определенное (обычно 0,1 моль) количество химического соединения; предназначены для приготовления титров.

Флегма — часть дистиллята, возвращаемая на верхнюю тарелку ректификационной колонны для ее орошения.

Флокуляция — вид коагуляции, при которой частицы дисперсной фазы образуют рыхлые хлопьевидные агрегаты (флокулы).

Фракция нефтяная — часть нефти или нефтепродукта, выкипающая в определенном температурном диапазоне.

Хемосорбция — адсорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием между молекулами сорбата и сорбента.

Цепные реакции — химические реакции, в которых участвуют активные частицы — атомы, свободные радикалы и другие частицы, причем в результате взаимодействия активной частицы с исходной молекулой образуются новые

активные частицы, реагирующие с исходными молекулами, что вызывает цепи превращений. Цепные реакции, во время которых в результате взаимодействия активной частицы с молекулой образуется одна новая активная частица, называют неразветвленными (открытоцепными); если образуется две активные частицы и более — разветвленными.

Электролиз — химические реакции, протекающие под воздействием электрического тока на электродах в растворах или расплавах электролитов и в твердых электролитах.

Электролиты — системы, которые в жидком или твердом состоянии имеют ионную проводимость.

Электроотрицательность — количественная характеристика способности атомов химического элемента поляризовать образуемые ими ковалентные связи.

Электроотрицательность абсолютная — полусумма энергий ионизации и сродства к электрону.

Электроотрицательность относительная — это частное от деления абсолютной электроотрицательности данного химического элемента к абсолютной электроотрицательности актиния или другого химического элемента, у которого она принята за «1» ($\text{ЭО}_{\text{отн}}$).

Эпитаксия — явление ориентированной кристаллизации на поверхности кристалла-подложки.

ЛИТЕРАТУРА

Адельсон С. В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М. Технология нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1985. — 607 с.

Белов П. С. Основы технологии нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1982. — 280 с.

Мановян А. К. Технологии переработки природных энергоносителей. — М.: Химия, Колосс, 2004. — 465 с.

Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. — СПб.: Химиздат, 2005. — 912 с.

Проскурякова В. А., Драбнина А. Е. Химия нефти и газа. — Л.: Химия, 1989. — 420 с.

6.Тупикин Е. И. Химия. В 2 ч. Ч. 2. Органическая химия: Учебник. М.: Юрайт, 2017. — 197 с.

7.Тупикин Е. И. Химия. В 2 ч. Ч. 1. Общая и неорганическая химия: Учебник. М.: Юрайт, 2017. — 385 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
----------------	---

Раздел первый

Общая характеристика нефти

1.1. Нефть — природный жидкий минерал	7
1.1.1. Общая характеристика особенностей природной нефти	7
1.1.2. Происхождение нефти	15
1.1.3. Нефть и проблемы экологии	21
1.2. Характеристика органических веществ, образованных углеродом и водородом, входящих в состав нефтей	29
1.2.1. Важнейшие понятия и сведения из органической химии, необходимые для понимания нефтехимии	29
1.2.2. Химическая связь в органических веществах	36
1.2.3. Общая характеристика особенностей химии парафинов	47
1.2.4. Метан	52
1.2.5. Нафтенны	57
1.2.6. Алкены (олефины, этиленовые углеводороды)	62
1.2.7. Арены(ароматические углеводороды)	67
1.3. Гетероатомные соединения, входящие в состав нефти	80
1.3.1. Кислородсодержащие органические вещества нефти. Фенолы. Карболовая кислота, фенолы нефти. Общие положения ..	80
1.3.2. Краткая характеристика нефтяных кислот ..	88
1.3.3. Краткая характеристика нейтральных кислородных соединений нефтей	93
1.4. Гетероциклические органические вещества, входящие в состав нефти	96
1.4.1. Общая характеристика гетероциклических органических соединений	96

1.4.2. Характеристика гетероатомных серосодержащих соединений, входящих в состав нефти.	98
1.4.3. Характеристика гетероатомных азотсодержащих соединений, входящих в состав нефти.	101
1.4.4. Общая характеристика смол, асфальтенов и комплексов гетероциклических соединений с металлами.	104
1.5. Химический анализ нефти и нефтепродуктов	110
1.5.1. Роль химического анализа в нефтехимии. Общие понятия.	110
1.5.2. Краткая характеристика химического элементарного состава нефти и нефтепродуктов.	113
1.5.3. Общая характеристика хроматографических методов анализа.	116

Раздел второй

Методы переработки нефти, типовая аппаратура. Первичная переработка нефти

2.1. Общая характеристика переработки нефти.	127
2.1.1. Основные этапы подготовки нефти к переработке.	127
2.1.2. Общая характеристика процессов переработки нефти.	134
2.2. Первичная переработка нефти, типовые технологические установки ее реализации.	139
2.2.1. Характеристика первичной переработки нефти.	139
2.2.2. Характеристика типовых технологических установок для реализации первичной переработки нефти.	147

Раздел третий

Вторичная и третичная переработка нефти

3.1. Особенности вторичной переработки нефти.	173
3.1.1. Общая характеристика вторичной нефтепереработки.	173
3.1.2. Крекинг нефтепродуктов.	180

3.2. Особенности третичной переработки нефти	196
3.2.1. Характеристика третичной нефтепереработки	196
3.2.2. Характеристика специфических процессов переработки нефти, связанных с третичной нефтепереработкой и крекингом	199
3.2.3. Характеристика продуктов, получающихся при третичной и вторичной переработке нефти	203

Раздел четвертый

Состав и свойства топлив на основе нефтепродуктов.

Мембранные реакторы

4.1. Состав и свойства топлив	209
4.1.1. Классификация нефтепродуктов	209
4.1.2. Состав и эксплуатационные свойства основных видов топлива. Бензины, лигроин	214
4.1.3. Состав и эксплуатационные свойства керосинов, дизельного топлива и газойля . .	226
4.1.4. Состав и эксплуатационные свойства нефтяных масел, битумов, остаточного топлива и нефтяного кокса	237
4.2. Реакторы в нефтеперерабатывающей промышленности, экспертный анализ нефтепродуктов	265
4.2.1. Общие сведения о реакторах, применяемых в нефтеперерабатывающей промышленности	265
4.2.2. Обзор расчетов, применяемых в нефтехимии и нефтепереработке. Экспертный анализ нефтепродуктов	275
Заключение	288
Глоссарий	291
Литература	316

Евгений Иванович ТУПИКИН

ОБЩАЯ НЕФТЕХИМИЯ

Учебное пособие

Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией естественнонаучной
литературы *М. В. Рудкевич*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 178-65-85, 722-72-30; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 19.02.19.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 16,80. Тираж 50 экз.

Заказ № 184-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.