

## Химия нефти и Термокаталитические превращение углеводородов

### ЛЕКЦИЯ №1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О НЕФТИ И ГАЗЕ

#### Мировые источники энергии

Для существования и развития человеческого общества необходимы источники энергии.

По степени долговечности источники энергии делятся на возобновляемые и невозобновляемые. К возобновляемым или неисчерпаемым источникам энергии относятся: солнечная энергия, энергия ветра, энергия приливов и отливов, гидроэнергия, геотермальная энергия.

Невозобновляемые источники энергии: атомная энергия и энергия каустобиолитов. Каустобиолиты — это горючие полезные ископаемые (каусто - горючий, биос - органический, литос — камень). К ним относятся каменный уголь, нефть, природные углеводородные газы, сланцы, торф.

Ежедневно на Землю поступает  $1,5 \cdot 10^{22}$  Дж солнечной энергии. Около 30 % солнечных лучей отражается облаками и земной поверхностью, но большая часть проникает через атмосферу. Нагревая атмосферу, океаны и сушу, солнечное тепло вызывает ветры, дожди, снегопады и океанские течения.

Однако вся энергия вновь излучается в холодный космос, сохраняя земную поверхность в тепловом равновесии. Небольшая часть солнечной энергии аккумулируется в озёрах и реках, другая же часть — в живых растениях и животных. Солнечная энергия обладает такими свойствами, которые не встречаются ни у одного другого источника: она возобновляема, экологически чиста, управляема, по величине в тысячи раз превосходит всю ту энергию, которая используется в настоящее время. Солнечная энергия используется для обогрева теплиц, домов, аккумулируется в солнечных батареях, которые преобразуют солнечную радиацию в электроэнергию, на космических кораблях применяются солнечные панели или фотоэлементы, обеспечивающие космонавтов электроэнергией при работе в открытом космосе. Недостаток этой энергии в том, что солнечные лучи рассеиваются земной поверхностью и требуется большая поверхность, собирающая солнечный свет.

Примерно 46% поступающей солнечной энергии поглощается океаном, сушей и атмосферой. Эта энергия вызывает ветры, волны и океанские течения, нагревает моря и порождает колебания погоды. Оценка энергии ветра в глобальном масштабе – порядка  $10^{15}$  Вт, однако большая часть энергии сосредоточена в ветрах, дующих на заоблачных высотах, и, следовательно, недоступна для использования на поверхности суши. Устойчивые поверхностные ветры обладают мощностью порядка  $10^{12}$  Вт и могут быть использованы ветряными мельницами и в перевозках по морю.

В последние годы производство ветровой энергии в мире ежегодно увеличивается на 28 %. Предполагается, что к 2020 году на эту энергию будет приходиться до 10 % производимого в мире электричества.

В 2005 году принят закон Азербайджанской Республики о применении энергии Солнца и ветра, которых достаточно в стране.

Приливы являются результатом гравитационного притяжения Луны и Солнца, причём воздействие Луны значительно больше. Сила приливов является выражением силы вращения планеты. Высота приливов не везде одинакова. Она редко превышает один метр при больших глубинах в океане, а над континентальным шельфом может достигать до 20 метров. Мощность приливов оценивается в  $0,85 \cdot 10^{20}$  Дж. Во Франции (река Ранс) и в России (Кислая Губа) станции уже генерируют электричество из приливных волн. В утилизации приливов и отливов существует много проблем. Для эффективной работы станций требуется высота приливной волны более 5 м и наличие перекрытых лёгкими плотинами заливов — эстуариев. Но почти везде прибрежные приливы имеют высоту около 2 м и только, примерно, 30 мест на Земле удовлетворяют указанным требованиям. Энергия приливов может иметь достаточно важное значение в будущем, потому что является одной из немногих энергетических систем, которые действуют без серьёзного ущерба для окружающей среды.

Примерно 23 % солнечной радиации уходит на испарение воды, выпадающей затем в виде дождя и снега. Энергия этой воды представляет собой возобновляемые ресурсы. Примитивным образом сила воды использовалась за тысячи лет до двадцатого столетия, когда началось широкомасштабное перекрытие рек для производства электроэнергии. Из всех возобновляемых энергетических ресурсов наиболее интенсивно используется сила воды. Но неблагоприятным обстоятельством является то, что плотины имеют конечный и, скорее всего, короткий срок жизни. Движущийся поток воды переносит груз тонких глинистых частиц в виде суспензии; как только поток перекрывается, и скорость воды падает, этот материал отлагается, и резервуар может быть целиком заполнен ими за 50-200 лет. Наибольший неосвоенный потенциал этой энергии может быть использован там, где имеются большие запасы энергии воды.

При погружении в глубь земли на 1 км температура увеличивается от 15 до 75 °С. В ядре земли температура, вероятно, превышает 5000 °С. В среднем из недр к поверхности поступает  $6,3 \cdot 10^6$  Дж энергии. Кроме того, геотермальная энергия связана с распадом таких радиоактивных элементов как  $U^{238}$ ,  $U^{235}$ ,  $Th^{232}$ ,  $K^{40}$ , которые в рассеянном виде распространены в недрах повсеместно. При этом подземные воды нагреваются и выходят на поверхность в виде пара и горячей воды (гейзеры). Геотермальные горячие воды

используются в Исландии, Японии, Италии, Индонезии, на Филиппинах, России, Америке и Новой Зеландии для обогрева домов, плавательных бассейнов, теплиц. Но они имеют всё же малое значение по сравнению с производством электроэнергии.

Атомную энергию можно получить с помощью двух процессов. Первый — слияние или синтез лёгких элементов, таких как водород и литий, при котором образуются более тяжёлые элементы. Это процессы, идущие на Солнце и в водородной бомбе, но они трудно контролируемы; возможно, в будущем синтез таких элементов может стать главным источником энергии. Второй процесс — деление (распад) тяжёлых элементов, таких как уран и торий. Это процесс, идущий в атомной бомбе. Поскольку эта реакция может быть контролируема, деление тяжёлых элементов уже используется для генерации электричества на атомных электростанциях. Природной способностью к распаду обладает только уран-235, который составляет всего 0,7 % общего количества природных атомов урана. Цепная реакция урана-235 впервые была осуществлена профессором Энрико Ферми 2 декабря 1942 года в одном из наиболее важных экспериментов в истории Земли. Стоимость выделения атомов урана-235 высока. Однако при распаде одного атома урана-235 высвобождается  $3,2 \cdot 10^{11}$  Дж энергии. Поскольку в 1 г атома урана-235 содержится около  $2,56 \cdot 10^{21}$  атомов, то при распаде 1 г урана образуется около  $8,19 \cdot 10^{10}$  Дж, что эквивалентно энергии, получаемой при сгорании 2,7 т угля. В настоящее время на уране-235 работает около 300 атомных электростанций. Первое место по использованию атомной энергии занимает США (около 50 %), затем Европа (30 %) и Япония (12 %). При использовании атомной энергии остро стоит проблема безопасности, а также проблема утилизации радиоактивных отходов.

В настоящее время используются три вида горючих ископаемых: каменный уголь, нефть и природный газ. На их долю приходится около 90 % мировой энергии.

**Уголь.** Мировые запасы всех видов углей оцениваются в 13800 млрд.т., а дополнительные потенциальные ресурсы — в 6650 млрд. т. География распределения такова: примерно 43 % углей мира залегают в России, 29 % — в Северной Америке, 14,5 % — в странах Азии, главным образом в Китае, и 5,5 % — в Европе. На остальной мир приходится 8 %. Хотя уголь во всём мире не является ведущим видом топлива, в некоторых странах он всё ещё преобладает, и, возможно, в будущем трудности в снабжении нефтью и газом приведут к возрастающему использованию угля. При использовании угля возникает много трудностей. Он содержит от 0,2 % до 7 % серы, присутствующей в основном в виде пирита  $\text{FeS}_2$ , сульфата закисного железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и некоторых органических соединений. Когда уголь сгорает, выделяется окисленная сера, выбросы которой в атмосферу вызывают кислотные дожди и смог. Другая проблема — это сама добыча угля. Подземные методы разработки трудны и даже опасны. Разработка открытым методом более эффективна и менее опасна,

но вызывает нарушение поверхностного слоя на большой площади.

В современном мире основное применение в качестве источников энергии имеют нефть и природные углеводородные газы.

### **Ресурсы и добыча нефти**

В настоящее время нефть добывают на всех континентах, кроме Антарктиды. 48 государств добывают нефть, 43 — газ. Мировые разведанные извлекаемые запасы нефти составляют 250-270 млрд. тонн. Из них 121 млрд. тонн уже добыто, 160 млрд. тонн находится в открытых месторождениях. Основные запасы и добыча нефти приходится на Ближний и Средний Восток (Саудовская Аравия, Иран, Ирак, Кувейт, Абу-Даби и др.), Северную Африку (Ливия, Алжир, Нигерия, Египет и др.), Латинскую Америку (Венесуэла, Мексика, Бразилия, Аргентина и др.)

Главные нефтедобывающие регионы мира — страны, обладающие крупными ресурсами нефти. Лидируют по добыче 3 государства, на долю которых приходится 45 % всей добываемой нефти — Саудовская Аравия, США, Россия. Первое место в мире по объёму добычи занимает Россия. В десятку крупных нефтедобывающих стран мира (более 100 млн.т/год) входят также Иран, Китай, Норвегия, Венесуэла, Мексика, Ирак, Великобритания, Ливия, Канада и Нигерия. В настоящее время в мире ежегодно добывается и перерабатывается более 3 млрд. тонн нефти и 2,5 трлн. м<sup>3</sup> природного газа.

В мире насчитывается более 40 тыс. известных месторождений нефти, из них 40 — сверхгигантских, то есть таких, в которых запасы превышают 5 млрд. баррелей. 26 из этих 40 месторождений расположены в Персидском заливе. Более того, в то время как добыча на гигантских месторождениях, особенно в США и России, достигла пика и начала сокращаться, добыча нефти из ближневосточных месторождений растёт. Важное значение имеет такой показатель, как отношение запасов нефти к её добыче. В США, где уже добыто 60 % промышленной нефти, это отношение составляет 10/1, в Норвегии — также 10/1, в Канаде — 8/1, в Иране — 53/1, в Саудовской Аравии — 75/1, ОАЭ — 75/1, в Кувейте — 116/1 и Ираке — 526/1.

Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 154,9 трлн.м<sup>3</sup>. По разведанным запасам первое место в мире занимает Россия — 31 %. Одна треть общемировых запасов приходится на Ближний и Средний Восток, где он добывается преимущественно попутно с нефтью: Иран 14,9 % от общемировых запасов, Абу-Даби (4,0 %), Саудовская Аравия (3,9 %) и Кувейт (0,9 %). На американском континенте находится 12,7 % от мировых запасов газа, в том числе, США 3,1 %.

Западная Европа обладает 2,9 % от мировых запасов газа, в том числе, Норвегия 0,8 %, Нидерланды 1,1 % и Великобритания 0,5 %.

В мире имеются уникальные месторождения газа с запасами более 1 трлн. м<sup>3</sup>. Это в России (Уренгойское, Ямбургское, Астраханское, Оренбургское), Слохтерен (Нидерланды), Пазенун (Иран), Хасси-Ряиль (Алжир), Шахдениз (Азербайджан).

Азербайджанский сектор Каспия и весь Каспийский бассейн являются высокоперспективным районом с точки зрения нефте- и газоносности. С начала поисковых работ в азербайджанском секторе Каспия было открыто 25 нефтяных и газовых месторождений, 19 из них находится в эксплуатации, 6 месторождений ещё не разработаны. С начала эксплуатации в азербайджанском секторе Каспия было добыто 425 млн. т. нефти вместе с конденсатом и 310 млрд. м<sup>3</sup> газа, или же общим количеством 735 млн. т. углеводородного сырья. Как было установлено геофизическими методами, извлекаемые запасы и ресурсы углеводородов на суше Азербайджана и в его национальном секторе Каспия оцениваются примерно в 6-10 млрд.т.

С 1994 года разработана нефтяная стратегия Азербайджана. К этому времени в азербайджанском секторе Каспийского моря был открыт ряд крупных месторождений, таких как «Азери», «Чыраг», «Гюнешли», а также газоконденсатное месторождение «Шахдениз» с извлекаемым запасом более 1 трлн. м<sup>3</sup> газа и более 200 млн. т. конденсата.

Первым крупным шагом в реализации нефтяной стратегии Азербайджана по инициативе президента республики Гейдара Алиева явилось подписание с ведущими нефтяными компаниями соглашения по находящимся в азербайджанском секторе Каспийского моря месторождениям, которое ввиду значимости получило название «Контракт века». Экспорт Азербайджанской нефти и газа на международные рынки поставил вопрос их транспортировки. Построен нефтепровод Баку–Тбилиси–Джейхан протяжённостью 1760 км и газопровод Баку–Тбилиси–Эрзерум.

В 2008 году добыча нефти в Азербайджане составила 43 млн.т., ожидается, что к 2010 году эта цифра возрастёт до 50 млн. т. Нефть Азербайджана получается в основном из морских месторождений континентального шельфа. В нефтяной промышленности Азербайджана впервые в мире было осуществлено крупномасштабное строительство специальных сооружений для бурения и эксплуатации нефтяных месторождений в море.

В 1949 в Каспийском море было найдено одно из самых крупных морских месторождений нефти – «Нефтяные камни». Оно положило начало морской добыче нефти и газа во всём мире. В настоящее время морские ресурсы углеводородного сырья составляют более половины общемировых. Нефть и газ обнаружены на дне всех четырёх океанов. Добыча морской нефти достигла примерно одной трети от общей её добычи. Основная часть разведанных запасов и современная мировая добыча углеводородного сырья на континентальных шельфах сосредоточена в пяти регионах: Персидский залив,

озеро Маракомбо (Венесуэла и Колумбия), Мексиканский залив, Каспийское и Северное моря.

Одной из важнейших закономерностей развития мировой энергетики XXI века является дальнейшее преимущественное увеличение использования возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой, геотермической, приливов и отливов). В настоящее время в мировом энергетическом балансе их доля очень мала. Из возобновляемых источников энергии только гидроэнергия сохраняет заметное место, но как источник энергии она не может использоваться в качестве моторного и технологического топлив. Замедленное развитие использования возобновляемых источников энергии связано с технико-экономическими преимуществами использования нефти, газа, угля, ядерной энергии.

Доля нефти и газа в мировом энергетическом балансе систематически возрастает, они играют решающую роль в развитии экономики всех стран мира.

Но нельзя забывать тот факт, что нефть является невозобновляемым источником энергии. По статистическим данным известных специалистов по оценке нефтересурсов, их разведки и истощения (М.К. Хубберт, К. Кемпбел, Л.Ф. Иванко, В.Н. Щелкачёв, Н.П. Запивалов, А.А. Арбатов и др.) можно сделать следующие выводы относительно дальнейшего развития нефтегазового комплекса мира:

1. К началу XXI в. добыта половина всей извлекаемой нефти.
2. В настоящее время в мире потребляется в 3 раза больше нефти, чем восполняется.
3. 80 % добытой нефти в мире было до 1973 года, поэтому она была дешёвой
4. В настоящее время обнаружено около 90 % всей «активной» нефти в мире.
5. Период индустриальной нефтяной цивилизации составит 100 лет с 1930 по 2030 годы
6. Мировая добыча газа, который меньше исчерпан, чем нефть достигнет максимума к 2020 году.

Трудно определить насколько справедливы такие прогнозы, но во всяком случае ресурсы нефти не неисчерпаемы и поэтому необходимо решать проблему альтернативных источников сырья как для топливных целей, так и для нефтехимии. В качестве заменителей сырой нефти можно рассматривать торф и тяжёлую нефть. Крупные запасы торфа найдены в Канаде, Эстонии, Австралии, Бразилии, США, России, Китае.

Количество извлекаемой тяжёлой нефти в мире составляет примерно треть суммарных запасов нефти и газа.

До настоящего времени тяжёлую нефть использовали мало из-за её высокой вязкости и большого содержания серы, металлов и азота, что делает дорогостоящим её производство, транспортировку и очистку. В настоящее время на тяжёлую нефть приходится 3,5 % мирового производства нефти.

Как показывают исследования, проведённые компанией Chevron, в середине XXI века на долю тяжёлой нефти будет приходиться более половины мировых поставок энергоносителей.

В настоящее время более 85 % потребляемой в мире энергии получается за счёт ископаемого топлива: 40 % — в виде нефти, 22 % — за счёт угля и 23 % — в виде природного газа. Атомные электростанции дают до 7 %, и лишь 1 % приходится на геотермальные, солнечные и ветряные источники энергии, а также древесный уголь и энергию, получаемую за счёт переработки биоотходов. С момента наступления эры ископаемого топлива потребление энергии в мире возросло в 75 раз.

Горючие ископаемые вносят свой отрицательный вклад в проблему охраны окружающей среды. При их сжигании в атмосферу выбрасывается диоксид углерода, количество которого столь велико, что он не успевает поглощаться растениями и океаном. В результате этого уровень диоксида углерода в атмосфере медленно возрастает. Взаимодействие  $\text{CO}_2$  и электромагнитного излучения приводит к ряду экологических проблем. Коротковолновое излучение в виде света, приходящего от солнца, пронизывает атмосферу, не взаимодействуя с диоксидом углерода. Солнечные лучи нагревают сушу и море, и уже тепловая энергия излучается в пространство в виде длинноволновой радиации. Диоксид углерода замедляет прохождение её, что вызывает потепление атмосферы, а это в свою очередь ведёт к медленному потеплению климата на Земле. За последние 20 лет содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере выросло на 75 % в результате сжигания ископаемого топлива и на 25 % — вследствие вырубки лесов и изменений в характере землепользования. В течение XX века средняя температура всей поверхности Земли выросла на 1-1,5 °C.

Учёные предсказывают, что повышение температуры на 2-10 °C в ближайшие 100 лет, может иметь долгосрочные разрушительные последствия для экосистем Земли: таяние ледников и снежного покрова в Арктике, повышение уровня морей, рост количества осадков и штормов, резкие изменения погоды, разрушение и исчезновение среды обитания животных и растений, миграцию экосистем в северном направлении, масштабное исчезновение лесов и др.

В настоящее время пристальное внимание в качестве источника энергии привлекает водород. Водород — это самый распространённый элемент во Вселенной. Он составляет 75 % массы Вселенной; если бы его удалось использовать для получения энергии, человечество получило бы практически неограниченный её источник. Это самая лёгкая форма энергии, она наиболее эффективна при сжигании, и, что особенно важно, безопасна в экологическом отношении, при этом не выделяется диоксид углерода. Водород встречается на Земле повсеместно: он входит в состав воды, ископаемого топлива и всех

живых существ. Но он редко встречается в свободном и чистом виде. Он является энергоносителем, то есть вторичной формой энергии, которую приходится вырабатывать как электричество. В оборот производителей энергии вошло выражение «водородная экономика». Она предусматривает разные способы производства водорода.

В настоящее время почти половину производимого в мире водорода получают из природного газа конверсией в присутствии водяного пара, но при этом также выделяется диоксид углерода. Существует еще один способ получения водорода без использования ископаемого топлива. Это процесс электролиза, т.е. расщепления воды под действием электрического тока на водород и кислород. Необходимое для электролиза электричество предполагается получать из возобновляемых источников энергии, не связанных с углеродом, например, солнечной, ветровой, гидроэнергии и геотермальной энергии. Важнейшая особенность использования возобновляемых источников энергии для получения водорода заключается в том, что эту энергию можно преобразовывать в сохраняемую энергию и использовать в концентрированном виде при отсутствии выбросов CO<sub>2</sub>. Для концентрирования предлагается использовать топливные элементы.

Нефть находится в земных недрах в виде скоплений, объём которых колеблется от нескольких кубических миллиметров до миллиардов кубических метров. Залежи нефти и газа представляют собой твёрдые горные породы, типа песчаников и известняков, поровое пространство которых содержит нефть и газ. Глубина нефтяных месторождений составляет 500-3500 км, а основные запасы располагаются на глубине 800-2500 м.

Выявление запасов и подготовка к промышленной разработке нефти начинается с нефтеразведки. Вначале проводятся геологическая, аэромагнитная и гравиметрическая съёмки местности, геохимическое исследование пород и вод. Затем ведётся разведочное бурение скважин, в результате чего производится предварительная оценка запасов месторождения. Подсчитываются промышленные запасы нефти и даются рекомендации о вводе месторождения в эксплуатацию. Добывают нефть из скважин. Скважина представляет собой цилиндрическую небольшого диаметра выработку, создаваемую при помощи буровой установки. Начало скважины называется устьем, поверхность, ограниченная выработанными породами, называется стволом, а дно скважины — забоем.

Бурение скважины проводится с помощью забойных двигателей. Вначале в скважину вводят одну бурильную трубу, по мере углубления привинчивают новые трубы. Длина каждой трубы 6-10 м. Углубляется скважина при помощи турбобура. Для удаления разбуренной породы скважину промывают циркулирующим глинистым раствором.

Извлечение нефти из недр земли осуществляется фонтанным, компрессорным (газлифтным) и насосным методами.



Фонтанный метод применяется в начальный период эксплуатации, когда пластовое давление достаточно велико и нефть бьёт фонтаном. При этом скважину оборудуют специальной арматурой, которая позволяет герметизировать устье скважины. При компрессорном (газлифтном) методе в скважину компрессором закачивают газ, который смешивается с нефтью. Плотность нефти снижается, забойное давление становится ниже пластового, что вызывает движение нефти к поверхности земли.

При насосном методе на определённую глубину спускают насосы, которые приводятся в действие электродвигателем.

Отношение количества добытой нефти к первоначальному её запасу в залежи называется коэффициентом нефтеотдачи. Он зависит от геологического строения залежи, свойств породы, пластовых вод и самой нефти. Коэффициент нефтеотдачи пласта в настоящее время не превышает 50 %, а в случае вязких нефтей в недрах земли остаётся до 85 % разведанных запасов. Для повышения нефтеотдачи пласта применяют различные методы: закачку в пласт воды, растворов поверхностно-активных веществ, полимеров, растворителей и др. При этом снижается поверхностное натяжение на границе нефть–вода, увеличивается подвижность нефти и улучшается вытеснение её водой.

Одним из эффективных методов повышения нефтеотдачи считается нагнетание в пласт диоксида углерода. Растворение  $\text{CO}_2$  в нефти снижает её вязкость, увеличивает объём, создаёт благоприятные условия для её движения. Большую роль в увеличении эффективности разработки месторождений вязких нефтей играют тепловые методы воздействия на залежь: закачка в пласты горячей воды, пара и внутрипластовое горение. Но всё же добыть более 50 % нефти из залежи не удаётся. Оставшаяся там тяжёлая нефть — это потенциальные ресурсы, для извлечения которых нужны новые технологии.

### **Подготовка нефти к переработке**

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ — 50-100 м<sup>3</sup>/т, воду — 200-300 кг/т, минеральные соли — до 10-15 кг/т, механические примеси. В начальный период эксплуатации месторождения обычно добывается малообводнённая нефть, но по мере её добычи обводнённость увеличивается и достигает 90-98 %. Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает её транспортировку и переработку. Механические примеси, состоящие из взвешенных частиц песка, глины, известняка, а также поверхностно-активных соединений нефти, адсорбируясь на поверхности глобул воды, образуют нефтяные эмульсии. На нефтепромыслах сырую нефть из группы скважин подают в трапы-газосепараторы, где за счёт последовательного снижения давления попутный газ отделяют от нефти. Затем газ частично освобождают от увлечённого конденсата в промежуточных приёмниках и направляют на газоперерабатывающий завод. После газо-

сепараторов в нефтях остаётся ещё до 4 % растворённых газов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Эти газы, а также легкие фракции нефти при хранении и транспортировке могут отделяться, что в свою очередь приведет к потере и загрязнению окружающей среды. Поэтому во многих месторождениях нефть стабилизируется ректификацией. В стабилизированных нефтях количество C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов составляет до 1%, в то время как в нестабилизированных нефтях это количество составляет 2-3%.

В данный момент количество растворенных в нефти газов определяется с помощью газожидкостной хроматографии.

На основании хроматографического анализа массовая доля всех компонентов газовой смеси вычисляется по нижеуказанной формуле:

$$X_i = (S_i A / m_2) \cdot 100$$

где S<sub>i</sub> – приведенная площадь типа газовых углеводородов, мм<sup>2</sup>, A – коэффициент степени по n-гексану, г/мм<sup>2</sup>, m<sub>2</sub> – масса навески, г.

Коэффициент степени (A) вычисляется следующим образом:

$$A = m_1 X / S \cdot 100$$

где m<sub>1</sub> – масса смеси, приготовленная для подачи в хроматограф (смесь нормального гексана (2,5-3% в объеме) и додекана); X – массовая доля нормального гексана в приготовленной смеси, %; S – площадь пика нормального гексана, мм<sup>2</sup>.

В трапах газосепараторов одновременно с отделением газа происходит и отстой сырой нефти от механических примесей и основной массы воды, поэтому эти аппараты называют также отстойниками. Далее нефть подают в отстойные резервуары, из которых её направляют на установку подготовки нефти (УПН), включающую процессы её обезвоживания, обессоливания и стабилизации.

Находящиеся в нефти соли NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> при гидролизе образуют HCl, который вызывает коррозию аппаратуры. Содержание солей в нефти, поставляемой на нефтеперерабатывающий завод, не должно быть более 50 мг/л, а в нефти на перегонку не более 5 мг/л. Кроме вышеуказанных в нефти также могут содержаться ионы K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и т.д.

Чистая нефть, не содержащая углеводородных примесей, особенно солей металлов, и пресная вода, взаимно нерастворимы, и при отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии примесей система нефть–вода образует труднорастворимую нефтяную эмульсию.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимонерастворимых жидкостей, в которой одна диспергирована в другой в виде мельчайших капель (глобул). Различают два типа эмульсий: нефть в воде и вода в нефти.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются

эмульгаторами, вещества разрушающие эмульсии – деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются такие полярные вещества нефти, как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, парафины и церезины, а также различные органические примеси.

На установках обезвоживания и обессоливания нефти широко применяются водорастворимые, водонерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Наибольшее применение нашли неионогенные деэмульгаторы. В качестве промышленных деэмульгаторов используются оксиалкенилированные органические соединения, например, оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК), с числом углеродных атомов более 20.

Промышленный процесс обезвоживания и обессоливания нефти осуществляется на установках ЭЛОУ (электрообезвоживающая, обессоливающая установка) в электродегидрататорах, где происходит химическая, электрическая, тепловая и механическая обработка нефтяных эмульсий. Содержание воды в нефти составляет при этом от следов до 0,1%.

## **Лекция 2. Состав и классифицирование нефтей**

После предварительной очистки нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы. Здесь она окончательно очищается от солей и обезвоживается. Первичной переработкой (прямой перегонкой) называется процесс получения нефтяных фракций, различающихся по температуре кипения, без термического распада компонентов нефти. Вторичная переработка предусматривает деструктивные процессы и очистку нефтепродуктов (каталитический крекинг, риформинг, гидрокрекинг, гидроочистку и др.). Эти процессы предназначены для изменения химического состава нефти путём термического и каталитического воздействия.

На современных нефтеперерабатывающих заводах основным первичным процессом является прямая перегонка для разделения нефти на фракции. В настоящее время перегонку производят в одноступенчатых или двухступенчатых установках. В одноступенчатых установках, где перегонку ведут при атмосферном давлении, получают бензиновую и другие высококипящие фракции. На двухступенчатых установках, вначале ведут перегонку при атмосферном давлении до образования мазута, а затем мазут перегоняют под вакуумом.

Двухступенчатые установки перегонки нефти называются АВТ (атмосферно-вакуумная трубчатка). Обычно они сочетаются с электрообезвоживающей, обессоливающей установкой — ЭЛОУ АВТ).

При атмосферной перегонке получают следующие фракции:

Н.к. (начало кипения) — 140 °С — бензиновая фракция

140-180 °С — лигроиновая фракция

140-220 °С (180- 240 °С) — керосиновая фракция

180-350 °С (220 – 350 °С, 240-350 °С) — дизельная фракция (лёгкий или атмосферный газойль, соляровый дистиллят).

Остаток после отбора фракций, выкипающих выше 350 °С, называется мазутом. Мазут разгоняют под вакуумом, при этом в зависимости от направления переработки нефти получают следующие фракции:

350-500 °С — вакуумный газойль

> 500 °С — вакуумный остаток (гудрон)

Для получения масел:

300–400 °С (350-420 °С) — лёгкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)

400–450 °С (420 – 490 °С) — средняя масляная фракция (машинный дистиллят)

450–490 °С — тяжёлая масляная фракция (цилиндровый дистиллят)

Продукты с температурой кипения ниже 350 °С называются светлыми, выше 350 °С — тёмными.

Нефть - это дисперсная система, характеризующаяся сложной внутренней организацией, способной изменяться под действием внешних факторов. Она состоит из углеводородных и неуглеводородных компонентов. Основными элементами, составляющими нефть, являются углерод и водород: С — 83-87 %, Н — 11,5-14 %. Из других элементов в состав нефти в заметных количествах входят сера, азот и кислород. Содержание серы колеблется от тысячных долей до 6-8 %, в отдельных случаях до 14 %, азота 0,02-1,7 %, кислорода — 0,05-3,6 %. Углерод и водород находятся в нефти в виде углеводородов. В нефтях обнаружены следующие группы углеводородов:

1. Алканы (парафины) содержатся в нефти в 3-х агрегатных состояниях: С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub> — газы, С<sub>5</sub>-С<sub>15</sub> — жидкие, С<sub>16</sub>-С<sub>60</sub> — твёрдые.

2. Циклоалканы (нафтены) — содержащие пяти- и шестичленные циклы.

3. Ароматические углеводороды, содержащие одно- или несколько бензольных колец.

Наиболее широко представлены углеводороды смешанного (гибридного) строения, содержащие одновременно углеводороды различных групп. Что касается непредельных углеводородов (алкенов), то они ни в нефти, ни в природном газе не содержатся и образуются только в результате различных термических процессов нефтепереработки (крекинг, пиролиз).

Поскольку свойства нефти определяют направление её переработки и влияют на качество получаемых продуктов необходимо классифицировать нефти относительно их свойств и возможности направления переработки. На начальном этапе развития нефтяной

промышленности основным показателем качества нефти была плотность. Нефти делили на лёгкие ( $\rho_{15}^{15} < 0,828$ ), утяжелённые ( $\rho_{15}^{15} = 0,828-0,884$ ) и тяжёлые ( $\rho_{15}^{15} > 0,884$ ). В лёгких нефтях содержится больше бензиновых и керосиновых фракций, и сравнительно мало серы и смол. Из таких нефтей вырабатывают смазочные масла высокого качества. Тяжёлые нефти характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтовых веществ, гетероатомных соединений и поэтому мало пригодны для производства масел и топлив.

Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ) предложена химическая классификация нефтей. За основу этой классификации принято преимущественное содержание в нефти одного или нескольких групп углеводородов. Различают шесть типов нефтей: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафиново-нафтеново-ароматические, нафтеново-ароматические и ароматические.

В парафиновых нефтях все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые — не менее 50 %, а масляные — 20 % и более. Количество асфальтенов и смол очень мало. В парафиново-нафтеновых нефтях и их фракциях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и смолисто-асфальтовых соединений мало. Таковы нефти Урало-Поволжья и Западной Сибири.

Для нафтеновых нефтей характерно высокое (до 60 % и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Они содержат минимальное количество твёрдых парафинов, смол и асфальтенов. К нафтеновым нефтям относятся азербайджанские нефти (балаханская, сураханская). В парафино-нафтено-ароматических нефтях содержится примерно равное количество углеводородов всех трёх групп, твёрдых парафинов не более 1,5 %. Количество смол и асфальтенов доходит до 10 %. Нафтено-ароматические нефти содержат преобладающее количество цикланов и аренов, особенно в тяжёлых фракциях. Алканы содержатся в лёгких фракциях в небольшом количестве, количество смол и асфальтенов около 15-20 %. Ароматические нефти характеризуются преобладанием аренов во всех фракциях и высокой плотностью. Такие нефти добываются в Казахстане и Татарстане.

Для оценки товарных качеств подготовленных на промыслах нефтей, принята в 2002 году технологическая классификация нефти, в соответствии с которой нефти классифицируют:

- по содержанию общей серы — 4 класса,
- по плотности при 20 °С — 5 типов
- по содержанию воды и хлористых солей — 3 группы
- по содержанию сероводорода и лёгких меркаптановых на 3 вида.

Тип нефти, поставляемой на экспорт, определяется по следующим показателям:

Таблица

**Классификация и требования к качеству подготовленных  
на промыслах нефтей по ГОСТ Р 51858-2002**

Показатель	Класс	Тип	Группа			Вид		
			1	2	3	1	2	3
Массовая доля серы, %: до 0,6 – малосернистая	1							
0,6-1,80 – сернистая	2							
1,80-3,50 – высокосернистая	3							
более 3,50 – особо высокосернистая	4							
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup> : до 830 – особо лёгкая		0 (0 <sub>э</sub> )						
830,1- 850,0 – лёгкая		1 (1 <sub>э</sub> )						
850,1-870,0 – средняя		2 (2 <sub>э</sub> )						
870,1-895,0 – тяжёлая		3 (3 <sub>э</sub> )						
более 895,0 – битумозная		4 (4 <sub>э</sub> )						

Массовая доля воды, % не более	0,5	0,5	1,0			
Концентрация хлористых солей, мг/дм <sup>3</sup> , не более	100	300	900			
Содержание механических примесей, % мас., не более	0,05	0,05	0,05			
Давление насыщенных паров: кПа,	66,7	66,7	66,7			
мм рт. ст.	500	500	500			
Массовая доля, % не более:						
сероводорода				20	50	100
метил- и этилмеркаптанов				40	60	100

Условное обозначение марки нефти состоит из четырёх цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти. Например, нефть марки 2,2э,1,2 означает, что она сернистая, поставляется на экспорт, средней плотности, по качеству промышленной подготовки соответствует первой группе и по содержанию сероводорода и лёгких меркаптанов – 2-му виду.

### **Физические свойства нефти**

Нефть представляет собой чрезвычайно сложную смесь углеводородов и гетероатомных соединений. Говорить о константах нефти, как о константах химически чистых веществ, очевидно, невозможно, тем более, что состав и свойства нефти в зависимости от условий её хранения, испарения лёгких частей и т.п. могут существенно изменяться. И тем не менее для характеристики нефти определяют некоторые физические свойства, дающие возможность охарактеризовать товарные свойства нефтепродуктов. Они дают возможность для расчёта и проектировки нефтепроводов, аппаратуры для переработки и т.п. Основные физические свойства нефти — плотность, вязкость, молекулярная масса, температура застывания, температура вспышки и воспламенения, оптические, электрические и тепловые свойства.

Плотностью вещества называется его масса в единице объёма

$$\rho = \frac{M}{V},$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $M$  – масса вещества,  $V$  – занимаемый объём. Её размерность в системе СИ  $\text{кг}/\text{м}^3$ , применяются и другие единицы плотности –  $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $\text{г}/\text{мл}$ .

На практике чаще определяется относительная плотность – отношение массы нефтепродукта к массе чистой воды при  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ , взятых в одном и том же объёме

$$\rho = \frac{M}{M_1},$$

где  $\rho$  – плотность вещества,  $M$  – масса нефтепродукта,  $M_1$  – масса воды.

Так как численные значения объёма и массы воды при температуре её наибольшей плотности ( $+4\text{ }^\circ\text{C}$ ) совпадают, то за единицу плотности принимают массу 1 мл чистой воды при  $+4\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для большинства нефтей и нефтепродуктов в интервалах температур от 0 до  $50\text{ }^\circ\text{C}$  зависимость плотности от температуры имеет линейный характер и выражается формулой:

$$\gamma = \frac{\rho_1 - \rho_2}{t_2 - t_1},$$

здесь  $\gamma$  – при  $t_2 - t_1 = 1$  представляет собой изменение плотности на  $1\text{ }^\circ\text{C}$  – так называемую температурную поправку. Эта формула позволяет вычислить плотность при температуре  $t_2$ , если известно  $\rho_1$  при  $t_1$

$$\rho_2 = \rho_1 - \gamma(t_2 - t_1).$$

В качестве стандартной принято определять  $\rho_4^{20}$ , которую можно рассчитать по формуле

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20).$$

Относительная плотность нефтей находится в пределах 0,83-0,96, однако смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице, а так называемые белые нефти из газо-конденсатных месторождений очень легки ( $\rho_4^{20} = 0,75-0,77$ ). Плотность узких фракций нефти зависит от химического состава. Ароматические углеводороды обладают наибольшей плотностью, алканы – наименьшей, а нафтеновые занимают промежуточное положение, и по величине плотности можно делать выводы о химическом составе нефтяных фракций.

Плотность нефтей зависит от многих факторов: фракционного состава, количества смолистых веществ, растворённых газов и других. Поэтому в ГОСТах на реактивные топлива (керосин), некоторые бензины она является важным химотологическим нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства топлив и масел.

Топлива для реактивных двигателей должны иметь плотность при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  не более 755-

840 кг/м<sup>3</sup>, для быстроходных дизелей 830-860 кг/м<sup>3</sup>, для среднеоборотных и малооборотных двигателей 930-970 кг/м<sup>3</sup>, для газотурбинных установок 935 кг/м<sup>3</sup>, для котельных установок 955-1015 кг/м<sup>3</sup>.

Плотность нефти зависит и от глубины месторождения. Как правило, чем с большей глубины добыта нефть, тем она легче. Это объясняется тем, что с увеличением глубины залегания, а следовательно, и возраста нефти, в ней накапливаются углеводороды, обладающие минимумом свободной энергии. Таковы лёгкие алкановые углеводороды.

Исключения из этого правила объясняются вторичными явлениями, например, миграцией лёгких нефтей в более высокие горизонты залегания.

Определение плотности нефти и нефтепродуктов проводится ареометром, пикнометром и весами Вестфаля-Мора.

Точность определения ареометром составляет для невязких продуктов 0,001-0,002, для вязких — не выше 0,005. Наиболее точно плотность определяется с помощью пикнометров. Точность до 0,0001.

Вязкостью или внутренним трением жидкости называется свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое жидкость оказывает перемещению её частиц под влиянием действующей на них силы. Это физическое свойство, в котором проявляются межмолекулярные силы сцепления. Величина вязкости зависит от химического строения и молекулярной массы вещества.

По закону Ньютона сила внутреннего трения жидкости ( $f$ ) зависит от площади соприкосновения её слоёв ( $S$ ), разности скоростей ( $\Delta v$ ), расстояния между ( $\Delta h$ ) и от молекулярных свойств жидкости  $\eta$ .

$$f = \eta \cdot S \cdot \frac{\Delta v}{\Delta h},$$

здесь  $\eta$  - коэффициент пропорциональности, зависящий от межмолекулярных сил сцепления жидкости, получивший название коэффициента внутреннего трения или динамической вязкости. В пределе при  $\Delta h$ , стремящийся к нулю, формула приобретает вид:

$$f = \eta \cdot S \cdot \frac{dv}{dh},$$

где  $\frac{dv}{dh}$  - градиент скорости, который характеризует её изменение в направлении, перпендикулярном к плоскости соприкосновения слоёв.

Динамическая вязкость жидкости определяется по формуле Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi P r^4}{8 v l} \cdot \tau.$$

Она показывает зависимость динамической вязкости от давления ( $P$ ), под которым



движется жидкость и объёма жидкости ( $v$ ), протекающей за время  $\tau$  через капилляр длиной  $L$  и радиусом  $r$ .

За единицу динамической вязкости принят пуаз (пз) или его сотая доля сантипуаз (спз).

Пуаз — это динамическая вязкость жидкости, оказывающей взаимному перемещению двух её слоёв площадью в  $1 \text{ см}^2$ , находящихся друг от друга на расстоянии  $1 \text{ см}$  и перемещающихся относительно друг друга со скоростью  $1 \text{ см/сек}$ , силу сопротивления, равную  $1 \text{ дин}$ . В системе СИ единица динамической вязкости имеет размерность  $\text{н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$  или  $\text{кг}/\text{м}\cdot\text{сек}$ .

Отношение динамической вязкости жидкости к её плотности представляет кинематическую вязкость  $\eta/\rho = \nu$ .

Имея в виду, что величины  $R$ ,  $r$ ,  $v$ ,  $L$ ,  $\rho$  являются постоянными, можно получить упрощённую формулу кинематической вязкости, которую обычно применяют в лабораторной практике

$$\frac{\pi R r^4}{8 \nu L \rho} = k, \quad \nu = k \cdot \tau$$

Кинематическая вязкость различных нефтей изменяется в довольно широких пределах от  $2$  до  $300 \text{ мм}^2/\text{с}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . В среднем вязкость ( $\nu_{20}$ ) большинства нефтей редко превышает  $40\text{-}60 \text{ мм}^2/\text{с}$ . Кинематическая вязкость — основная характеристика нефтяных смазочных масел. Именно от вязкости зависит способность масла при рабочей температуре осуществлять режим смазки, чтобы предотвратить износ материалов. Поэтому величина вязкости для смазочных масел ( $\nu_{50}$  или  $\nu_{100}$ ) является нормируемым показателем. Вязкость очень сильно зависит от температуры, поэтому всегда указывается температура её определения. В технических требованиях на нефтепродукты обычно нормируется вязкость при  $50$  и  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Зависимость вязкости от температуры определяется по формуле Вальтера:

$$\lg \lg(\nu_t + \alpha) = A - B \lg T,$$

где  $\alpha=0,6$ ;  $A$  и  $B$  — константы.

Графически эта зависимость в логарифмических координатах представляет собой прямую.

Для оценки вязкостно-температурных свойств масел определяется индекс вязкости — это отношение кинематических вязкостей нефтепродукта при  $50$  и  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Он характеризует пологость вязкостно-температурной кривой при высоких температурах, когда вязкость изменяется мало. Наиболее пологую вязкостно-температурную кривую имеют  $n$ -алканы, а наиболее крутую — арены. Вязкость

разветвлённых алканов незначительно меньше вязкости их изомеров нормального строения и мало изменяется при снижении температуры. Наличие в молекулах углеводородов колец увеличивает вязкость. Для нефтяных фракций вязкость увеличивается по мере увеличения их молекулярной массы.

В мировой практике для оценки вязкостно-температурных свойств масел широко используется индекс вязкости Дина-Девиса. Это отношение вязкости исследуемого масла при 40 °С и 100 °С к вязкости при этих температурах эталонных масел, вязкость которых при 100 °С была бы равна вязкости испытуемого масла в условных единицах (секундах Сейболта). Индекс вязкости Дина и Девиса определяется по формуле:

$$\text{ИВ} = \frac{v - v_1}{v_3} \cdot 100,$$

где  $v$  - кинематическая вязкость масла при 40 °С с индексом вязкости, равным 0 и имеющим при 100 °С такую же кинематическую вязкость, как испытуемое масло, мм<sup>2</sup>/с.

$v_1$  - кинематическая вязкость испытуемого масла при 40 °С, мм<sup>2</sup>/с.

$$v_3 = v - v_2$$

$v_2$  – кинематическая вязкость масла при 40 °С с индексом вязкости, равным 100 и имеющим при 100 °С такую же кинематическую вязкость, как испытуемое масло, мм<sup>2</sup>/с (сСт).

Определение вязкости проводится в приборах — вискозиметрах различных конструкций (Освальда, Пинкевича и др.). Метод основан на измерении времени истечения определённого объёма жидкости через калиброванный капилляр стеклянного вискозиметра.

Для многих нефтепродуктов нормируется условная вязкость, определяемая в вискозиметре типа Энглера. Условной вязкостью называется отношение времени истечения 200 мл нефтепродукта ко времени истечения 200 мл воды при 20 °С. Условная вязкость величина безразмерная и выражается в градусах.

Важным эксплуатационным показателем в химмотологии топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина вязкостью 0,65 мм<sup>2</sup>/с, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью 1,0 мм<sup>2</sup>/с — 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при 29 °С в пределах 1,5-6,0 мм<sup>2</sup>/с.

С понижением температуры высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефтепродукты (мазут, гудрон) могут проявлять аномалию вязкости, так называемую структурную вязкость. При этом их течение перестает быть пропорциональным приложенному напряжению, т. е. они становятся неньютоновскими жидкостями. Причиной структурной

вязкости является содержание в нефти и нефтепродукте смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов. При определённой температуре эти компоненты приводят к образованию дисперсных систем (надмолекулярных структур). Усилие, которое необходимо для разрушения надмолекулярной структуры неньютоновских жидкостей, называется пределом упругости.

Молекулярная масса — одна из важных характеристик нефти и нефтепродуктов. Знание молекулярной массы необходимо при различных технологических расчётах, при структурно-групповом анализе масляных фракций.

Для нефти определяют среднюю молекулярную массу, которая изменяется в широких пределах, но в основном от 220 до 300. Молекулярная масса увеличивается с повышением температуры кипения нефтяной фракции.

Для расчёта молекулярной массы нефтяных фракций предложена формула Войнова

$$M_{\text{ср.}} = a + bt_{\text{ср.}} + ct_{\text{ср.}}^2,$$

где  $M$  — молекулярная масса,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — константы, различные для каждого класса углеводородов;  $t_{\text{ср.}}$  — средняя температура кипения нефтепродукта ( $^{\circ}\text{C}$ ), которая определяется по данным стандартной разгонки и по специальным графикам.

Молекулярную массу нефти и нефтепродуктов определяют криоскопическим и эбулиоскопическим методами. При криоскопическом методе определяют понижение температуры замерзания раствора нефтепродукта в растворителе по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя ( $\Delta t$ ) и рассчитывают молекулярную массу по формуле:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{c \cdot \Delta t_3} \text{ Б}$$

где  $K$  — криоскопическая постоянная растворителя,  $g$  — вес расткоённого нефтепродукта,  $c$  — вес 19 растгорижеля. В качестве (растворителей нефтепродуктов чаще всего используют бензол ( $K=5,12$ ), а для более высококипящих фракций нафталин ( $K=6,9$ ) и кадофура ( $K=40,0$ ).

При определении молекулярной массы эбулиоскопическим методом определяют повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя ( $\Delta t_{\text{км.}}$ ).

На точность определения этими методами сильно влияет способность молекул вещества к ассоциации в растворе к чему особенно относятся высокомолекулярные соединения.

поненты нефти Ш.

Для наклонения зрительной температуры в этих методах применяется термометр Бекмана, но недостатком при этом является сложность настройки термометра и невысокая точность. В ВНИИ НП разработан метод определения молекулярной массы тяжёлых нефтепродуктов, основанный на применении термисторов для измерения температуры дегустации.

Температура, при которой нефть и нефтепродукты жидких стандартных условиях теряет подвижность, называется температурой застывания. Нефть и нефтепродукты — многокомпонентные смеси и поэтому они не имеют четкой точки температуры застывания, при кристаллизации индивидуальных веществ. Температура застывания нефти изменяется в довольно широких пределах от  $-62^{\circ}\text{C}$  до  $+5^{\circ}\text{C}$ .

На температуру застывания существенное влияние оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов, особенно n-алканов, их ассоциирующая способность возрастает и поэтому с утяжелением нефтяных фракций повышается температура застывания.

Температура помутнения — это температура, при которой топливо начинает мутнеть. Температура помутнения определяется визуально.

Температурой застывания считается температура, при которой охлаждаемый в пробирке нефтепродукт не изменяет уровня при наклоне на  $45^{\circ}\text{C}$ .

Показатели низкотемпературных свойств товарных топлив нормируют. Так, температура застывания топлива марки З (зимние) для быстроходных дизелей должна быть не выше  $-(35-45)^{\circ}\text{C}$ , а температура помутнения  $-(25-35)^{\circ}\text{C}$ . Самые жесткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей, их температура застывания не должна превышать  $-55^{\circ}\text{C}$ .

Для того, чтобы снизить температуру застывания топлив, к ним добавляются антифризы: метиловый и этиловый эфиры этиленгликоля — метилцеллозольв  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , этилцеллозольв —  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой пары

нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в неё внешнего источника воспламенения (пламени, электрической искры и т. п.)

Вспышка представляет собой слабый взрыв, который возможен в строго определенных концентрационных пределах в смеси углеводородов с воздухом. Различают верхний и нижний концентрационные пределы распространения пламени. Верхний предел характеризуется максимальной концентрацией паров органического вещества в смеси с воздухом, выше которой воспламенение и горение при внесении внешнего источника воспламенения невозможно из-за недостатка кислорода. Нижний предел находится при минимальной концентрации органического вещества в воздухе, ниже которой количество теплоты, выделившееся на месте локального воспламенения, недостаточно для протекания реакции во всем объеме.

Температурой воспламенения называется минимальная температура, при которой пары испытуемого продукта при внесении внешнего источника воспламенения образуют устойчивое незатухающее пламя. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки, часто довольно значительно — на несколько десятков градусов.

Температурой самовоспламенения называется минимальная температура, при которой пары нефтепродуктов в смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника воспламенения. На этом свойстве нефтепродуктов основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания. Температура самовоспламенения выше температуры вспышки на несколько сот градусов.

Температура вспышки керосинов, дизельных топлив, смазочных масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов характеризует нижний предел взрываемости. Температура вспышки бензинов, давление паров которых при комнатных температурах значительно, обычно характеризует верхний предел взрываемости. В первом случае определение ведётся при нагревании, во втором — при охлаждении. Как всякая условная характеристика, температура вспышки зависит от конструкции прибора и условий определения. Кроме того, на её значение влияют внешние условия — атмосферное давление и влажность воздуха. Температура вспышки возрастает с увеличением атмосферного давления.

Температура вспышки связана с температурой кипения исследуемого вещества. Для индивидуальных углеводородов эта зависимость по Орманди и Кривину выражается равенством:

$$T_{\text{всп.}} = K \cdot T_{\text{кип.}}$$

где  $T_{\text{всп.}}$  - температура вспышки;  $K$  - коэффициент, равный 0,736;  $T_{\text{кип.}}$  - температура кипения,  $K$ .

По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легковоспламеняющиеся и горючие. К легко воспламеняющимся относятся нефтепродукты, имеющие температуру воспламенения паров не более 61 °С в закрытом тигле (не более 66 °С в открытом тигле).

Легковоспламеняющимися нефтепродуктами являются моторные топлива. Так, автомобильный бензин имеет температуру вспышки в закрытом тигле — 50 °С, авиационный — 30 °С, реактивные топлива — не ниже 28-60 °С.

Температура воспламенения дизельных топлив находится в пределах 57-119 °С.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов с увеличением молекулярной массы уменьшается: бензины самовоспламеняются при температуре выше 500 °С, дизельные топлива при 300-330 °С.

По температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения оценивают пожаро- и взрывоопасность нефти и нефтепродуктов, их определяют в приборах открытого и закрытого типа (Бренкена, Кливленда и др.).

К оптическим свойствам нефти относятся цвет, флуоресценция, показатель преломления, оптическая активность.

Цвет нефтей бывает от белого до чёрного. Раньше добывали белую нефть, но в настоящее время бесцветных нефтей очень мало. Такие нефти очень легки, не содержат смолистых веществ и имеют, как правило, газоконденсатное происхождение. Углеводороды нефти бесцветны. Цвет нефтей зависит от содержания в них смолисто-асфальтеновых соединений. Чем больше в нефти таких соединений, тем она тяжелее и цвет темнее. Глубокая очистка нефтяных дистиллатов позволяет получать бесцветными даже такие высокомолекулярные нефтепродукты, как масла и парафин.

Нефти обладают флуорестенцией, то есть способностью светиться в отражённом свете. Флуорестенция бывает синеватой, фиолетовой или зелёной. Она связана с наличием в составе нефти полициклических ароматических углеводородов.

К оптическим свойствам нефти относится показатель преломления. Он характеризует способность нефтепродукта преломлять падающий на него световой луч. При этом отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления для каждого нефтепродукта постоянно и называется показателем преломления.

Показатель преломления зависит от температуры и длины световой волны. Показатель преломления обычно определяется для жёлтой линии натрия  $D_{\alpha}=589,3$  при 20 °С и обозначается как  $n_D^{20}$ . Зависимость показателя преломления от температуры выражается формулой:

$$n_D^{20} = n_D^t - \alpha(20 - t),$$

где  $n_D^t$  - показатель преломления при температуре анализа,  $\alpha$  - поправочный коэффициент, равный 0,0004 на  $1^\circ\text{C}$ ,  $t$  - температура анализа.

Показатель преломления нефтепродукта с повышением температуры уменьшается. По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции.

Показатель углеводородов изменяется параллельно с плотностью. Из углеводородов наименьшие значения показателей преломления имеют н-алканы, наибольшие — ароматические углеводороды. Промежуточное положение занимают нафтены.

Определение показателя преломления ведётся на дневном свете или при освещении лампой с парами натрия на приборах — рефрактометрах с точностью до 0,0001.

Показатель преломления используется для определения структурно-группового состава нефтяных фракций, выкипающих в пределах  $200\text{--}540^\circ\text{C}$ . Кроме показателя преломления важной характеристикой нефтепродуктов является молекулярная рефракция, которая определяется по формуле:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

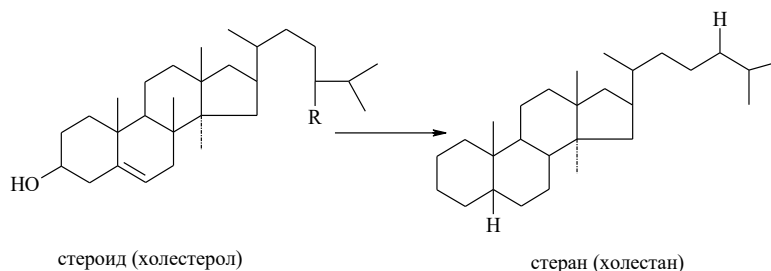
где  $M$  — молекулярная масса вещества,  $\rho$  — его плотность,  $n$  — показатель преломления.

Молекулярная рефракция обладает аддитивностью для индивидуальных веществ и равна сумме атомных рефракций. Эта формула может использоваться для идентификации углеводородов.

К оптическим свойствам нефти относится оптическая активность — способность вращать плоскость поляризованного светового луча. Поляризованный луч при выходе из оптически активной среды колеблется уже в плоскости, смещённой вправо или влево на некоторый угол по отношению к плоскости поляризации.

Большинство нефтей вращают плоскость поляризации вправо. Оптическая активность характерна для органических веществ, имеющих асимметрический атом углерода, т.е. хиральные центры.

Такими в составе нефти являются полициклические углеводороды типа стеранов и тритерпанов, являющихся производными биомолекул стероидов и тритерпеноидов, которые имеются во всех живых организмах. К ним относятся холестерол, фитостерин и др.



Их присутствие является надёжным показателем органического происхождения нефти.

Безводные нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Значение относительной диэлектрической постоянной нефтепродуктов ( $\epsilon$ ) колеблется около двух, что в 3-4 раза меньше  $\epsilon$  таких изоляторов, как стекло ( $\epsilon=7$ ), фарфор ( $\epsilon=5-7$ ), мрамор ( $\epsilon=8-9$ ).

У безводных чистых нефтепродуктов электропроводность совершенно ничтожна. Это свойство используется на практике. Так, твёрдые парафины применяются в электротехнической промышленности в качестве изолятора, а специальные нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное) для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры в электро- и радиопромышленности.

Алканы обладают наименьшей диэлектрической проницаемостью, она повышается при переходе к аренам. Диэлектрическая проницаемость нефтяных фракций увеличивается с повышением их температуры кипения. Нефтяные остатки содержат много гетероатомных полярных компонентов, поэтому диэлектрическая проницаемость их выше, чем у дистиллатных фракций, и увеличивается с повышением в них содержания смолисто-асфальтеновых веществ. Так как нефть и её фракции являются диэлектриками, они легко электризуются при перекачке, заполнении резервуаров. Возникший электрический заряд накапливается, если рассеяние его происходит медленно. Накопление заряда, как правило, происходит на границе раздела фаз. Явление электризации особенно важно учитывать при работе с топливными фракциями, так как при разрядах электрического заряда возможен взрыв или воспламенение паровоздушной смеси над топливом. Для предупреждения электризации топлив в них вводят антистатические присадки.

Одним из основных направлений использования нефти является производство различных видов топлив. Поэтому важной характеристикой нефти и нефтепродуктов является теплота сгорания.

Теплота сгорания определяется путём сжигания топлива в атмосфере кислорода при повышенном давлении в калориметрических бомбах. Нефть обладает исключительно высокой теплотой сгорания: 43250-45500 Дж/кг (10,320-10,850 ккал/кг). Наибольшей теплотой сгорания обладают алканы, меньше у циклоалканов и аренов. Теплоту сгорания можно вычислить по формуле Менделеева, исходя из элементного состава нефтепродукта:

$$Q = 81C + 300H - 26(O-S),$$

где  $Q$  – теплота сгорания (ккал/кг),  $C, H, O, S$  – процентное содержание углерода, водорода кислорода и серы в нефтепродукте. Числа показывают количество тепла, которое выделяется при сгорании этих элементов.

Другой важной тепловой характеристикой нефтепродуктов является теплоёмкость.



Удельной массовой теплоёмкостью называется количество тепла, необходимое для нагрева 1 г нефти на 1 °С при постоянном давлении. С повышением температуры, теплоёмкость повышается, а с увеличением плотности понижается. Теплоёмкость алканов выше, чем у аренов и нафтенев. С разветвлением углеродной цепи теплоёмкость уменьшается.

### **ЛЕКЦИЯ №3**

#### **Методы разделения компонентов нефти**

Ввиду сложности химического состава нефти для разделения её на более или менее однородные группы и фракции применяются физические и химические методы: перегонка и ректификация, молекулярная перегонка, азеотропная и экстрактивная ректификация, адсорбция, кристаллизация, получение комплексных соединений и др.

Важнейшими методами разделения компонентов нефтей и нефтепродуктов являются различные виды перегонки.

Простая перегонка применяется только для грубого разделения нефти на широкие фракции. Так, при химическом групповом анализе бензины и керосины разделяются на стандартные фракции: при атмосферном давлении 60-95 °С, 95-122 °С, 122-150 °С, 150-200 °С, 200-250 °С, 250-300 °С. Разгонка при температурах выше 300 °С проводится под вакуумом во избежание разложения высокомолекулярных углеводородов. С этой же целью применяют разгонку с водяным паром или в струе инертного газа, чаще всего азота.

В лабораторной практике определяют также фракционный состав с помощью перегонки 100 мл нефтепродукта на стандартном аппарате. При этом определяются температуры начала кипения (н.к.), отгона 10, 50, 90 и конец кипения (к.к.) 97,5 % нефтепродукта.

Перегонка с ректификацией – самый распространённый способ тонкого фракционирования по температурам кипения. Принцип работы лабораторных ректификационных установок заключается в том, что пары жидкости из колбы или куба отводятся не в конденсатор, как при простой перегонке, а поступают в ректификационную колонку, чаще всего насадочного типа. Поднимаясь по колонке, пары достигают верха и оттуда поступают в дефлегматор-конденсатор, где они конденсируются. Полученный конденсат частично отбирается через холодильник в приемник, но большая его часть вновь попадает в колонку, стекая по насадке сверху вниз. Эта часть конденсата называется флегмой. Таким образом, в колонке образуются два потока: нагретые пары движутся по колонке снизу вверх, а охлажденная жидкая флегма — сверху вниз. Между жидкой и паровой фазами по всей высоте колонки происходит интенсивный теплообмен. В результате нагретые пары испаряют из жидкой фазы наиболее летучие компоненты, а более холодная флегма конденсирует из паров наименее летучие составные части.

Ректификация применяется также для стабилизации бензина: удаления растворённых в нем газов и разделения бензина на узкие фракции.

Для разделения смесей веществ с близкими температурами кипения, например, аренов  $C_8$ , применяют сверхчёткую ректификацию, для которой характерно большое число тарелок в колоннах и высокая кратность орошения.

В нефтехимии ректификация широко применяется в качестве метода выделения и очистки разнообразных продуктов нефтехимического синтеза. При этом, по мере повышения селективности процессов, роль ректификации возрастает, в ряде случаев появляется возможность использования ректификации вместо более сложных методов — экстракции, экстрактивной или азеотропной ректификации.

При исследовании фракций, содержащих углеводороды  $C_{20}$  и более высококипящих, можно использовать молекулярную перегонку. При обычной перегонке молекулы, испарившиеся с поверхности нагреваемой жидкости, сталкиваются между собой, часть их отбрасывается назад к поверхности испарения и конденсируется, поэтому приходится затрачивать дополнительную энергию, повышать температуру системы. Молекулярная перегонка проводится при глубоком вакууме (остаточное давление  $< 0,1$  Па); расстояние между поверхностями испарения и конденсации небольшое (10-30 мм), меньше длины свободного пробега молекул. При этом испарившиеся молекулы не сталкиваются и достигают конденсатора с минимальными затратами энергии, что позволяет перегонять вещества при температуре ниже их температур кипения.

Разделение нефтяных фракций по типу молекул, выделение из продуктов нефтепереработки аренов, алкинов и алкадиенов обычной ректификацией, как правило, малоэффективно и часто практически невозможно из-за близких температур кипения компонентов и образования азеотропов. Например, бензол образует азеотропы с циклогексаном и циклогексеном, метилциклопентаном и изогептанами. При разделении подобных углеводородных смесей широкое применение находят экстракция, абсорбция, экстрактивная и азеотропная ректификация. Общим для всех этих процессов является использование селективных растворителей, взаимодействующих с разделяемыми углеводородами с различной энергией.

При введении полярного растворителя в смесь углеводородов система становится неидеальной, и значение коэффициента относительной летучести разделяемых компонентов в присутствии разделяющего агента ( $\alpha_p$ ) выразится следующим образом:

$$\alpha_p = \gamma_1 P_1^0 / \gamma_2 P_2^0,$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  - коэффициенты активности компонентов.

Изменение относительной летучести компонентов определяется селективностью или

избирательностью растворителя S:

$$S = \alpha_P / \alpha = \gamma_1 / \gamma_2 .$$

Значения коэффициентов активности зависят прежде всего от энергий межмолекулярных взаимодействий:

$$\lg \gamma_A = K(E_{AA} + E_{CC} - 2E_{AC}) ,$$

где  $\gamma_A$  - коэффициент активности углеводорода А в растворителе С;

К - константа, зависящая от отношения объёмов молекул углеводорода и растворителя;  $E_{AA}$ ,  $E_{CC}$ ,  $E_{AC}$  - энергии взаимодействия молекул углеводорода, растворителя и молекул углеводорода с молекулами растворителя.

Значения коэффициентов активности углеводородов различных гомологических рядов (при одинаковом числе углеродных атомов в молекулах) в полярных растворителях, как правило, изменяются в такой последовательности:

алканы > циклоалканы > алкены > алкадиены > алкины > арены

Характер изменения коэффициентов активности в зависимости от природы углеводородов объясняется в соответствии с тем, что именно в такой последовательности возрастают силы притяжения между молекулами углеводородов и растворителя.

Чем больше различаются энергии взаимодействия разделяемых углеводородов с молекулами растворителей, тем выше селективность растворителя. Селективность увеличивается при понижении температуры и при увеличении концентрации растворителя в системе. Максимальное значение селективности при данной температуре достигается при бесконечном разбавлении углеводородов:

$$S_{\max} = \gamma_1^0 / \gamma_2^0 ,$$

где  $\gamma_1^0$  и  $\gamma_2^0$  — коэффициенты активности углеводородов при бесконечном разбавлении растворителем.

Величину  $S_{\max}$  удобно использовать для сравнения селективности различных растворителей в процессах экстракции, абсорбции, экстрактивной и азеотропной ректификации.

Селективные растворители избирательно растворяют ароматические или непредельные углеводороды в процессах экстракции и абсорбции, увеличивают коэффициенты относительной летучести насыщенных углеводородов в процессах экстрактивной и азеотропной ректификации.

В процессе азеотропной ректификации, например, при выделении и очистке аренов (бензола, толуола, ксилолов) из смесей с насыщенными углеводородами, могут применяться сравнительно низкокипящие растворители — ацетон, метиловый спирт, ацетонитрил.

В соответствии с условием образования азеотропов система азеотропна, если предельный коэффициент активности ( $\gamma_1^0$ ) углеводорода в растворителе больше отношения

давлений насыщенного пара растворителя и углеводорода:

$$\gamma_1^0 > P_C^0/P_1^0 .$$

Из неравенства вытекают следствия: образование азеотропа тем более вероятно, чем более неидеальна система «углеводород-растворитель» и чем ближе давления насыщенного пара компонентов.

Перечисленные выше растворители имеют температуры кипения, близкие к температурам кипения разделяемых углеводородов, и образуют азеотропные смеси, как правило, лишь с насыщенными углеводородами C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. Иногда растворитель образует азеотропы и с ароматическими углеводородами, но в этом случае система ближе к идеальной. Поэтому общее давление, складывающееся из парциальных давлений компонентов:

$$P = p_1 + p_C = \gamma_1 P_1^0 X_1 + \gamma_C P_C^0 (1 - X_1) ,$$

оказывается ниже, а следовательно, температура кипения азеотропа выше, чем азеотропных смесей с насыщенными углеводородами. Например, ацетонитрил образует азеотропы с такими близкикопящими углеводородами, как циклогексан и бензол. Однако температура кипения азеотропа циклогексан–ацетонитрил равна 62 °С, а азеотропа бензол–ацетонитрил 74 °С. Разность температур кипения азеотропов  $\Delta t=12$  °С позволяет осуществлять разделение смеси бензол–циклогексан методом азеотропной ректификации.

**Азеотропная ректификация** находит в настоящее время ограниченное применение при выделении углеводородов вследствие присущих ей недостатков: узкого выбора растворителей, ограниченного условием, сравнительно низкой селективности растворителей, дополнительного расхода теплоты на испарение растворителя и сравнительно сложного технологического оформления процесса. Азеотропная ректификация остается экономически выгодным процессом разделения при очистке целевого продукта от примесей, которые могут быть отогнаны при добавлении сравнительно небольшого количества компонента, образующего азеотроп.

В процессе экстрактивной ректификации используются сравнительно высококипящие растворители, не образующие азеотропов с разделяемыми углеводородами. Для этого температура кипения растворителей должна, как правило, на 50°С и более превышать температуры кипения компонентов смеси.

При азеотропной ректификации содержание растворителя в системе определяется составом азеотропов и часто недостаточно велико, что отрицательно сказывается на эффективности разделения. В процессе же экстрактивной ректификации концентрация растворителя, подаваемого в верхнюю часть колонны, обычно задаётся достаточно большой (70-80 % масс.), что повышает эффективность разделения углеводородов.

Одни и те же соединения могут использоваться для выделения различных

углеводородов методами как азеотропной, так и экстрактивной ректификации. Так, ацетонитрил, один из наиболее селективных азеотропобразующих компонентов при выделении ароматических углеводородов, широко применяется в промышленности для выделения бутадиена методом экстрактивной ректификации из фракции C<sub>4</sub> пиролиза или дегидрирования. Наряду с ацетонитрилом при выделении бутадиена используются диметилформамид и N-метилпирролидон. Экстрактивная ректификация с теми же растворителями применяется и для выделения изопрена из продуктов дегидрирования изопентан–изоамиленовых смесей.

Ряд растворителей (N-формилморфолин, N-метилпирролидон, диметилформамид), сочетающих достаточно высокую селективность с большой растворяющей способностью по отношению к углеводородам, используется и для выделения аренов из смесей с насыщенными углеводородами методом экстрактивной ректификации. О высокой растворяющей способности указанных растворителей свидетельствуют сравнительно низкие значения коэффициентов активности углеводородов. Последнее обстоятельство имеет существенное значение, так как условие высокой эффективности процесса **экстрактивной ректификации** — отсутствие расслаивания жидкости на тарелках колонны.

Растворители с меньшей растворяющей способностью и, как правило, с большей селективностью — сульфолан, ди-, три- и тетраэтиленгликоль, диметилсульфоксид, смесь N-метилпирролидона с этиленгликолем — применяются в промышленности как экстрагенты аренов. Преимущество процесса экстракции состоит в возможности совместного выделения аренов C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> из фракции катализата риформинга 62-140 °C, в то время как при проведении экстрактивной ректификации необходимо предварительное её разделение на узкие фракции — бензольную, толуольную и ксилольную. Последнее необходимо в связи с тем, что, летучесть углеводородов в процессе экстрактивной ректификации определяется не только значениями коэффициентов активности, но и давлением насыщенного пара. Поэтому высококипящие насыщенные углеводороды, например C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>, и в присутствии растворителя могут иметь летучесть меньшую, чем бензол.

Недостаток экстракции состоит в значительных трудностях обеспечения большого числа теоретических ступеней контакта. Экстракционные колонны, роторно-дисковые экстракторы имеют, как правило, эффективность до 10 теоретических ступеней, а колонны экстрактивной ректификации — до 100 и более теоретических тарелок. По этой причине, главным образом, экстракция не нашла промышленного применения для выделения бутадиена и изопрена из фракций C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub>.

Процесс экстракции фенолом и фурфуролом используется при селективной очистке

нефтяных масел от полициклических аренов и гетероциклических соединений, имеющих низкий индекс вязкости и ухудшающих эксплуатационные свойства масел. При производстве остаточных масел проводят предварительную деасфальтизацию гудрона — удаление смолисто-асфальтовых веществ. Для этого компоненты масел экстрагируют неполярными растворителями, например жидким пропаном, и отделяют от асфальтенов.

**Экстракцию** полярными растворителями можно использовать для разделения моно-, би- и трициклических аренов. Двухступенчатой экстракцией серной кислотой различной концентрации предложено выделять сернистые соединения, в частности, сульфиды из нефтяных фракций. Кислотной экстракцией можно выделять азотистые основания, порфирины. Таким образом, экстракция применяется и при анализе нефтяных фракций.

Процесс абсорбции широко применяется при разделении газов. Для отбензинивания нефтяного попутного и природного газов применяют абсорбцию неполярными растворителями — углеводородными фракциями. Процесс проводят либо при температуре окружающей среды, либо с использованием хладагентов при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Последний способ более экономичен, так как позволяет использовать в качестве абсорбента более низкомолекулярные бензиновые фракции с меньшей вязкостью, что повышает эффективность процесса разделения и снижает расход абсорбента.

Абсорбция полярными селективными растворителями применяется в промышленности для выделения ацетиленов из продуктов окислительного пиролиза метана. **Абсорбция** высокоселективными растворителями — N-метилпирролидоном, диметилформамидом проводится при повышенной температуре. Для абсорбции ацетиленов могут применяться и сравнительно малоселективные растворители — ацетон, метиловый спирт, аммиак; однако в этом случае для повышения селективности приходится проводить процесс при низких температурах с использованием хладагентов.

Выделение некоторых классов соединений, присутствующих в нефтях и нефтепродуктах, осуществляется с большей избирательностью на адсорбентах, чем с помощью селективных растворителей. Структура твердых адсорбентов позволяет локализовать и ориентировать на поверхности более интенсивные силовые поля, что возможно в растворах с полярными растворителями.

Алкены, например, несколько лучше растворяются в селективных растворителях, чем алканы с той же молекулярной массой, что создает принципиальную возможность их разделения экстракцией. Однако растворимость углеводородов в полярных растворителях снижается в гомологических рядах с увеличением молекулярной массы. Поэтому в смесях широкого фракционного состава растворимости алкенов и алканов взаимно перекрываются, и разделить эти соединения экстракцией практически невозможно. Использование же адсорбционного метода позволяет решить эту задачу.

Для разделения нефтяных фракций на группы соединений в качестве адсорбентов используются силикагель, активная окись алюминия, активные угли.

Силикагели — неорганические высокомолекулярные соединения переменного состава, молекулы которых содержат кремнекислородный каркас с рядом гидроксильных групп. Выпускаются силикагели различных марок. Первая буква в марке обозначает форму и размер зерен, третья — преобладающий размер пор, например: КСМ — крупнозернистый силикагель мелкопористый. Кроме того, выпускаются мелкопористые силикагели ШСМ и МСМ, а также крупнопористые — КСК, ШСК, МСК. Выбор марки силикагеля зависит от размера молекул адсорбируемых компонентов. Например, для разделения и анализа керосиновых и масляных фракций используются крупнопористые силикагели, для осушки углеводородов — мелкопористые.

Адсорбируемость на полярных адсорбентах (силикагеле,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и др.) тем выше, чем больше дипольный момент или диэлектрическая постоянная вещества. Активные центры поверхности силикагеля специфически взаимодействуют с гетероатомными компонентами нефтяных фракций, а также с аренами, которые сорбируются значительно лучше, чем алканы и циклоалканы. Адсорбцией на силикагеле можно также разделять моно-, би- и трициклические арены.

Окись алюминия в  $\gamma$ -форме, получающаяся при нагревании гидроокиси и солей алюминия до 600-900 °С, селективно сорбирует алкены, что позволяет отделять их от алканов.

Активные угли как неполярные адсорбенты используют главным образом для анализа газовых смесей, а также для более тонких разделений, например, выделения алканоциклоалканов из масляных фракций. Адсорбируемость на неполярных адсорбентах, неспецифически взаимодействующих с разделяемыми компонентами, тем выше, чем больше поляризуемость соединений.

Однако рассмотренные выше адсорбенты не обладают упорядоченной кристаллической структурой и характеризуются неоднородной пористостью. Распределение пор по диаметрам у этих адсорбентов может быть как узким (2-5 мкм), так и очень широким, как, например, у активных углей (от 2 до нескольких сот нанометров). Поры таких адсорбентов доступны для веществ, молекулы которых значительно различаются по объёмам и форме.

В то же время существует группа адсорбентов, называемых цеолитами, которые имеют однородные поры и не способны адсорбировать молекулы, размер которых больше диаметра пор. Исходя из этих свойств, цеолиты часто называют молекулярными ситами. Название же «цеолит», в переводе с греческого означающее «кипящий камень», было дано еще в XVIII в в связи со способностью природных цеолитов вспучиваться при нагревании в результате

выделения воды из кристаллогидрата. Избирательная адсорбция некоторых веществ с критическим размером молекул не более 0,5 нм была установлена в 1925 г. для одного из природных цеолитов — шабазита. В 1948 г. были получены первые синтетические цеолиты.

Цеолиты являются кристаллогидратами алюмосиликатов, имеющими следующий состав:  $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , где  $n$  - валентность катиона,  $x > 2$ . В качестве катионов в состав цеолитов входят элементы I и II групп (в частности, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba). Промышленностью выпускаются цеолиты различных структурных типов – А (при значении  $x$  в общей структурной формуле цеолитов, равном 2), X ( $x=2,4-2,8$ ) и Y ( $x=5$ ).

Каркасная структура цеолита образована тетраэдрами  $SiO_4$  и  $AlO_4$ , соединяющимися общими ионами кислорода в трехмерную решетку. Замещение Si на  $Al^{3+}$  приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, который нейтрализуется катионом щелочного или щелочноземельного металла, расположенным в пустотах структуры. Цеолиты имеют большие и малые полости почти сферической формы с диаметром, соответственно, 1,19 и 0,66 нм. Полости соединяются узкими каналами — «окнами», размер которых и определяет молекулярно-ситовые свойства цеолитов. Эффективный диаметр окон зависит от типа цеолита и природы катиона.

В соответствии с принятой классификацией цеолитов, указывается катион, преимущественно входящий в решетку цеолита, и тип кристаллической решетки. В марках США и ряда других зарубежных стран указывается диаметр входных окон и тип решетки. Данные различных исследователей об эффективном диаметре окон цеолитов типа X существенно расходятся.

Ниже приводится эффективный диаметр окон цеолитов различных марок:

СНГ	США	d, нм
КА	3А	0,3
NaА	4А	0,4
CaА	5А	0,5
CaХ	10Х	0,8
NaХ	13Х	0,9

Цеолит может адсорбировать только те молекулы, критический диаметр (диаметр наибольшего круга, описываемого в плоскости, перпендикулярной длине молекулы) которых меньше эффективного диаметра окон. Значения критических диаметров молекул некоторых углеводородов следующие (в нм): метан – 0,40; алканы нормального строения  $C_3$ – $C_{14}$  – 0,49; бензол – 0,57; циклогексан – 0,61; изоалканы с одной метальной группой в боковой цепи – 0,63; алканы с двумя метильными группами – 0,67; алканы с одной этильной группой – 0,72.

Цеолиты являются полярными адсорбентами, имеющими в структуре области с резко неоднородными электростатическими полями. Поэтому особенно энергично они



адсорбируют полярные молекулы и молекулы углеводородов с двойными и тройными связями. Критический диаметр таких адсорбируемых молекул может даже несколько превышать диаметр окон.

В соответствии с критическими размерами молекул и диаметром окон цеолит КА адсорбирует практически только воду, NaA — воду, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, этилен, пропилен, низшие диены и нормальные алкины, этан; цеолит СаА — нормальные углеводороды и спирты с числом углеродных атомов до 20, метил- и этилмеркаптаны, окись этилена, а также все соединения, поглощаемые цеолитом NaA. Цеолит СаХ адсорбирует разветвленные алканы и спирты, бензол, циклогексан и их низшие гомологи с критическим диаметром ≈0,8 мк. На СаХ сорбируются соединения ароматического характера с разветвленными радикалами или большой молекулярной массой, например 1,3,5-триэтилбензол, 1,3-дихлорбензол. Последние адсорбируются цеолитом NaX.

Процессы разделения углеводородов на цеолитах широко применяются в промышленности. Так, адсорбцией на цеолите СаА из керосин-газойлевых фракций выделяют нормальные алканы C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, которые далее используют для микробиологического получения белков, а также для производства биологически разлагаемых моющих веществ. Адсорбция проводится, как правило, в паровой фазе, так как в случае жидкофазного процесса трудно с достаточной полнотой отделить несорбируемые компоненты от слоя сорбента. При десорбции алканов в качестве вытеснителей используют пентан, гексан, аммиак.

В последние годы предложены и успешно применяются комбинированные методы облагораживания бензинов — повышения их октанового числа. В этих процессах адсорбционная депарафинизация бензиновых фракций на цеолитах сочетается с изомеризацией, риформингом и алкилированием.

Адсорбция на цеолитах применяется и для выделения неразветвленных алкенов C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> из смесей с алканами. Процесс на калий-бариевой форме цеолитов X и Y в промышленности используется для извлечения п-ксилола из смеси аренов C<sub>8</sub>, и степень извлечения п-ксилола значительно выше, чем при кристаллизации. Цеолиты являются прекрасными осушителями газов и жидкостей, а также хорошими поглотителями сернистых соединений.

Цеолиты используют и при анализе углеводородных смесей в качестве неподвижной фазы в газоадсорбционной хроматографии. В частности, использование цеолитов типа NaX и СаХ позволяет решить сложную задачу анализа алкано-циклоалкановой части бензиновых фракций.

**Метод кристаллизации** применяется для выделения из смесей определенного компонента или группы компонентов, имеющих наиболее высокие температуры плавления.

Кристаллизация получила промышленное применение как метод депарафинизации в производстве смазочных масел, а также для выделения индивидуальных углеводородов, в частности п-ксилола из смеси с другими изомерами ксилолов и этилбензолом. п-Ксилол образует эвтектические смеси с аренами C<sub>8</sub>, и его температура плавления (13,26 °C) на 38,5 °C превышает температуру плавления о-ксилола — ближайшего по этому показателю изомера — и на 61 °C температуру плавления наиболее близкого кипящего м-ксилола.

При понижении температуры смеси заданного состава А до 0 °C начнется выпадение кристаллов п-ксилола, а состав жидкой фазы постоянно смещается при дальнейшем снижении температуры вдоль кривой равновесия до приближения к эвтектической точке (-52,7 °C). При этой температуре кристаллизуется эвтектическая смесь, и вся система затвердевает, поэтому для выделения п-ксилола охлаждение не доводят до эвтектической температуры и кристаллы п-ксилола отделяют фильтрованием или центрифугированием.

Присутствие в смеси кроме м-ксилола других изомеров приводит к снижению температуры кристаллизации эвтектической смеси до -101 °C. При осуществлении процесса в промышленности смесь ксилолов охлаждают до 60-70 °C и отделяют п-ксилол.

Полное разделение твёрдой и жидкой фаз практически невозможно: в кристаллах неизбежно остается некоторое количество маточного раствора за счёт адсорбции на поверхности, включений в порах и полостях кристаллов, проникновения в трещины под действием капиллярных сил. Поэтому п-ксилол приходится очищать перекристаллизацией или расплавлением части продукта и концентрированием примесей в непрерывных противоточных пульсационных колоннах. Недостатками процесса являются низкая степень извлечения п-ксилола (как правило, менее 65 % от содержания его в сырьё), а также возможность выделения в чистом виде лишь одного из изомеров.

Кристаллизацией выделяют также дурол (1,2,4,5-тетраметил-бензол) — наиболее высокоплавкий изомер из алкилбензолов C<sub>10</sub>. Кроме обычной кристаллизации в промышленности и при анализе нефтяных фракций применяется и экстрактивная кристаллизация — процесс с использованием растворителей. Растворитель выполняет несколько функций: экстрагирует низкоплавкие компоненты эвтектической смеси, обеспечивает существование жидкой фазы при температурах ниже температуры кристаллизации, снижает вязкость маточного раствора, что позволяет полнее удалить жидкую фазу.

**Экстрактивная кристаллизация** применяется для депарафинизации масляных фракций. Удаление нормальных алканов, имеющих сравнительно высокую температуру кристаллизации, необходимо для обеспечения хорошей текучести масел и для устранения возможности выпадения твёрдого парафина. Растворитель для этого процесса должен быть

достаточно селективным, т. е. должен иметь низкую растворяющую способность по отношению к алканам и высокую — к остальным компонентам масляной фракции. В качестве растворителей применяют смеси кетонов (ацетона, метилэтилкетона) с аренами, например толуолом, добавление которого повышает растворимость масляных компонентов и выход очищенного масла. На некоторых установках за рубежом используют менее селективный растворитель — жидкий пропан; в этом случае для повышения селективности процесс проводят при более низких температурах. В последние годы получила применение смесь пропилена с ацетоном, обеспечивающая большую селективность и в связи с этим более низкую температуру застывания масел.

Экстрактивная кристаллизация может использоваться и в аналитических целях для разделения циклоалканов различной структуры (моно- и бициклических, пента- и гексаметиленовых), при выделении и очистке аренов, для разделения изопарафинонафтеновых смесей, разветвленных алканов и циклоалканов.

Ещё один вид кристаллизации — аддуктивная кристаллизация, при которой добавляемое соединение образует с отдельными компонентами смеси аддукты — твёрдые комплексы.

Известно три типа аддуктов и комплексов углеводородов с различными соединениями:

1. твердые комплексы, образующиеся в результате сильных специфических (электронных донорно-акцепторных) взаимодействий;
2. аддукты туннельного типа с полостями в кристаллической решетке в виде каналов, в которых находятся молекулы углеводородов или других соединений линейного строения с поперечным сечением, соответствующим диаметру канала;
3. клатратные соединения с полостями в кристаллической решетке в виде клеток, размеры и формы которых соответствуют молекулам включаемого компонента — «гостя».

Все типы аддуктов и комплексов получили применение для группового разделения нефти и нефтяных фракций.

**Молекулярные соединения аренов с сильными электроноакцепторными соединениями.** Арены, в особенности полициклические с конденсированными ароматическими кольцами, являются активными донорами  $\pi$ -электронов и могут образовывать твердые комплексы с сильными электроноакцепторными соединениями.

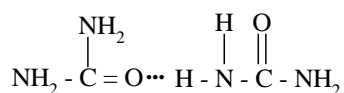
Давно известны комплексы нафталиновых и других полициклоароматических углеводородов с пикриновой кислотой (2, 4,6-тринитрофенолом). Пикратным методом из ароматической части фракций 200-300 °С был выделен нафталин и ряд его гомологов. Комплексы образуются при нагревании и выделяются вымораживанием, причем обработку ароматической фракции пикриновой кислотой для повышения степени извлечения

нафталиновых углеводородов повторяют несколько раз, пока не начинает вымораживаться чистая пикриновая кислота. После перекристаллизации пикратов их разлагают обработкой эфирных растворов 2-3 %-м водным раствором щелочи.

### **Комплексообразование углеводов с карбамидом и тиокарбамидом.**

Комплексы углеводов с карбамидом (мочевинной) и тиокарбамидом (тиомочевинной) относятся к аддуктам туннельного типа. В 1940 г. немецкий исследователь М. Ф. Бенген установил, что алифатические соединения с линейной структурой молекул, в частности n-алканы, содержащие шесть и более атомов углерода, образуют кристаллические комплексы с карбамидом. Разветвленные алканы, циклоалканы и арены, как правило, не способны к комплексообразованию с карбамидом.

Карбамид сильно ассоциированное соединение из-за образования межмолекулярных водородных связей:



Как показали рентгеноструктурные исследования, карбамид имеет тетрагональную кристаллическую решётку, которая при образовании комплекса изменяется на гексагональную. Структура комплекса характеризуется расположением ассоциированных молекул карбамида по спирали на гранях правильных шестигранных призм. Элементарная ячейка состоит из шести молекул карбамида, находящихся на расстоянии 0,37 нм друг от друга. Внутри спирали образуется канал гексагональной формы эффективным диаметром 0,525 нм. Поперечное сечение молекул n-алканов составляет около 0,42 нм, поэтому они хорошо вписываются в канал и удерживаются в нем за счёт сил Ван-дер-Ваальса. Молекулы разветвлённых алканов, циклоалканов и аренов имеют критические диаметры, превышающие эффективный диаметр канала, и поэтому, как правило, не способны образовать аддукты с карбамидом.

Стабильность комплексов возрастает с удлинением цепи n-алкана. Так, температура разложения комплекса n-гексана с карбамидом 38 °С, энтальпия разложения комплекса 21 кДж/моль, а для n-додекана — соответственно, 90,9 °С и 54 кДж/моль. Образование аддукта с пентаном и n-алканами с C<5 энергетически невыгодно, и при комнатной температуре и атмосферном давлении выделить соответствующие комплексы не удастся.

Аддукты с карбамидом способны образовывать не только n-алканы, но и углеводороды других классов, молекулы которых имеют достаточно длинный алкильный неразветвленный заместитель. Так, если метильная группа находится в положении 2,3,4 или 5 молекулы монометилалкана, то для возможности образования аддукта в линейном участке цепи должно содержаться не менее, соответственно, 11, 14, 15 или 16 углеродных атомов.

Циклические углеводороды также способны к образованию комплексов, если боковая цепь линейного строения содержит не менее 18 углеродных атомов. По этой причине селективность выделения n-алканов карбамидным методом снижается с повышением пределов кипения нефтяной фракции, и наиболее эффективна карбамидная депарафинизация сырья с концом кипения  $\leq 350$  °С.

Комплексы с тиокарбамидом  $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$  также относятся к соединениям включения туннельного типа. Водородные связи с участием атома серы менее стабильны, чем в случае карбамида, расстояние между молекулами тиокарбамида, соответственно, увеличивается и образуется канал с большим диаметром (0,6-0,7 нм по данным различных авторов). Поэтому в качестве молекул «гостя» могут выступать алканы изостроения, циклоалканы, некоторые арены. К ним относятся углеводороды изопреноидного строения, циклогексан, декалин, адамантан, дурол. n-Алканы, как правило, не дают стабильных аддуктов с тиокарбамидом, так как поперечное сечение их молекул значительно меньше диаметра канала и сравнительно слабые ван-дер-ваальсовы силы притяжения не способны удерживать n-алканы внутри канала.

Комплексообразованием с тиокарбамидом в присутствии активатора (метанола) предложено выделять метилциклопентан и циклогексан.

**Клатратные соединения с полостями в кристаллической решетке в виде клеток.** В 1886 г. Ф. Милью обнаружил, что гидрохинон образует комплексы, с инертными газами: азотом, аргоном, ксеноном, криптоном — ассоциированные за счёт водородных связей молекулы гидрохинона образуют трехмерный каркас, включающий молекулы второго компонента. Г.М. Пауэлл предложил называть подобные соединения клатратами — от латинского *clathratus*, что значит «включенный» или «заключенный за решётку». Молекулы «гостя» могут быть связаны в клатрат, если их размеры и форма соответствуют геометрическим размерам ячеек в кристаллической решетке молекул «хозяина».

Клатратные соединения — газовые гидраты — образует вода с низшими алканами, некоторыми серосодержащими соединениями, а также циклопентаном и циклогексаном.

Газовые гидраты — это нестехиометрические соединения включения, имеющие общую формулу  $\text{M} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где М — молекула гидратообразователя, а  $n \geq 5,67$ . По внешнему виду это твёрдые кристаллические вещества, напоминающие снег или рыхлый лёд. Однако кристаллическая решетка газовых гидратов отличается от кристаллической решетки льда стабильностью при температуре выше 0 °С и наличием внутренних полостей определенных размеров, доступных для молекул ряда соединений, в частности для метана, этана, пропана, изобутана, этилена, пропилена, ацетилена.

Алканы с температурами кипения, близкими к температуре кипения циклопентана и

циклогексана, например, гексан, длина молекулы которого (1,03 нм) больше размера клеток в кристаллической решётке гидратов, не способны к образованию водных клатратов даже в присутствии вспомогательного газа. Поэтому, проводя клатратообразование при 0-18 °С с 0,4-0,7 %-м водным раствором сероводорода, можно выделять циклогексан и циклопентан, например, из газоконденсатной и изомеризатной фракции.

Предложено использовать газовые гидраты для опреснения морской воды. Например, жидкий пропан при перемешивании с морской водой образует гидраты, а растворенные в воде соли в гидратную решетку не проникают. Другое возможное применение газовых гидратов состоит в хранении в виде гидратов природных, а также инертных газов

Образованием гидратов, забивающих трубопроводы и аппаратуру, может сопровождаться ряд процессов в нефтедобывающей, газовой и нефтехимической промышленности. Для предотвращения возникновения гидратов и разрушения уже образовавшихся пробок можно использовать следующие методы: повышение температуры (подогрев газа горячей водой или паром); снижение давления; снижение содержания воды в газе путём осушки, вымораживания или применения специальных добавок (гликолей, спиртов), снижающих парциальное давление паров воды

К диффузионным методам разделения относятся термодиффузия и диффузия через мембраны.

Сущность явления термодиффузии в том, что при наличии температурного градиента в смеси, состоящей из нескольких компонентов, возникает градиент концентраций. Это явление было открыто в 1856 г. Людвигом, который в одном колене U-образной трубки, заполненной раствором сульфата натрия, поддерживал температуру 0 °С, а в другом 100 °С. Через некоторое время в холодном колене выпали в осадок кристаллы соли.

Появление термодиффузионных колонн позволило использовать термодиффузию для разделения смесей, трудно делимых другими методами. Колонны состоят из двух параллельных пластин или двух коаксиальных цилиндров, отстоящих друг от друга на 0,25-1,0 мм. Смесь помещают в пространство между цилиндрами, один из которых нагревают, а другой охлаждают. Эффективность колонны повышается при вращении внутреннего цилиндра.

При этом молекулы одного вещества перемещаются к холодной стенке или цилиндру и в результате конвекции опускаются вниз, а молекулы другого компонента направляются к горячему цилиндру и концентрируются в верхней части колонны. Основные закономерности процесса:

- 1) к холодной стенке движется углеводород с наибольшим числом углеродных атомов и с наибольшей температурой кипения;

2) при одинаковой температуре кипения к холодной стенке направляется компонент с наименьшим мольным объемом;

3) при одинаковых мольных объемах и температурах кипения к холодной стенке движется компонент с наименьшей поверхностью молекул.

**Термодиффузия** уступает ректификации как по производительности, так и по экономичности. Большая часть образца остается недостаточно разделенной и требует повторного разделения. Поэтому применение термодиффузии оправдано при непригодности других методов разделения, например при разделении смесей изотопов.

Методом термодиффузии были разделены также цис- и трансдекалины, получены чистые разветвленные алканы и циклоалканы из смеси. С помощью этого метода можно отделить моноциклические циклоалканы от би- и трициклических — последние концентрируются в нижней части колонны. Недостаток процесса — большая его длительность ( $\approx 100$  ч).

С 1970 г. в промышленности начали применяться процессы разделения, основанные на различной скорости диффузии компонентов смеси через мембраны.

**Диффузия через пористые мембраны** с различными размерами пор используется в методах обратного осмоса и ультрафильтрации. Осмос — самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор. Обратный осмос — перенос растворителя в обратном направлении, из раствора, под действием давления, превышающего осмотическое давление и приложенного со стороны раствора. По принципу обратного осмоса действуют промышленные установки очистки сточных вод и опреснения воды.

**Ультрафильтрация** — процесс разделения высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений в жидкой фазе с использованием селективных мембран, пропускающих преимущественно или только молекулы низкомолекулярных соединений. Движущей силой процесса является разность давлений — рабочего (0,3-1 МПа) и атмосферного — по другую сторону мембраны.

Непористые полимерные мембраны можно использовать для разделения газов и жидкостей испарением через мембрану. Процесс состоит из трех стадий: избирательного растворения компонентов в материале мембраны, диффузии растворенных молекул через мембрану и испарения продиффундировавших молекул с поверхности мембраны.

Вследствие малой скорости диффузии газов через непористые мембраны осуществить процесс в газовой фазе в промышленном масштабе не удалось. Поэтому практический интерес представляет лишь процесс в жидкой фазе. Разделение основано на различии в форме молекул разделяемых компонентов и растворимости их в материале мембраны.

Считается, что молекулы мигрируют через мембрану в ориентированном положении, т. е. их большие оси ориентированы в направлении диффузии. Поэтому чем меньше

поперечное сечение молекул, тем больше скорость их диффузии. Так, п-ксилол обладает большей скоростью диффузии, чем другие изомеры ксилола, имеющие большее поперечное сечение молекул. На этом же принципе основано разделение смесей разветвленных и нормальных алканов — последние диффундируют через непористые мембраны с большей скоростью. Избирательность разделения зависит от материала мембраны и не зависит от её толщины. Скорость же диффузии обратно пропорциональна толщине мембраны, поэтому для обеспечения достаточно высокой производительности обычно используют тонкие пленки (0,01-0,1 мм), толщина которых определяется механической прочностью материала.

Основной недостаток процессов диффузии через мембраны, сдерживающий их распространение в промышленности, — сравнительно низкая производительность, а также малый срок службы мембран.

С целью преодоления этих трудностей предложен метод разделения с использованием жидких мембран, основанный на избирательном прохождении компонентов смеси через пленку, образованную поверхностно-активными веществами на поверхности раздела фаз «масло-вода». Таким методом могут быть выделены, например, арены из смеси с насыщенными углеводородами. Арены проникают через мембрану с большей скоростью и концентрируются в растворителе — масляной фракции, а насыщенные углеводороды остаются в водной эмульсии.

#### **ЛЕКЦИЯ №4. Исследование состава нефти**

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.

Различают несколько видов анализа нефтей и нефтяных фракций: элементный, индивидуальный, групповой, структурно-групповой. Развитие техники современных физико-химических методов анализа смесей позволило перейти от определения элементного состава нефтей к исследованиям группового и индивидуального состава нефтяных фракций. Разработаны методы изучения индивидуального состава газа и бензиновых фракций (до C<sub>10</sub>), группового состава и идентификации ряда индивидуальных компонентов керосино-газойлевых фракций (до C<sub>20</sub>).

При анализе масляных фракций и смолисто-асфальтеновых составляющих нефтей удается идентифицировать пока лишь некоторые индивидуальные соединения. Групповое разделение этих фракций, включающих гибридные структуры, — также достаточно сложная и не вполне решенная задача. С использованием масс-спектропии, ЯМР-



спектроскопии и других современных методов проводят структурно-групповой анализ высокомолекулярных нефтяных фракций: определяют содержание углерода в алифатических, ациклических и ароматических структурах, содержание водорода в водородсодержащих фрагментах, среднее число ароматических и насыщенных колец и т. д.

Для правильного выбора метода переработки нефти, составления материальных балансов некоторых процессов необходимо знать элементный состав нефти.

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 (100 Н/С) показывает, сколько необходимо добавить водорода к сырью в процессе гидрогенизации (гидрокрекинга), чтобы получить желаемые продукты. Отношение 100 Н/С в бензине равно 17-18, в нефти 13-15, в тяжёлых фракциях 9-12.

При каталитическом крекинге происходит диспропорционирование водорода между продуктами реакции. В идеальном процессе крекинга (когда весь водород сырья переходит в бензин) из нефти можно получить 75-80 % бензина. На самом деле в промышленных условиях за счёт газообразования и реакций уплотнения выход бензина снижается до 40-50 %.

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

Данные элементного и структурно-группового состава узких фракций масел и тяжёлых остатков, из которых выделение индивидуальных соединений практически невозможно, позволяет значительно расширить представления о структуре веществ, входящих в эти фракции, и построить модель их «средней» молекулы.

Элементный анализ на углерод и водород основан на безостаточном сжигании органической массы нефтепродукта в токе кислорода до диоксида углерода и воды. Последние улавливают, и по их количеству рассчитывают содержание указанных элементов. Необходимо, чтобы горение было полным (образующийся СО окисляют до

CO<sub>2</sub>), а продукты сгорания были очищены от оксидов серы, галогенов и других примесей.

Определение серы можно проводить различными методами. Для лёгких нефтепродуктов применяют ламповый метод или сжигание в кварцевой трубке. Для средних и тяжёлых нефтепродуктов пригоден метод смыва конденсата при сжигании образца в калориметрической бомбе.

Сущность лампового метода заключается в сжигании нефтепродукта некопящим пламенем в специальной лампе и улавливании образовавшегося сернистого газа в абсорберах с раствором соды. Последующим титрованием избытка соды определяют её количество, пошедшее на связывание сернистого газа, и вычисляют количество серы.

Метод сжигания в трубке принципиально ничем не отличается от лампового метода, только образовавшийся в процессе горения сернистый газ окисляют пероксидом водорода до серного ангидрида; дальнейшее определение ведут, как в предыдущем методе.

Принцип метода смыва бомбы заключается в сжигании нефтепродукта в калориметрической бомбе, в которую предварительно залито 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После сжигания воду из бомбы и смывы её со стенок и других деталей переносят в колбу, подкисляют, кипятят для удаления CO<sub>2</sub>, затем добавляют хлорид бария. Выпавший осадок сульфата бария выделяют, сушат, и по его массе вычисляют содержание серы.

Содержание азота определяют методом Дюма или Кьельдаля. Метод Дюма основан на окислении нефтепродукта твердым окислителем — оксид меди (II) — в токе диоксида углерода. Образовавшиеся в процессе окисления оксиды азота восстанавливают медью до азота, который улавливают после поглощения CO<sub>2</sub>, и по его объёму определяют количество азота в нефтепродукте. По методу Кьельдаля нефтепродукт окисляют концентрированной серной кислотой. Из образующегося сульфата аммония азот выделяют при обработке щёлочью в виде аммиака, который улавливают титрованным раствором кислоты.

Процентное содержание кислорода чаще всего определяют по разности между ста и суммарным содержанием всех остальных элементов в процентах. Это неточный метод, так как на его результатах сказываются погрешности определения всех остальных элементов. Имеются прямые методы определения кислорода, например, гравиметрический метод пиролиза нефтепродуктов в токе инертного газа в присутствии платинированного графита и оксида меди. О содержании кислорода судят по массе выделившегося CO<sub>2</sub>.

Даже узкие фракции нефти представляют собой сложные смеси углеводородов и гетероатомных соединений.

Узкие бензиновые и даже керосиновые фракции можно разделить на индивидуальные углеводороды с помощью газожидкостной хроматографии. Несмотря на относительную быстроту хроматографического анализа, расшифровка и расчёт хроматограмм таких

сложных смесей очень трудоемки. Для технических целей часто нет необходимости в таком детальном анализе. Достаточно знать суммарное содержание углеводородов по классам.

Уже сравнительно давно в практике нефтепереработки существуют методы определения состава нефтепродуктов по содержанию в них тех или иных классов углеводородов (групповой состав для бензинов и структурно-групповой состав для масел и тяжёлых остатков нефти). Эти методы можно подразделить на следующие типы: химические, физико-химические, комбинированные и физические.

Химические методы предусматривают взаимодействие реагента с углеводородами определенного класса (аренами или алкенами), о наличии которых судят по изменению объёма или количеству образовавшихся продуктов реакции. К ним относятся, например, нитрование и сульфирование.

Физико-химические методы включают экстракцию и адсорбцию, например, экстракцию аренов сернистым газом, диметилсульфатом, анилином и т. п. и адсорбцию этих углеводородов на силикагеле.

Комбинированные методы наиболее точны и широко распространены. Они основаны на совместном использовании каких-либо двух методов: удаляют арены химическим или физико-химическим методом и измеряют физические свойства нефтепродукта (плотность, показатель преломления, изменение критических температур растворения в других жидкостях и др.) до и после удаления аренов.

Физические методы основаны главным образом на определении оптических свойств.

Анализ группового состава масляных фракций несколько сложнее. С повышением молекулярной массы нефтепродуктов в них все большую долю составляют гибридные структуры, и различия между классами углеводородов стираются. В этом случае задачей анализа является не только определение количества аренов, циклоалканов и алканов в продукте, но и изучение гибридных соединений по содержанию в них различных структурных единиц (ароматических и алициклических колец, алкильных заместителей).

Приемы для таких анализов используются те же — комбинированное применение физико-химических, химических и физических методов исследования, а также использование эмпирических уравнений и номограмм.

Для определения группового химического состава бензинов используется различия в физических и химических свойствах углеводородов, принадлежащих к разным группам. Для этого применяются инструментальные и неинструментальные методы анализа. В основе неинструментальных методов лежит нахождение наиболее легко определяемых свойств нефтепродуктов, таких, как показатель преломления, плотность, критическая температура растворения в анилине (анилиновая точка), адсорбируемость, взаимодействие

с серной кислотой и др.

Среди неинструментальных методов определения группового химического состава бензиновых фракций наиболее широкое распространение получил анилиновый метод, основанный на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине. При смешении нефтяной фракции с анилином при комнатной температуре обычно образуются два слоя, т. е. не происходит полного растворения нефтепродукта в анилине. Если эту смесь нагревать, постоянно перемешивая, то при достижении определенной температуры произойдет полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезнут, и жидкость станет однородной. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и нефтепродукта, называют анилиновой точкой или критической температурой растворения (КТР) данного нефтепродукта в анилине. Наиболее низкими анилиновыми точками среди углеводородов характеризуются арены, наиболее высокими — алканы; циклоалканы занимают промежуточное положение. Алкены и циклоалкены имеют несколько более низкие анилиновые точки по сравнению с циклоалканами близкой молекулярной массы. В пределах одного гомологического ряда анилиновые точки, как правило, возрастают с увеличением массы и температуры кипения углеводорода. Такая же закономерность наблюдается и для фракций, выделенных из одной и той же нефти.

Существуют два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек. В первом случае берут равные объемы анилина и исследуемой фракции и определяют температуру их полного смешения. Полученную температуру называют анилиновой точкой. Во втором случае находят температуру, называемую максимальной анилиновой точкой или истинной критической температурой растворения в анилине. Её получают после нескольких определений температуры растворения продукта в возрастающих количествах анилина. При увеличении количества анилина температура полного растворения сначала повышается и при некотором соотношении фракции и анилина достигает максимума, после чего при дальнейшем увеличении количества анилина начинает падать. Максимальную температуру полного растворения принимают за максимальную анилиновую точку (истинную КТР в анилине). Обычно разница между анилиновыми точками фракций и их максимальными анилиновыми точками невелика, причем она увеличивается с увеличением температур кипения фракций и увеличением содержания в них аренов.

При анализе группового химического состава прямогонного бензина его сначала разгоняют из колбы с дефлегматором (шариковым или ёлочным) или на небольшой колонке на узкие стандартные фракции, пределы выкипания которых соответствуют пределам выкипания аренов в смеси с другими углеводородами:

Фракция, °С	
н. к. –60	Не содержащая аренов
60-95	Бензольная
95-122	Толуольная
122-150	Ксилольная и этилбензольная
150-200	Содержащая арены С <sub>9</sub> -С <sub>10</sub>

Для каждой фракции определяют максимальную анилиновую точку (Т), после чего из фракций удаляют арены и для деароматизированных фракций вновь определяют анилиновые точки (Т<sub>1</sub>) методом равных объёмов.

Массовую долю аренов А, %, рассчитывают по формуле:

$$A = K \cdot (T_1 - T),$$

где (Т<sub>1</sub>-Т)- депрессия анилиновой точки, зависящая от содержания аренов; К- коэффициент, соответствующий содержанию аренов, вызывающему понижению анилиновой точки деароматизированной фракции на 1 °С.

Значения коэффициента К зависят от природы аренов, присутствующих в узкой фракции, и их количества.

Таблица

Коэффициенты К для количественного определения аренов в бензиновых фракциях, выкипающих до 150 °С

Фракция, °С	Массовая доля аренов, %	
	до 20	20-40
60-95	1,15	1,18
95 -122	1,14	1,26
122-150	1,20	1,22

Таблица

Коэффициенты К для количественного определения аренов в бензиновых фракциях 150-200 °С

Депрессия анилиновой точки, °С	К	Депрессия анилиновой точки, °С	К	Депрессия анилиновой точки, °С	К
2	1,58	20	1,45	38	1,36
4	1,56	22	1,44	40	1,35
6	1,54	24	1,43	42	1,34
8	1,52	26	1,42	44	1,33
10	1,50	28	1,41	46	1,32
12	1,49	30	1,40	48	1,31
14	1,48	32	1,39	50	1,30
16	1,47	34	1,38	70	1,15
18	1,46	36	1,37		

Массовую долю циклоалканов Н (%) находят по формуле

$$H = (100 - A) \cdot H_1 / 100,$$

где Н содержание циклоалканов в деароматизированной фракции, %.

Так как после удаления аренов во фракциях остаются углеводороды лишь двух классов — алканы и циклоалканы, анилиновая точка  $T_1$  соответствует определенному соотношению этих углеводородов в алкано-циклоалкановой части фракций. Пользуясь данными табл. 6.3, по известной анилиновой точке  $T_1$  можно найти значение  $H$ . Массовую долю алканов  $\Pi$ , %, определяют по формуле:

$$\Pi = 100 - (A + H),$$

где  $A$  - массовая доля аренов, %;  $H$  - массовая доля циклоалканов, %;

Удалить арены из узких фракций можно различными методами. В соответствии с Единой унифицированной программой исследования нефтей арены удаляют методом жидкостной адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле.

Таблица

Содержание циклоалканов во фракции бензина н.к.- 60 °С в зависимости от её плотности

Плотность $\rho_{15}^{15}$	Массовая доля цикло- алканов, %	Плотность $\rho_{15}^{15}$	Массовая доля цикло- алканов, %	Плотность $\rho_{15}^{15}$	Массовая доля цикло- алканов, %
0,650	0	0,690	42	0,730	79
0,660	11	0,700	52	0,740	88
0,670	22	0,710	61	0,750	97
0,680	32	0,720	70	0,754	100

Другой метод удаления аренов — обработка исследуемого образца концентрированной (98-100 %-й) серной кислотой. Однако этот метод имеет ряд недостатков: во-первых, концентрированная серная кислота реагирует не только с ароматами, но и с изоалканами, имеющими третичный углеродный атом; во-вторых, работа с концентрированной кислотой представляет определенную опасность; в-третьих, этот метод более трудоёмок.

### Структурно-групповой анализ керосино-газойлевых фракций

Понятие группового углеводородного состава для керосино-газойлевых и масляных фракций несколько отличается от аналогичного понятия для бензинов. Если в состав бензиновых фракций входят сравнительно низкомолекулярные и простые по структуре углеводороды, то с повышением температуры выкипания нефтепродуктов в их составе наряду с ароматами, алканами и циклоалканами появляются углеводороды гибридного (смешанного) строения, т.е. углеводороды, в состав молекул которых входят различные структурные фрагменты: ароматические и насыщенные циклы, алкильные заместители в разнообразных сочетаниях и разного строения. Причём чем выше температура кипения фракции, тем большую долю в ней составляют гибридные углеводороды и тем сложнее структура последних. В масляных фракциях гибридные углеводороды преобладают.

Чёткое разделение подобных фракций на группы углеводородов с общей эмпирической формулой невозможно, поэтому когда говорят о групповом составе средних

и тяжелых нефтяных фракций, имеют в виду лишь те группы углеводородов с более или менее общими свойствами, которые можно сконцентрировать и отделить друг от друга путем избирательной адсорбции.

В соответствии с Единой унифицированной программой исследования нефтей для анализа высококипящей (выше 200 °С) части нефти её сначала фракционируют, отбирая 50-градусные фракции: 200-250, 250-300, 300-350, 350-400, 400-450, 450-500, 500-540 °С.

Идея структурно-группового анализа состоит в том, что смесь углеводородов, составляющих исследуемую фракцию, представляют в виде одной «средней (среднестатистической) молекулы», свойства которой определяются соотношением ареновых и циклоалкановых фрагментов и алкановых цепей. Таким образом, на основании структурно-группового анализа можно судить лишь об относительном содержании отдельных структурных элементов, но не о количестве каждой группы углеводородов в исследуемой фракции. Результаты структурно-группового анализа можно выразить разными способами: определить число колец (общее, ареновых и циклоалкановых) в «средней молекуле», отвечающей средней молекулярной массе исследуемого образца; найти массовое содержание структурных групп: всех колец, ареновых и циклоалкановых колец, алкильных заместителей в процентах; вычислить распределение атомов углерода (в %) по различным структурным элементам «средней молекулы».

Структурно-групповой анализ был обоснован и предложен в 1932 г. Ватерманом, Флюггером и Ван-Вестеном. Они разработали так называемый прямой метод структурно-группового анализа, который явился основой для всех последующих модификаций этого метода. Сущность прямого метода заключалась в том, что соотношение структурных элементов «средней молекулы» исследуемой фракции находили по результатам определения молекулярной массы и элементного состава этой фракции до и после гидрирования ареновых колец. При использовании метода были приняты допущения о том, что все циклы — шестичленные и полициклические системы находятся в катоконденсированном состоянии. Сложность метода состоит в том, что необходимо проводить исчерпывающее гидрирование ареновых колец, не сопровождающееся крекингом и другими побочными превращениями, и очень точно определять элементный состав до и после гидрирования. Обе эти операции сложны и трудоемки. Впоследствии многими исследователями были разработаны менее трудоемкие варианты структурно-группового анализа (кольцевой анализ, метод плотности и др.).

В 1947 г. Тадема предложил наиболее простой и быстрый вариант структурно-группового анализа — метод п-р-М, который до настоящего времени находит широкое применение при исследовании средних и тяжелых фракций нефти. Содержание колец и распределение

углерод в по отдельным структурным фрагментам «средней <олеулы>» вычисляют, используя формулы или номограммы на основании экспериментально полученных значений физических величин: показателя преломления плотности и молекулярной массы. Исследовано существование линейной зависимости между указанными физическими величинами и составом фракций:

$$C = a\Delta\rho + b\Delta\zeta + c/M,$$

где C % доля атомов углерода, % в каком-либо структурном фрагменте от общего числа атомов углерода в молекуле фракции; M - молекулярная масса;  $\Delta\rho$  - разность между плотностью исследуемого продукта и гипотетического «реального» алкана, т.е. алкана с цепью бесконечной длины, находящегося в жидком состоянии;  $\Delta\zeta$  — то же для показателя преломления; a, b, c — константы, вычисленные на основании изучения фракций многих нефтей. Аналогичное уравнение найдено для расчета числа атомов K\*

$$K = a'\Delta\rho + b'\Delta\zeta + c'/M, \text{ где } a', b', c' \text{ — константы.}$$

Метод m-M не имеет значения для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих при температурах выше 220 °C и содержащих не более 2 % серы, 0,5 % азота и 0,5 % кислорода. В нём приняты те же допущения, что и в прямом методе, при этом погрешность определения относительного содержания углерода составляет 1,7 е. а. числа коэффициента -48,1 ед.; при вступлении содержания ароматических углеводородов метод даёт большую погрешность.

Для ароматизированных фракций и экстрактов лучшие результаты показывает метод Хельмуда. Для анализа по этому методу также необходимо знать  $\rho_4$ ,  $\rho_D$  и M, но в основном в расчётах положен коэффициент, называемый автором «интерцепт плотности», равный (при введении  $\rho_4$ ,  $\rho_D$ ), где

$$\Delta\rho_i = \rho_4^{20} - \rho_D^{20}/2 - 0.1135$$

Существуют и другие варианты этого метода.



В соответствии с Единой унифицированной программой исследования нефтей для анализа керосино-газойлевых и масляных фракций используют в сочетании методы группового и структурно-группового анализа, т. е. исследуемую фракцию сначала подвергают адсорбционному разделению на силикагеле на алкано-циклоалкановую группу 3-4 группы аренов, а затем каждую выделенную группу углеводородов анализируют методом протитомии с использованием комплекса инструментальных физико-химических методов.

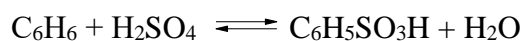
Разработаны и широко применяются различные схемы так называемого интегрального структурного анализа (ИСА), который дает возможность получить более глубокое представление о строении и среднестатистическом строении высокомолекулярных фракций. Различные варианты ИСА основаны на использовании сведений об элементном составе, средней молекулярной массе, распределении гетероатомов (S, N, O) по различным функциональным группам, а также данных, полученных с помощью различных инструментальных методов анализа, позволяющих судить о распределении углерода и водорода по различным структурным фрагментам.

### **Химические методы анализа нефтепродуктов**

Химические методы анализа основаны на взаимодействии отдельных компонентов нефтей и нефтепродуктов с различными веществами.

#### **Анализ ароматических углеводородов**

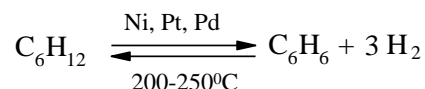
Концентрированная серная кислота при комнатной температуре взаимодействует только с ароматическими углеводородами, образуя сульфокислоты



Сульфирование является одной из наиболее характерных реакций ароматических углеводородов. Алканы и нафтены в этих условиях не реагируют. На различии в скоростях сульфирования и гидролиза образующихся сульфокислот основан метод разделения изомеров ксилола и этилбензола. Скорость сульфирования м-ксилола больше, чем других изомеров, вследствие согласованного ориентирующего действия метильных групп в его молекуле. Скорость гидролиза м-ксилолсульфокислоты также наибольшая. Применяя последовательное сульфирование и гидролиз образующихся сульфокислот (постепенно повышая температуру и концентрацию кислоты) можно выделить сначала м-ксилол, а затем его изомеры.

#### **Анализ пяти- и шестичленных нафтен**

При дегидрировании смеси пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов над металлическими катализаторами типа Ni, Pt, Pd дегидрированию подвергаются только шестичленные нафтены, что связано с соответствием их строения расположению активных центров на поверхности металлических катализаторов



Сульфуруя и отделяя образующиеся ароматические углеводороды, можно рассчитать количество пяти- и шестичленных нафтен.

### Анализ непредельных углеводородов

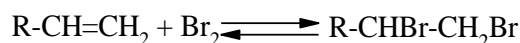
Все химические методы определения непредельных углеводородов основаны на реакции присоединения по месту кратной связи. В качестве реагентов применяются галогены и их соединения, серная кислота, полухлористая сера, водород, уксуснокислая ртуть, окислы азота и другие вещества, способные количественно присоединиться к непредельным углеводородам. Наиболее простые и самые распространенные — методы определения бромных или йодных чисел.

Бромным или йодным числом называется количество граммов брома (йода), присоединившееся к 100 г исследуемого вещества. Определение бромного (йодного) числа в общем виде заключается в проведении реакции галогенирования с последующим титрованием тиосульфатом натрия не вошедшего в реакцию галогена. Параллельно в холостом опыте оттитровывается взятое в реакцию количество галогена. Таким образом, по разности между холостым и целевым опытами узнается количество вошедшего в реакцию галогена. Для подсчёта йодного числа это количество относится к навеске продукта и умножается на 100. Зная средний молекулярный вес продукта (M), по величине бромного или йодного числа рассчитывают весовой процент непредельных углеводородов (N) по формулам:

$$N = \frac{\text{бромное число} \cdot M}{160} = \frac{\text{йодное число} \cdot M}{254},$$

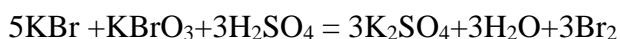
где 160 и 254 — молекулярные массы брома и йода.

Точность определения бромных и йодных чисел зависит от множества факторов, влияющих на полноту реакции присоединения:

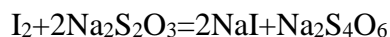
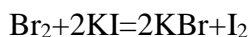


С другой стороны, наряду с целевой реакцией присоединения возможно развитие побочных реакций замещения и разложения дибромпроизводных. Эти реакции характеризуются выделением галоидводорода. К реакциям замещения склонны, например, алкены разветвлённого строения. Предложено много различных вариантов определения

бромных и йодных чисел. Они различаются между собой главным образом по способу введения галоида в реакцию присоединения, т. е. по составу основного реагента. В методе Маргошеса применяется раствор йода в этиловом спирте. В довольно распространенном бромид-броматном методе бром выделяется из раствора солей  $KBr$  и  $KBrO_3$  в кислой среде, а сама реакция присоединения проводится с охлаждением, что предотвращает потери брома и тормозит побочные реакции замещения.



Наиболее точной считается методика Кауфмана-Гальперна, по которой основным реагентом является 0,1 н. раствор брома в перегнанном метиловом спирте, предварительно насыщенном бромистым натрием. При этом получается комплекс  $NaBr_3$ , почти не вступающий в реакции замещения и, наоборот, обеспечивающий полноту реакции бромирования по месту разрыва кратной связи. Реакция проводится в темноте в течение 5 мин. Как и в других методах избыток брома затем вытесняет из добавляемого 10 %-ного раствора йодистого калия эквивалентное количество йода, который и оттитровывается 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала как индикатора:

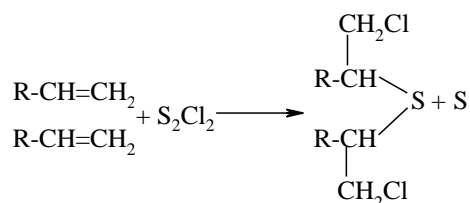


Расчёт бромного числа ведется по формуле:

$$\text{Бромное число} = \frac{0,07992 \cdot n \cdot (v_1 - v_2) \cdot 100}{a},$$

где 0,07992 – количество граммов брома, эквивалентное 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;  $v_1 - v_2$  – разница между числом миллилитров тиосульфата натрия, пошедших на титрование при холостом и целевом опытах;  $n$  – нормальность раствора тиосульфата натрия;  $a$  – навеска продукта в г.

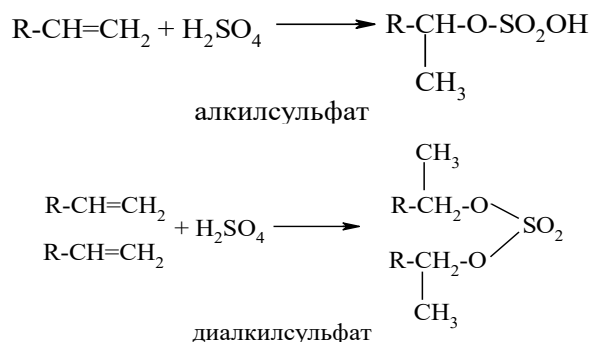
С полухлористой серой алкены образуют соединения типа иприта, т. е.  $\beta\beta'$ -дихлордиалкилсульфиды:



С алканами, цикланами и ароматическими углеводородами полухлористая сера не реагирует. По методу Намёткина бензин обрабатывается в специальном приборе полухлористой серой. Затем все непрореагировавшие углеводороды отгоняются с паром и после отделения от воды взвешиваются. Этим методом достаточно точно определяется количество алкенов и одновременно достигается отделение от них предельно-

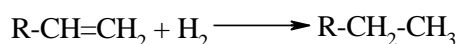
ароматической части для дальнейшего анализа.

С серной кислотой не ниже 86 %-ной концентрации непредельные углеводороды образуют кислые и средние эфиры:



Кроме того, часть алкенов вступает в реакцию полимеризации. Обработка серной кислотой применяется в некоторых схемах группового анализа для совместного отделения непредельных и ароматических углеводородов от предельной части.

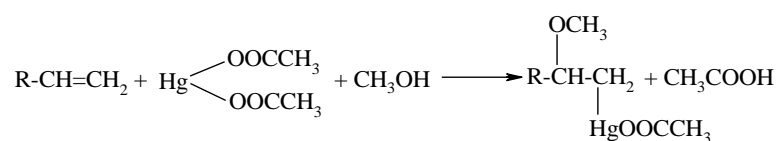
Серьёзное аналитическое значение в общей схеме исследования состава продуктов, содержащих непредельные компоненты, имеет избирательное гидрирование:



Эта реакция каталитическая. Наибольшая полнота селективного гидрирования непредельных углеводородов в присутствии ароматических также склонных к этой реакции углеводородов достигается над промышленным алюмо-кобальт-молибденовым катализатором при 380 °С и давлении водорода 50 атм.

Применение катализаторов, содержащих Pt или Pd, позволяет проводить эту реакцию при комнатной температуре и низком давлении водорода. Интересный и точный метод количественного определения непредельных соединений предложен Брауном. Гидрирование в этом методе ведется при 25 °С над катализатором (платина на угле), а водород получается из боргидрида натрия (NaBH<sub>4</sub>) действием на него HCl. По мере расходования водорода предусмотрена автоматическая подача NaBH<sub>4</sub> в реактор.

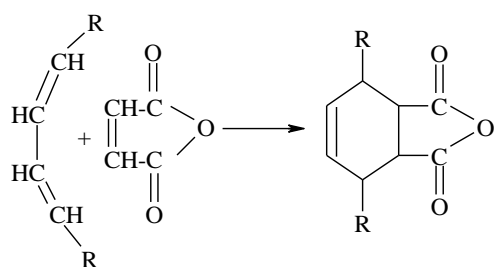
Если необходимо не только определение, но и выделение непредельных углеводородов из сложной смеси с углеводородами других классов, то пользуются способностью уксуснокислой ртути давать осадки комплексного соединения с алкенами. При взаимодействии низкомолекулярных алкенов с уксуснокислой ртутью в растворе метилового спирта протекает следующая реакция:



Полученный осадок комплексного соединения разлагается соляной кислотой с

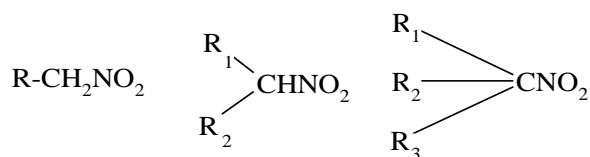
выделением непредельного углеводорода. С высшими алкенами реакция идёт трудно. Химические методы анализа и исследования состава углеводородных смесей в последнее время начинают вытесняться хроматографическими. Это относится и к анализу смесей, содержащих непредельные углеводороды. Предложено очень много вариантов газо-жидкостной и жидкостной адсорбционной хроматографии для анализа крекинг-бензинов и других углеводородных смесей, содержащих алкены. В отдельных работах указывается на возможность раздельного определения алкенов различного строения или молекулярной массы. Так, например, в колонке длиной 1,8 м, наполненной огнеупорным кирпичом, пропитанным динонилфталатом, при 100 °С, с азотом в виде газа-носителя было достигнуто хорошее разделение смеси пентена-1, гексена-1, гептена-1, октена-1 и нонена-1. В другой работе в качестве неподвижной жидкой фазы был использован диэтиленгликоль, а в качестве газа-носителя — гелий. На двухметровой колонке при температуре 42 °С удалось определить раздельно все семь изомеров нормальных октенов.

В углеводородных смесях, получаемых при термической переработке нефтяных фракций, могут присутствовать не только алкены (моноолефины), но и диолефины и циклоолефины. Содержание их, как правило, невелико. Для количественного определения диеновых углеводородов и отделения их применяется обработка малеиновым ангидридом:



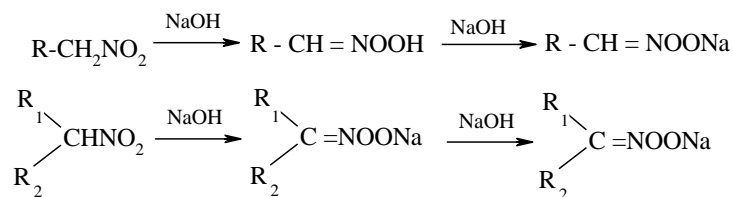
Получающиеся кристаллические производные тетрагидрофталевого ангидрида легко отделяются от жидкой углеводородной смеси. Легче всего с малеиновым ангидридом реагируют циклопентадиен и его ближайшие гомологи и алифатические диолефины с конъюгированными двойными связями — дивинил и его гомологи.

**Разделение углеводородов, содержащих первичные, вторичные и третичные атомы углерода.** Это достигается нитрованием по Коновалову. При нитровании слабой азотной кислотой смеси углеводородов образуются первичные, вторичные и третичные нитросоединения, различающиеся составом того радикала, в который входит нитрогруппа



Растворение первичных и вторичных нитросоединений в щелочи совершается при небольшом нагревании очень легко, и они превращаются в таутомерные ациформы,

обладающие кислотными свойствами и называемые нитроновыми кислотами



Третичные нитросоединения в щелочах не растворяются и поэтому могут быть выделены. Остальные разделяются фракционированием.

### Хроматографические методы анализа нефтей и нефтепродуктов

Хроматография — физико-химический метод разделения и анализа, основанный на распределении компонентов между двумя фазами — неподвижной и подвижной, непрерывно протекающей через неподвижную фазу.

**Виды хроматографии и методики анализа.** Известно много вариантов хроматографии, которые классифицируют по различным признакам. В зависимости от природы явлений, лежащих в основе разделения, различают адсорбционную, распределительную и осадочную хроматографию. В основе адсорбционной хроматографии — использование неодинаковой адсорбируемости разделяемых веществ на твёрдой поверхности адсорбента.

В основе распределительной хроматографии — поглощение разделяемых соединений жидкостью, различия в растворимости, значениях коэффициентов распределения между двумя сосуществующими жидкими или жидкой и газовой фазами. В осадочной хроматографии используется явление образования нерастворимых соединений в результате химических реакций разделяемых веществ с реактивом — осадителем. Наибольшее распространение получила классификация разновидностей хроматографии по признаку агрегатного состояния сосуществующих фаз.

Таблица

Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название и принятое обозначение	Варианты хроматографии
Жидкая (растворитель)	Газовая (газ-носитель)	Газожидкостная (ГЖХ)	Колоночная, капиллярная, с программированием температуры
	Жидкая	Жидкость-жидкостная (ЖЖХ)	Колоночная, бумажная

Твердая (адсорбент)	Газовая (газ-носитель)	Газовая адсорбционная (ГАХ)	Колоночная, с программированием температуры
	Жидкая	Жидкостно-адсорб- ционная (ЖАХ)	Ионообменная, коло- ночная, тонкослойная, градиентно-элюентная

Разделение компонентов можно осуществлять в колоннах насадочного типа (колоночная хроматография), капиллярах, заполненных неподвижной жидкой фазой (капиллярная хроматография), на фильтровальной бумаге (бумажная хроматография), на тонком слое сорбента, нанесенном на стеклянную пластинку (тонкослойная хроматография). Разделять смеси можно при постоянной температуре и давлении или с программированием, т. е. с постепенным повышением по заданной программе температуры или давления газа-носителя. Все варианты хроматографии являются молекулярными, а жидкостно-адсорбционная хроматография может быть и ионообменной, осуществляемой при обмене ионов разделяемых компонентов с поверхностными ионами ионообменного адсорбента.

В соответствии с методикой проведения анализа различают три варианта хроматографии: фронтальный, проявительный или элюентный и вытеснительный.

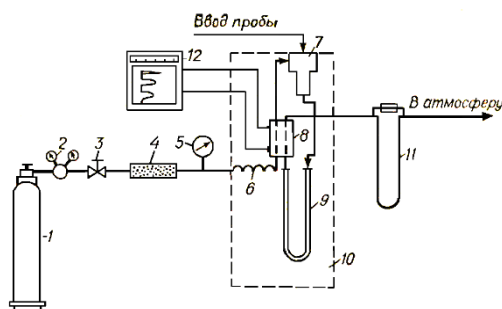
При фронтальном анализе смесь компонентов А+Б непрерывно пропускают через хроматографическую колонку с сорбентом до тех пор, пока не выйдет слабосорбирующийся компонент Б; затем из колонки начинает выходить смесь компонентов. Метод не нашёл широкого применения, так как он не даёт полного разделения: в чистом виде выделяется только наиболее слабо адсорбирующийся компонент.

При проявительном (элюентном) анализе в колонку вводят определенное количество смеси А+Б и проявитель (растворитель или газ-носитель) В, сорбирующийся слабее, чем компоненты смеси. Происходит смещение зон компонента Б относительно А и разделение зон. Вариант получил наиболее широкое применение; при правильном выборе условий этот метод позволяет разделить все компоненты и проанализировать смесь. При вытеснительном анализе в колонку вводят смесь А+Б, а затем вытеснитель Д, сорбирующийся сильнее всех компонентов. При этом методе можно получить некоторое количество чистых компонентов А и Б, но полного их разделения не достигается из-за взаимной диффузии на границе зон.

**Газожидкостная хроматография.** Газожидкостная хроматография, открытая в 1952 г. А. Джеймсом и А. Мартином, наиболее широко применяется в нефтехимии и нефтепереработке по сравнению с другими вариантами хроматографии, а также со всеми прочими физико-химическими и физическими методами анализа. Это обусловлено следующими преимуществами метода:

- 1) высокая разделяющая способность — ни один другой метод не позволяет так быстро (в течение 0,5-1 ч) проанализировать фракции нефти, состоящие из десятков и сотен компонентов; предельная эффективность колонок, достигнутая в ГЖХ, составляет приблизительно  $10^6$  теоретических тарелок;
- 2) высокая чувствительность — метод позволяет определять микропримеси с концентрацией до  $10^{-10}\%$ ; чувствительность детектирования в газах на несколько порядков выше, чем в жидкостной хроматографии;
- 3) быстрота анализа — скорость диффузии в газах приблизительно в 1000 раз выше, чем в жидкостях, поэтому в колонке быстро устанавливается равновесие и достигается высокая удельная эффективность;
- 4) малый размер пробы, необходимой для анализа (десятые доли миллиграмма);
- 5) достаточно высокая точность анализа — средняя относительная погрешность измерения концентраций 5 %, а на хроматографах высокого класса с более тщательной стабилизацией основных параметров 2 % (отн.);
- 6) сравнительная простота аппаратного оформления.

Принципиальная схема газового хроматографа приведена на рис.6.1



Принципиальная схема газового хроматографа: 1 - баллон с газом-носителем; 2 - редуктор; 3 - вентиль тонкой регулировки; 4 - осушитель; 5 - манометр; 6 - подогреватель; 7 - узел ввода пробы; 8 - детектор; 9 - хроматографическая колонка; 10 - термостат; 11 - измеритель скорости; 12 - электронный потенциометр.

При ГЖХ хроматографическую колонку заполняют неподвижной фазой – инертным измельченным твёрдым носителем, пропитанным растворителем. Через термостатированную колонку с определенной скоростью пропускают поток газа-носителя, в который вводят с помощью микрошприца анализируемую пробу. Анализируемая смесь испаряется в испарителе, нагретом до температуры выше конца кипения фракции, и затем разделяется в хроматографической колонке.

Выходящий из колонки поток газа-носителя, содержащий пары разделенных компонентов смеси, проходит через одну из камер детектора. Через камеру сравнения детектора пропускается чистый газ-носитель. Принцип действия детекторов может быть различным. Например, в катарометрах, достаточно широко применяющихся в качестве



детекторов в газовой хроматографии, используют различия в теплопроводности газа-носителя и анализируемых компонентов. Различие теплопроводности газовой среды в камерах катарометра при прохождении через одну из них компонента смеси приводит к возникновению разности температур и электрических сопротивлений нитей накаливания, находящихся внутри камер, и в результате — разбалансированию моста Уитстона, сигнал катарометра усиливается потенциометром и регистрируется самописцем на хроматограмме в виде пика соответствующего компонента.

Широко распространены в газовой хроматографии также пламенно-ионизационные детекторы, отличающиеся более высокой чувствительностью по сравнению с катарометрами. Иногда используются и специальные детекторы (электрозахватный, микроулонометрический, инфракрасный и т.п.), высокоселективные по отношению к определенным группам соединений.

В ГЖХ используют различия в летучести компонентов смеси, в геометрической структуре их молекул и интенсивности взаимодействия с неподвижной фазой. Селективные неподвижные фазы обеспечивают различную растворяющую способность по отношению к анализируемым веществам и взаимное смещение зон компонентов смеси. Различают селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов, групповую селективность как способность к разделению компонентов двух гомологических рядов, например, алканов и аренов, а также селективность по молекулярным массам — способность к разделению компонентов одного гомологического ряда. Как и в процессах экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, абсорбции, селективность растворителей в ГЖХ можно характеризовать отношением коэффициентов активности разделяемых компонентов в растворителе. Значения коэффициентов активности связаны с параметрами удерживания компонентов в хроматографической колонке.

Широко применяется и хромато-масс-спектрометрия — хроматографическое разделение смеси и идентификация компонентов по масс-спектрам.

В ряде случаев индивидуальные компоненты выделяют препаративной хроматографией и идентифицируют спектральными или другими независимыми методами.

Хроматографические методы позволяют проводить не только идентификацию, но и количественный анализ. Состав смеси можно рассчитать по площадям пиков, которые определяют при помощи интеграторов, планиметров, взвешиванием вырезанных пиков или рассчитывают как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты. При узких или не полностью разделяющихся пиках меньшую погрешность при расчете состава даёт использование вместо площадей пиков пропорциональных им значений произведений высот пиков на время или удельный удерживаемый объём.

В связи с тем, что чувствительность детекторов к различным соединениям неодинакова, при количественном анализе смесей необходимо учитывать поправочные коэффициенты. При этом можно использовать несколько методов.

Метод нормализации основан на том, что сумма площадей  $\sum S_i$  всех пиков с учётом поправочных коэффициентов принимается за 100 %. Калибровочные коэффициенты  $K$  определяют, анализируя стандартную смесь известного состава, состоящую из тех же компонентов, что и анализируемая смесь.

Метод внутренней нормализации удобнее всего использовать, если не все компоненты смеси регистрируются на хроматограмме или необходимо определить содержание лишь одного или нескольких компонентов в смеси. Метод основан на добавлении к анализируемым компонентам известных количеств вещества, выбранного в качестве внутреннего стандарта (или метки). Для калибровки проводят хроматографический анализ ряда смесей стандарта с каждым из анализируемых компонентов при различных их соотношениях. Затем известное количество вещества, выбранного в качестве внутреннего стандарта, добавляют к анализируемой пробе и, определив соотношение площадей пиков искомого компонента и стандарта, по калибровочному графику рассчитывают концентрацию компонента в смеси.

Метод абсолютной калибровки можно применять при анализе газовых смесей. В этом случае в колонку дозируют определенные количества компонента  $q_i$ , измеряют площади пиков  $S_i$ , и строят калибровочный график  $S_i = f(q_i)$ . Дозируя затем известное количество смеси в колонку и пользуясь калибровочным графиком, рассчитывают содержание компонента в смеси. Способ применяется редко из-за погрешностей при дозировании микрошприцем (особенно велики погрешности при дозировании жидкостей) и необходимости строго постоянного режима работы хроматографа при калибровке и анализе.

При методах внутренней нормализации и нормализации не требуется знать количество пробы, введенной в колонку.

Капиллярная хроматография, открытая в 1957г. М. Дж. Голеем, значительно расширила аналитические возможности хроматографии, в частности, при исследовании индивидуального состава нефтяных фракций. Капиллярные колонки — это металлические или стеклянные свернутые в спираль капилляры внутренним диаметром около 0,25 мм и длиной в несколько десятков метров, заполненные неподвижной фазой — растворителем.

Благодаря большой длине капиллярные колонки значительно более эффективны, чем обычные набивные, заполненные твёрдым носителем, пропитанным растворителем, длина которых составляет несколько метров. Эффективность капиллярных колонок составляет до

3000-5000 теоретических тарелок на 1 м, т.е. при длине 200 м эффективность может достигать  $10^6$  теоретических тарелок. Такие колонки успешно используют для разделения соединений с очень близкими летучестями, в том числе при анализе изотопов и изомеров.

При использовании набивных колонок даже анализ изомеров углеводородов  $C_6$  представлял определенные трудности, а капиллярные колонки с неполярной неподвижной фазой — скваланом — позволяют анализировать все изомеры не только гексана, но и гептана, октана. Применение капиллярных колонок позволило провести почти полную идентификацию компонентов бензиновых фракций нефтей, перегоняющихся до 175 °С. Присутствующие в этих фракциях алкилбензолы можно анализировать после предварительного их выделения жидкостной адсорбционной хроматографией, экстракцией или без предварительного выделения, непосредственно в исходной фракции — на колонках с высокоселективными неподвижными фазами. Например, на полиэтиленгликоле (ПЭГ-600) индекс удерживания бензола при 100 °С равен 988, т. е. бензольный пик на хроматограмме выходит между нонаном и деканом. На ещё более высокоселективной фазе — N,N'-бис(2-цианоэтил)формамиде индекс удерживания бензола при 180 °С равен 1800, т. е. бензол удерживается так же, как октадекан.

Промежуточное положение между обычными набивными и капиллярными колонками занимают микронабивные колонки, имеющие внутренний диаметр 0,8-1 мм. Эффективность микронабивных колонок на единицу длины выше, чем капиллярных, за счёт меньшей доли пустот в колонке. Микронабивные колонки эффективнее и обычных набивных с диаметром в несколько миллиметров, так как в них меньшую роль играют поперечная диффузия и стеночный эффект, приводящие к размыванию хроматографических полос.

Анализ прямогонных бензиновых фракций проводят методом ГЖХ с использованием капиллярных колонок. Разработанные методики анализа бензинов можно условно разделить на две группы. К первой относятся методы, использующие для идентификации индексы удерживания Ковача, ко второй — методы, основу которых составляет порядок выхода углеводородов на стандартной, обычно неполярной фазе (сквалане) при строго заданных рабочих температурах.

Рекомендуется предварительно разделять бензиновую фракцию ректификацией, отбирая фракции н. к. - 125 °С и 125-150 °С. Бензиновые фракции нефтей и конденсатов представляют собой сложные смеси углеводородов различного строения: до 125 °С выкипают 70 компонентов, а в интервале 125-150 °С — 130 компонентов.

Хроматографирование проводят на капиллярной колонке длиной 50-100 м и внутренним диаметром 0,2-0,3 мм, заполненной скваланом. Анализ фракций н. к. - 125 °С осуществляется при двух температурах, оптимальными являются 50 и 80 °С. Анализ

высококипящих компонентов, входящих в состав керосино-газойлевых и масляных фракций нефти,— значительно более сложная задача по сравнению с анализом бензиновых фракций. Полная идентификация даже углеводородов керосиновых фракций — практически невыполнимая задача. Однако метод ГЖХ позволяет получать данные об индивидуальном составе отдельных групп углеводородов, предварительно выделенных из нефтяных фракций — н-алканов, углеводородов изопреноидного строения, алкиладамантанов, аренов.

Для анализа высококипящих компонентов нефти методом ГЖХ необходимо использовать термостабильные неподвижные фазы, практически нелетучие при температуре анализа. Высокой термостабильностью характеризуются силоксановые неподвижные фазы. Например, верхний температурный предел применимости диметилсилоксановой жидкости OV-101, имеющей формулу  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ , составляет 325-375 °С. Фазы типа OV, как правило, неполярны или слабополярны.

Интервал рабочих температур для этой неполярной малоселективной фазы 50-450 °С. Известны и более полярные карборансилоксановые фазы, содержащие метилфенилсилоксановые или метилцианэтильные группы, с максимальной рабочей температурой использования 400 °С.

Применение фаз типа дексила позволило анализировать углеводороды и гетерогенные соединения нефти молекулярной массой выше 800 с температурой кипения на 100-150 °С выше по сравнению с фракциями, анализировавшимися методом ГЖХ ранее. Так, удалось проанализировать н-алканы до  $\text{C}_{55}$ , полициклические арены до коронена включительно.

**Газовая адсорбционная хроматография.** Большое распространение ГЖХ по сравнению с газовой адсорбционной хроматографией обусловлено широким выбором различных по селективности неподвижных жидкостей, создающим большие возможности для анализа разнообразных смесей. Кроме того, благодаря однородности жидкостей изотермы растворимости практически линейны и пики анализируемых соединений, как правило, симметричны. Выбор же адсорбентов ограничен и они неоднородны, что приводит к нелинейности изотерм адсорбции, размыванию и несимметричности пиков, ухудшению разделения.

Однако и ГЖХ не свободна от недостатков: летучесть и нестабильность неподвижных фаз затрудняет анализ микропримесей, а также высокомолекулярных соединений при высоких температурах; слабая растворимость газов в жидкостях и слишком малое время удерживания затрудняют анализ низкокипящих соединений.

Газовая адсорбционная хроматография (ГАХ) отличается большей термической стабильностью неподвижных фаз — адсорбентов — и может успешно применяться как при

высоких температурах для анализа высококипящих соединений, так и при низких — для анализа природных и нефтяных газов. Для анализа слабо адсорбирующихся молекул газов и легкокипящих углеводородов используют адсорбенты с большой удельной поверхностью — цеолиты, тонкопористые силикагели. По мере увеличения объёма анализируемых молекул необходимо применять все более макропористые адсорбенты с менее развитой поверхностью. Выпуск однородных адсорбентов, в частности цеолитов и пористых полимеров, так называемых порапаков, на основе сополимеров стирола, этилстирола, дивинилбензола, N-винилпирролидона, позволил уменьшить несимметричность пиков и расширить область применения ГАХ.

Интересным адсорбентом для ГАХ является графитированная сажа. Адсорбция на ней осуществляется за счёт неспецифических дисперсионных сил, и при разделении смесей определяющую роль играет число контактов звеньев молекулы с плоской поверхностью частиц сажи. Например, время удерживания углеводородов  $C_6$  в соответствии с уменьшением поверхности контакта изменяется в следующем ряду:

гексан > бензол > циклогексан.

Графитированную сажу применяют и для анализа изомеров и изотопов.

Перспективным новым адсорбентом является карбосфер (сферокарб) — углеродный адсорбент типа молекулярных сит с размером пор около 1,5 нм. На нём быстро элюируется вода, разделяются азот и кислород.

Анализ нефтяных газов может быть проведен методом ГАХ в системе из двух колонок. Первая колонка с цеолитом СаХ служит для определения содержания углеводородных компонентов и низкокипящих углеводородов, элюирующихся в следующем порядке:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ . Анализ проводят в режиме программирования температур. Вторая колонка содержит в качестве адсорбента трепел Зикеевского карьера (ТЗК), модифицированный вазелиновым маслом. На этой неподвижной фазе анализируют углеводороды  $C_3$ - $C_5$ , в том числе цис- и транс-изомеры, алкадиены, алкины. ТЗК — единственный адсорбент, на котором, не применяя низких температур, можно отделять изобутены от бутенов.

**Жидкостная адсорбционная хроматография.** Жидкостная адсорбционная хроматография применяется для группового разделения углеводородов на алканоциклоалкановую и ареновую фракции, а также для разделения аренов по степени цикличности. Хроматографические колонки заполняют силикагелем или двойным адсорбентом — оксидом алюминия и силикагелем. В качестве десорбентов при анализе керосиновых и масляных фракций для вымывания насыщенных углеводородов используют n-алканы  $C_5$ - $C_7$ , для десорбции ароматических и гетеро-атомных компонентов — бензол,

спиртобензольные смеси, ацетон, хлороформ. Применение ступенчатого или непрерывного увеличения полярности подвижной фазы позволяет значительно уменьшить время удерживания веществ. Этот метод называется градиентным элюированием.

Вместо бумажной хроматографии можно использовать тонкослойную хроматографию. Адсорбент, например силикагель, распределяют равномерным слоем толщиной до 1 мм на стеклянной пластине, для закрепления слоя добавляют инертное вяжущее вещество. Анализируемый образец наносят на один край пластины и погружают ее в растворитель, который постепенно мигрирует в слое адсорбента. При этом происходит образование зон компонентов образца, причем, как и в хроматографической колонке, быстрее всего перемещаются наименее полярные компоненты.

**Препаративная хроматография.** Препаративная хроматография благодаря высокой разделяющей способности колонок и использованию селективных неподвижных фаз позволяет разделять практически любые смеси, в том числе азеотропы и изомеры. Для выделения веществ с целью последующей идентификации другими методами можно пользоваться препаративными приставками к обычным хроматографам с колонками диаметром до 20 мм и производительностью несколько десятков граммов вещества в сутки. Для выделения соединений с целью исследования их свойств или использования в лабораторных синтезах применяют специальные препаративные хроматографы с колонками диаметром 100-200 мм и производительностью 1 кг в сутки и более. Для получения реагентов промышленного синтеза используют производственную хроматографию — колонны диаметром 1-3 м, имеющие производительность до 1000 т/год. Разработаны хроматографические колонны диаметром 52-120 см для производства 100-1200 т/год тиофена, толуола и индола. Основные преимущества хроматографии перед ректификацией заключаются в меньших энергетических затратах при низких значениях коэффициентов относительной летучести разделяемых ключевых компонентов, отсутствии большого числа колонн и возможности селективного удаления примесей за одну операцию.

Основной недостаток препаративной хроматографии — сравнительно низкая производительность. Увеличение диаметра колонок приводит к снижению эффективности разделения из-за стеночного эффекта: плотность неподвижной фазы у стенок колонки при их набивке всегда меньше, чем в центре. Поэтому доля пустот и скорость потока у стенок больше, чем в центре, что приводит к размыванию хроматографических полос.

### **Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия**

Масс-спектрометрия впервые была использована для анализа легкокипящих нефтяных фракций в 1940 г. После появления в 1959 г. масс-спектрометров высокого разрешения, обеспечивающих разделение углеводородных и гетероатомных ионов с близкими массами,

и создания систем прямого ввода образца в ионный источник, оказалось возможным использовать этот метод и для анализа средних и тяжёлых нефтяных фракций. Современный этап развития масс-спектрометрии характеризуется разнообразием способов ионизации вещества, быстродействием, сочетанием с газовой хроматографией, полной автоматизацией эксперимента и обработкой результатов с помощью ЭВМ.

Масс-спектрометр содержит следующие основные узлы: источник ионов, в котором происходит ионизация молекул анализируемого вещества; анализатор, осуществляющий разделение ионов; систему ввода вещества в ионный источник; систему регистрации масс-спектра; систему откачки, обеспечивающую необходимый вакуум.

Исследуемую фракцию в газообразном состоянии подают в камеру, где ионизация и диссоциация молекул исследуемых веществ происходят в результате электронного удара. Поток ионизирующих электронов испускается накалившимся катодом. Притягиваясь к аноду, электроны приобретают кинетическую энергию, достаточную для ионизации молекул.

Образовавшиеся положительно заряженные ионы вытягиваются из зоны ионизации, формируются и ускоряются в электронно-оптической системе, состоящей из вытягивающей, фокусирующей и ускоряющей линз. Далее ионы движутся в магнитном поле электромагнита по круговым траекториям, радиус кривизны которых зависит от отношения массы иона к его заряду ( $m/e$ ). При соответствующей напряженности электрического и магнитного полей в щель коллектора попадают ионы с определенным значением  $m/e$ . При изменении напряженности магнитного поля или ускоряющего потенциала и остальные ионы могут быть сфокусированы на щель коллектора. Ионы нейтрализуются на коллекторе и создают в его цепи ток, усиливаемый электрометрическим усилителем и регистрируемый. Для записи масс-спектров используют электронные потенциометры.

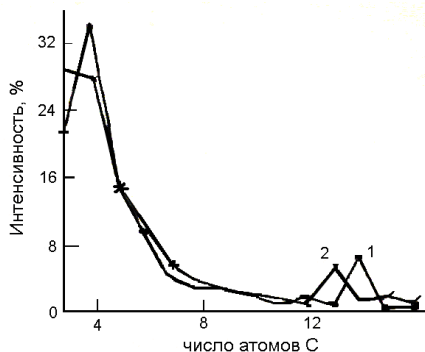
Образование ионов, фокусировку ионного пучка и разделение ионов по массам осуществляют в условиях высокого вакуума, когда длины свободных пробегов ионов и молекул превышают размеры анализатора. Это даёт возможность избежать вторичных соударений частиц, искажающих первоначальный состав и форму ионного пучка.

Могут использоваться и другие методы ионизации — химическая ионизация при столкновениях молекул анализируемого вещества с ионами или метастабильными возбужденными атомами газа-реактанта ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и др.); полевая ионизация в сильном неоднородном электрическом поле, создаваемом специальным электродом; лазерная десорбция и т. д. Однако классические методы ионизации электронным ударом при высоких (70 эВ) и низких (10-13 эВ) энергиях электронов остаются наиболее распространенными.

Устойчивость молекул к электронному удару характеризуется относительным количеством нераспавшихся молекулярных ионов  $W_M$

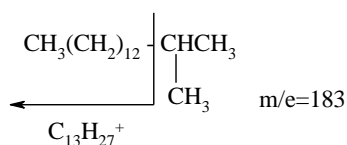
$$W_M = I_{\text{мол.}} / (I_{\text{мол.}} + \sum I_{\text{оск.}}),$$

где  $I_{\text{мол.}}$  и  $I_{\text{оск.}}$  - количества молекулярных и осколочных ионов.



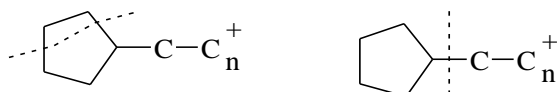
**Рис** Кривые распределения интенсивностей пиков относительно полного ионного тока по числу атомов углерода в ионах: 1 - масс-спектр гексадекана; 2 - 2-метилпентадекана

Влияние структурных особенностей молекул анализируемых соединений на направления распада молекулярного иона может быть охарактеризовано кривыми интенсивностей ионов по числу углеродных атомов. На рис. в качестве примера приведены кривые распределения для гексадекана (1) и 2-метилпентадекана (2). Кривая для гексадекана имеет максимум, соответствующий ионам  $C_4H_x^+$  и далее происходит плавное уменьшение интенсивностей пиков вплоть до молекулярного иона. Возникновение любого максимума на этой кривой означает наличие заместителя в молекуле. Так, при метильной группе в положении 2 на кривой распределения появляется максимум, соответствующий ионам  $(M-C_3H_x)^+$ ; в частности, при диссоциации 2-метилпентадекана максимум отмечается для ионов  $C_{13}H_{27}^+$ , что объясняется меньшей энергией разрыва соответствующей связи  $-C-C-$ :



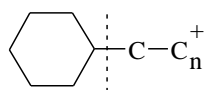
Молекулярные ионы алканов неустойчивы, причём алканы с разветвленной цепью еще менее устойчивы, чем n-алканы. Например, для тетрадекана и 2-метилтридекана значения  $W_M$  равны 1,34 и 0,38 %.

Циклоалканы несколько более устойчивы к электронному удару, чем алканы, причем шестичленные циклы стабильнее пятичленных, а бициклические алканы более стабильны, чем моноциклические. Пятичленные циклоалканы образуют интенсивный пик с массовым числом  $(M-28)^+$  и менее интенсивный пик  $(M-70)^+$ , соответствующий отщеплению радикала и миграции водорода:

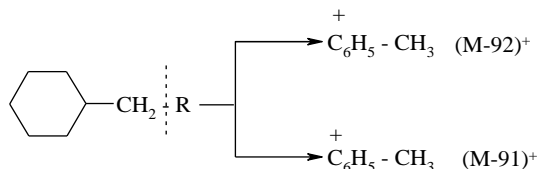


Для шестичленных циклоалканов характерен пик  $(M-83)^+$ :





Ароматические углеводороды легко ионизируются, так как имеют низкие потенциалы ионизации, но распад молекулярных ионов идет сравнительно слабее. Так, для бензола  $W_M = 33\%$ , для хризена  $48\%$ . Наиболее вероятное направление распада алкилбензолов — по  $\beta$ -связи, которое сопровождается и миграцией водорода:



В масс-спектрах сложных смесей можно выделить группы ионов (для алканов — пики ионов  $C_nH^{+}_{2n+1}$  для алкилбензолов —  $C_nH^{+}_{2n-7}$  и т. п.), определяющиеся некоторыми структурными фрагментами молекул. Совокупность групп ионов, на которые разбивается исходный масс-спектр, можно изобразить в виде линейчатого спектра, положение линий которого соответствует положениям центров групп, а высота линий — суммарным интенсивностям пиков ионов каждой группы. Представление масс-спектров сложных смесей в виде групповых масс-спектров позволяет проводить с ними операции, как со спектрами индивидуальных соединений.

В бензиновых фракциях методом масс-спектрометрии определяют содержание  $n$ -алканов и изоалканов, циклопентановых и циклогексановых углеводородов, алкилбензолов. В керосино-газойлевых и масляных фракциях определяют алканы, моно-, би- и трицикланы, алкилбензолы, инданы и тетралины, алкилнафталины, аценафтены и дифенилы, аценафтилены и флуорены, фенантрены и антрацены, бензотиофены. С помощью масс-спектрометрии можно оценивать такие структурные характеристики молекул, как степень конденсации колец, средняя длина заместителя, средняя степень замещения.

Алкены и циклоалканы образуют одинаковые характеристические пики, поэтому для их раздельного определения снимают масс-спектры двух образцов — исходного и после удаления алкенов обработкой серной кислотой.

Метод хромато-масс-спектрометрии — комбинирование газовой или жидкостной хроматографии, позволяющих разделять анализируемую фракцию на компоненты, с масс-спектрометрической идентификацией. Создание приборов типа хром-масс позволяет определять структуру индивидуальных компонентов нефти и их содержание.

### Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия

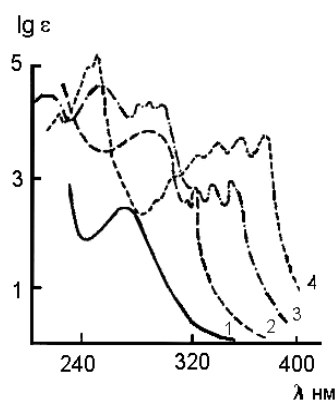
Ультрафиолетовую и инфракрасную спектроскопию широко используют при анализе нефтей.

Поглощение энергии в ультрафиолетовой области обусловлено изменениями энергетического состояния внешних электронов. В органических соединениях такое

поглощение связано с переходом валентных  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов со связывающих орбиталей на соответствующие разрыхляющие, а также с переходами электронов неподеленных пар гетероатомов ( $n$ -электронов) типа  $n \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$ .

Последовательность энергетических уровней электронов следующая:  
разрыхляющая  $\sigma^*$ -орбиталь > разрыхляющая  $\pi^*$ -орбиталь > несвязывающая  $n$ -орбиталь > связывающая  $\pi$ -орбиталь > связывающая  $\sigma$ -орбиталь.

Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются длиной волны ( $\lambda$ ) и интенсивностью поглощения. Интенсивность полос поглощения (рис.6.5) определяется вероятностью электронного перехода, измеряется она обычно величиной молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы ( $\epsilon_{\text{макс}}$  или  $\lg \epsilon_{\text{макс}}$ ).



**Рис.** Кривые поглощения основных типов аренов в УФ-области: 1 - моноциклические; 2 – бициклические; 3 - полициклические нелинейноконденсированные; 4 - полициклические линейно конденсированные

В молекулах насыщенных углеводородов возможны только переходы  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , требующие наибольшей энергии. Полосы, соответствующие этим переходам, лежат в дальней ультрафиолетовой области, поэтому для анализа содержания насыщенных углеводородов требуется сложная аппаратура. Алкены и алкины с изолированными двойными связями имеют полосу поглощения также в области до 190 нм, обусловленную переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Для идентификации же компонентов нефтяных фракций используют спектры поглощения в средней ультрафиолетовой области ( $\lambda = 190-400$  нм).

Сопряжение двойных связей вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую сторону с одновременным увеличением их интенсивности. В средней УФ-области поглощают и арены. Таким образом, УФ-спектроскопию можно использовать для анализа полиеновых и ароматических структур, остальные углеводороды «прозрачны» в средней ультрафиолетовой области.

При анализе продуктов термической переработки нефтяных фракций, в которых возможно присутствие полиенов, их необходимо предварительно отделить от ароматических

углеводородов. УФ-спектры аренов, как следует из рис.6.6, существенно различаются в зависимости от числа циклов и линейного (типа антрацена) или нелинейного (типа фенантрена) характера их конденсации. Максимум поглощения моноциклических аренов находится в области 255-275 нм, для бициклических аренов характерна более интенсивная полоса с максимумом 275-290 нм и два рядом расположенных пика в области 310-330 нм.

На основе усреднённых спектральных данных по ароматическим ядрам разного типа получены уравнения для расчета массового содержания бензольных  $C_6$ , нафталиновых  $C_n$ , фенантреновых  $C_f$  углеводородов, %:

$$C_6 = 0,184K_{198} - 0,025K_{230} - 0,045K_{255} - 0,002K_{270} - 0,111K_{338} + 0,854K_{375} - 0,320K_{435}$$

$$C_n = -0,011K_{198} + 0,159K_{230} - 0,025K_{255} - 0,020K_{270} - 0,101K_{338} - 0,255K_{375} - 0,320K_{435}$$

$$C_f = 0,001K_{198} - 0,001K_{230} + 0,391K_{255} - 0,121K_{270} + 0,023K_{338} - 6,312K_{375} + 0,710K_{435},$$

где  $K_{198}$ ,  $K_{230}$ ,  $K_{255}$ ,  $K_{270}$ ,  $K_{338}$ ,  $K_{375}$ ,  $K_{435}$  — удельные коэффициенты поглощения, л/(г·см), исследуемой фракции на аналитических длинах волн 198, 230 нм и т. д., соответственно.

Предложены аналогичные уравнения и для расчёта содержания в нефтяных фракциях антраценовых, пиреновых, хризеновых (совместно с бензфлуореновыми) углеводородов, а также перилена. Приведенные выше уравнения позволяют рассчитывать содержание бензольных и полициклических углеводородов при их совместном присутствии.

В качестве растворителя при анализе аренов чаще всего применяют изооктан, очищенный на силикагеле.

Благодаря высокой чувствительности УФ-спектроскопия находит применение для определения следов аренов в неароматических продуктах. Наличие во фракции гетероатомных соединений сильно увеличивает поглощение в УФ-спектре и может привести к значительным погрешностям анализа.

В инфракрасной области, в отличие от средней ультрафиолетовой, поглощают все органические соединения. Эта область электромагнитного спектра связана с колебаниями атомов в молекулах. Каждая структурная группа характеризуется своим набором полос поглощения, число, положение и интенсивность которых в большей или меньшей степени зависят от состава остальной части молекулы. Для определения группового состава сложных смесей используют обычно характеристические, т. е. интенсивные полосы, при  $\epsilon > 10$  моль/(л·см) практически сохраняющие интенсивность и общий вид независимо от строения остальной части молекулы; положение характеристических полос меняется в небольших пределах — до полуширины полосы.

ИК-спектры можно использовать для определения типа нефтей. Мерой содержания аренов служит площадь ( $S_1$ ) полосы  $\nu = 1610$  см<sup>-1</sup>, обусловленной колебаниями связей -C=C- ароматического кольца, а мерой содержания алканов — площадь ( $S_2$ ) полосы  $\nu = 725$  см<sup>-1</sup>,

характеризующей колебание связей -C-C- в длинных цепях. Отношение  $A = Si/S_2$  принято за показатель ароматизированности нефтей. Нафтенковые структуры по ИК-спектрам не выявляются. Для метановых нефтей  $A < 0,35$ , метано-нафтенковых  $0,3 \leq A \leq 0,5$ , нафтенковых  $0,6 < A < 1,2$ , нафтенно-ароматических  $1,2 \leq A \leq 3,5$ .

Применение ИК-спектроскопии для структурно-группового анализа высококипящих (выше 200 °С) алкано-циклоалкановых фракций позволяет получать количественные характеристики структурных фрагментов гипотетической средней молекулы. По характеристическим полосам поглощения в области 720-780 см<sup>-1</sup> рассчитывают среднее содержание метиленовых групп в алкильных цепях различной длины (этильных, пропильных радикалах и т. д.) По интегральным интенсивностям полос поглощения 1378 и 1366 см<sup>-1</sup> можно приблизительно определить содержание изолированных и геминальных (т. е. находящихся при одном углеродном атоме) метильных групп. Однако точность этих определений невелика, так как в расчетах используют усредненные значения коэффициентов погашения для различных углеводородов. По полученным данным можно приблизительно оценить степень разветвленности алифатических цепей.

С использованием коэффициентов погашения исследуемой фракции на аналитических частотах 2926 и 2957 см<sup>-1</sup> рассчитывают содержание метиленовых групп в пяти- и шестичленных насыщенных кольцах.

Достаточно широко используют ИК-спектроскопию и для исследования гетероатомных соединений нефти после её выделения и разделения на узкие фракции. В ИК-спектрах сырых нефтей и их фракций обнаруживаются практически все характеристические полосы поглощения основных функциональных групп. Многокомпонентность состава, внутри- и межмолекулярная структура нефтяных систем обуславливают сложную картину перекрывания и наложения полос поглощения с искажением их формы и интенсивности. Поэтому прямая идентификация и тем более количественное определение функциональных групп по интенсивностям поглощения в ИК-спектрах оказываются невозможными. Однако возможности ИК-спектроскопии расширяются по мере развития методов разделения нефти на однотипные группы компонентов.

### **Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс**

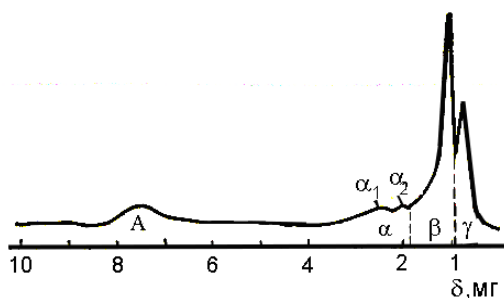
Метод ЯМР широко применяется для исследования структуры органических соединений наряду с методами оптической спектроскопии. Поглощение энергии радиочастотного излучения, которое используется в этом методе, связано с магнитными свойствами ядер.

Для получения спектров ЯМР образец помещают в сильное однородное магнитное поле и действуют на него радиочастотным излучением. Изменяя частоту генератора, возбуждающего

магнитное поле, перпендикулярное к постоянному полю магнита, достигают условия резонансного поглощения энергии. Резонансная частота зависит от напряженности постоянного магнитного поля и значения магнитного момента ядер. Наиболее широко в исследованиях органических соединений, в том числе нефти, применяется протонный магнитный резонанс (ПМР).

Спектры ПМР характеризуются значениями химических сдвигов протона. Химическим сдвигом называется расстояние между резонансными сигналами протонов образца и стандарта— тетраметилсилана. Это расстояние зависит от напряженности магнитного поля (или частоты), поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах — миллионных долях (м. д.) поля или резонансной частоты. Химический сдвиг зависит от структуры молекул — электронной плотности у протона и напряженности вторичных магнитных полей, возникающих вследствие движения электронов соседних атомов.

По мере усовершенствования техники метода ЯМР и увеличения рабочей частоты спектрометров до 100-220 МГц повышается селективность определения протонов в различных структурах. Метод ПМР даёт информацию о распределении водорода, связанного с ароматическими циклами, гетероатомами, а также входящего в состав метильных, метиленовых и метановых групп. Особый интерес представляет применение метода ЯМР для исследования высококипящих нефтяных фракций.



**Рис** Типичный спектр  $^1\text{H}$  ЯМР нефтяной фракции

Типичный спектр  $^1\text{H}$  ЯМР нефтяной фракции может быть разделен на четыре области. Область А (6,5-8,5 м.д.) соответствует сигналам ароматических протонов; область  $\alpha$  (1,8-4,0 м. д.) — протонов  $\text{CH}$ -,  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -групп, находящихся в  $\alpha$ -положении к ароматическим ядрам; область  $\beta$  (1,0-1,8 м. д.) — метиленовых и метановых протонов, удалённых от ароматических ядер, а также групп  $\text{CH}_3$  в  $\beta$ -положении к ароматическим ядрам; область  $\gamma$  (0,7-1,0 м. д.) — протонов метильных групп, более удаленных от ароматических ядер. Площади областей пропорциональны количеству протонов, дающих эти сигналы.

ЭПР-спектры нефтей позволяют провести сопоставительный анализ степени их обогащенности смолисто-асфальтовыми компонентами. Ширина ЭПР-сигнала отражает

степень уплотнения структуры асфальтенов: чем она выше, тем меньше ширина сигнала.

### Лекция 5,6. Алкановые углеводороды нефти

Алкановые углеводороды относятся к основным компонентам нефти. Содержание их в нефтях составляет 40-50 %, а в некоторых нефтях — до 70 %. С повышением средней молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. Во фракциях, перегоняющихся в пределах 200-300 °С их содержится 55-60 %, а к 500 °С, как правило, количество этих углеводородов снижается до 20-5 % и менее. Содержание алканов в нефтях зависит от месторождения. Например, в широкой фракции н.к. — 300 °С Грозненской нефти их содержание достигает 88 %, в нефтях Сибири 52-71 %, татарских — 55 % и бакинских — 30-40 %.

Алканы нефти представлены изомерами нормального и разветвлённого строения, причём их относительное содержание зависит от типа нефти. В нефтях глубокого превращения нормальные алканы составляют более 50 % всех изомеров, затем следуют изомеры с метильной группой в положении 2. Несколько ниже содержание изомеров с заместителем в положении 3. Двухзамещённые при одном атоме углерода изомеры не имеют большого распространения, преобладают изомеры, имеющие симметричное строение. В небольших количествах обнаружены изомеры алканов, в которых боковая цепь длиннее метила. В нефти из местонахождения Нефтяные Камни в бензиновой фракции найдены алканы с одним третичным углеродным атомом, составляющие около половины всех алканов.

Алканы находятся в нефти в молекулярном и ассоциированном состоянии. Энергия межмолекулярного взаимодействия составляет от десятых долей до нескольких килоджоулей на 1 моль, что намного меньше энергии разрыва связей. Алканы, независимо от строения цепи, неполярны. Объясняется это тем, что моменты всех связей -С-Н- взаимно компенсируются, независимо от симметричности углеводородного радикала. Взаимодействие двух неполярных молекул алканов происходит под действием дисперсионных сил, возникающих при взаимном обмене электронами (энергией) между молекулами.

Низко- и высокомолекулярные алканы вступают в межмолекулярные взаимодействия, но в отличие от последних при обычных температурах ассоциатов не дают, так как прочность связей в ассоциатах из низкомолекулярных соединений мала. Для их разрушения достаточно незначительной растворяющей силы среды. Поэтому для бензиновых фракций (н. к.- 200 °С) образование ассоциатов наблюдается при низких температурах —70÷100 °С.

В сопоставимых условиях алканы имеют самую низкую плотность, сравнительно с плотностью углеводородов иного строения и гетероатомных соединений нефти с таким же

числом углеродных атомов в молекуле.

**Теплофизические свойства.** Важнейшей характеристикой алканов является их энергоёмкость (теплота сгорания). Обладая максимально возможным для углеводородов содержанием водорода в молекуле, алканы характеризуются самой большой массовой теплотой сгорания. Так, массовая теплота сгорания метана 50207, гексана 45276, эйкозана 44386 кДж/кг. Из-за низкой плотности объёмная теплота сгорания алканов меньше, чем у углеводородов иного строения с таким же числом углеродных атомов в молекуле; с ростом числа атомов массовая теплота сгорания алканов падает.

При одинаковой температуре и нормальном давлении алканы имеют более высокую теплоёмкость, чем углеводороды иного строения. Так, при 80-90 °С теплоёмкость декана на 21 % больше, чем циклоалкана, 1,1'-бициклогексана и на 32 % больше, чем у арена бифенила, содержащих то же число углеродных атомов. Из всех углеводородов алканы отличаются наиболее низкой вязкостью. При понижении температуры в нормальных алканах начинается структурообразование (кристаллизация). Для изоалканов эта температура намного ниже.

Температура кристаллизации алканов сильно различается в зависимости от их химического строения даже в пределах одного гомологического ряда при одинаковой молекулярной массе.

Изоалканы кристаллизуются при более низкой температуре, чем их аналоги нормального строения. Разница между температурой образования первых кристаллов и плавления (исчезновения последних кристаллов в жидкости) составляет 2-20 °С .

### **Газообразные алканы**

Источники газообразных алканов — природные и попутные газы, а также газы газоконденсатных месторождений.

Природные газы добывают с чисто газовых месторождений, не имеющих непосредственной связи с нефтяными месторождениями.

Природные газы состоят в основном из метана. Наряду с метаном в них обычно содержатся этан, пропан, бутан, небольшое количество пентана и высших гомологов и незначительные количества неуглеводородных компонентов: диоксида углерода, азота, сероводорода и инертных газов (аргона, гелия и др.).

Содержание метана в природном газе некоторых месторождений может достигать 99,3 %, т. е. это практически чистый метан, в других месторождениях оно значительно меньше – 76 %. На долю гомологов метана в природном газе приходится 4-5 %. Как правило, этана около 2-4 %, пропана 0,1-3 %, бутана обычно не более 1 % и высших гомологов - доли процента.

Диоксид углерода, который обычно присутствует во всех природных газах, является одним из главных продуктов превращения в природе органического исходного вещества углеводородов. Его содержание в природном газе ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из механизма химических превращений органических остатков в природе. Так как  $\text{CO}_2$  — активный компонент, он переходит в пластовую воду, образуя растворы бикарбонатов. Как правило, содержание его не превышает 2,5 %. Содержание азота, также обычно присутствующего в природных газах, связано либо с попаданием атмосферного воздуха, либо — с реакциями распада белков живых организмов. Количество азота обычно выше в тех случаях, когда образование газового месторождения происходило в известняковых и гипсовых породах.

Особое место в составе некоторых природных газов занимает гелий. В природе гелий встречается часто (в воздухе, природном газе и др.), но в ограниченных количествах. Хотя содержание гелия в природном газе невелико (максимально до 1-1,2%), выделение его оказывается выгодным из-за большого дефицита этого газа, а также благодаря большому объёму добычи природного газа.

Образование газоконденсатных залежей связано с тем, что при больших давлениях происходит явление обратное растворению — обратной конденсации нефти в сжатом газе. При давлениях около  $75 \cdot 10^6$  Па нефть растворяется в сжатом этане и пропане, плотность которых при этом значительно превышает плотность нефти.

Содержание конденсата в газе различных газоконденсатных месторождений изменяется в широких пределах — от  $5-10 \text{ см}^3/\text{м}^3$  до  $300-500 \text{ см}^3/\text{м}^3$  и даже  $1000 \text{ см}^3/\text{м}^3$ .

Конец кипения стабильных конденсатов обычно до  $300^\circ\text{C}$ . По групповому составу - большую часть составляют метановые углеводороды, несколько меньше - нафтеновые и ещё меньше - ароматические.

Состав газов газоконденсатных месторождений после отделения конденсата близок к составу сухих газов. Плотность природного газа относительно воздуха (плотность воздуха принята за единицу) колеблется от 0,560 до 0,650. Теплота сгорания около 37700-54600 Дж/кг.

Попутным газом называется газ, растворенный в нефти и выделяющийся из нее при добыче.

Нефть и газ по выходе из скважины проходят через газосепараторы, в которых попутный газ отделяется от нестабильной нефти, направляемой на дальнейшую переработку.

Попутные газы являются ценным сырьём для промышленного нефтехимического синтеза. Качественно они не отличаются по составу от природных газов, однако количественное отличие весьма существенное. Содержание метана в них может не



превышать 25-30 %, зато значительно больше его гомологов — этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Эти газы относят поэтому к жирным.

В связи с различием в количественном составе попутных и природных газов их физические свойства различны. Плотность (по воздуху) попутных газов выше, чем природных — она достигает 1,0 и более; теплота сгорания их составляет 46000-50000 Дж/кг.

Одна из главных областей применения углеводородных газов — это использование их в качестве топлива. Высокая теплота сгорания, удобство и экономичность использования бесспорно ставят газ на одно из первых мест среди других видов энергетических ресурсов.

Другой важный вид использования попутного нефтяного газа — его отбензинивание, т. е. извлечение из него газового бензина на газоперерабатывающих заводах или установках.

Метан, этан, пропан, бутан служат сырьём для нефтехимической промышленности.

### **Жидкие алканы**

**Углеводороды лёгких фракций нефти.** Алканы от  $C_5$  до  $C_9$ , входящие в состав бензиновых фракций, в обычных условиях представляют собой жидкости. На основании анализа индивидуальных углеводородов, установлено, что бензиновые фракции нефти в основном представлены соединениями с простейшими заместителями.

Исключение составляют нефти месторождений Анастасиевского и Нефтяные Камни, в которых имеются изомеры с длинными боковыми цепями.

Анализ данных о содержании индивидуальных алканов в бензиновых фракциях одинаковых пределов перегонки показал, что в наибольшем количестве находится нормальный углеводород, а следующим за ним изомером обычно является метилзамещённый в положении 2 или 3.

Из 35 теоретически возможных нонанов выделено 24. Найдены все 5 изомеров гексана, из 9 гептанов — 7, из 18 изомеров октана — 16. Количественное содержание сильно разветвлённых изомеров незначительно.

При исследовании бензинов различных нефтей комбинированным методом было определено до 90 % углеводородов — алканов, циклоалканов  $C_5$  и  $C_6$  и аренов.

Бензины различных нефтей содержат примерно один и тот же набор углеводородов, однако в неодинаковом количестве, причём 10 углеводородов, присутствующих в бензине, содержатся в наибольшем количестве.

В алканах  $C_9$  обнаружено весьма высокое содержание двух углеводородов — 2,3- и 2,6-диметилгептанов. Предполагается, что эти углеводороды принадлежат к соединениям реликтового типа. Среди изомеров  $C_{10}$  отмечено заметное преобладание изопреноидных

углеводородов — 2,6-диметилгектана и 2-метил-3-этилгептана (до 75% всех дизамещенных алканов C<sub>10</sub>). Высокие концентрации 2-метил-3-этилгептана и 2,3-диметилалканов C<sub>7</sub> и C<sub>9</sub> в нефтях обусловлены их образованием из реликтовых предшественников путём отрыва алифатических цепей от стеранов.

**Углеводороды средних фракций нефти.** Значительно труднее исследовать углеводородный состав средних фракций нефти, что видно на примере изучения ромашкинской и арланской парафинистых нефтей. Обе нефти отличаются высоким содержанием серосодержащих соединений (1,8 и 2,84 % серы), смолистых веществ (9,0 и 20,3 %); они могут быть отнесены к парафинистым нефтям (содержание парафина 4,9 и 4,7 %). Исследование нефтей проводили по одной программе. Нефть после деасфальтизации при низкой температуре перегоняли с выделением фракции 180-350 °С, которая и подвергалась дальнейшему исследованию. Фракция содержала около 19 % n-алканов и 20 % аренов.

С помощью адсорбционной хроматографии на силикагеле дробные фракции 180-200, 200-300 и 300-350 °С были разделены на две части: 1) смесь алканов и циклоалканов и 2) смесь аренов и серосодержащих соединений.

n-Алканы выделяли из смеси методом комплексообразования с карбамидом и затем обычным путем идентифицировали с помощью ГЖХ. Углеводороды, выделенные тиокарбамидом, помимо n-алканов содержат некоторое количество алканов разветвленного строения и циклоалканов. Так, было установлено, что кристаллизующиеся углеводороды фракции 300-350 °С, образующие комплекс с тиокарбамидом, содержали 60 % n-алканов и 40 % изоалканов и циклоалканов.

В дистилляте 180-350 °С найдены n-алканы от C<sub>11</sub> (ундекана) до C<sub>20</sub> (эйкозана). Содержание каждого из этих углеводородов составляет 0,4-0,5%. На основании анализа керосиновых фракций нефтей показано, что в них присутствует десять изомеров декана. Некоторые изомеры частично выделены, а большая часть обнаружена спектрофотометрически. Из углеводородов C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub> в этих фракциях найдены ундекан, додекан, три- и тетрадекан, пентадекан и гексадекан (цетан).

Сочетанием методов ГЖХ и масс-спектрометрии исследованы алканы средних и высококипящих фракций нефтей различных типов. В них надежно количественно определены моно- и диметилзамещенные алканы C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>. Метилзамещенные алканы симметричного строения (5-метилнонан, 6-метилундекан) содержатся в значительно меньших количествах, чем остальные изомеры. Эта тенденция наблюдалась также для 4-метилгептана и 3-метилпентана.

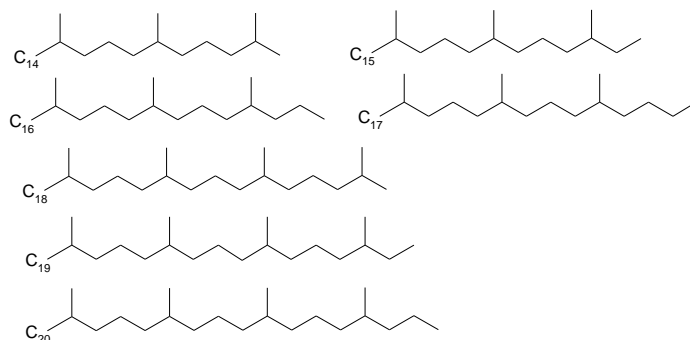
В нефти установлено присутствие всех n-алканов, от бутана (t<sub>кип.</sub> = 0,5 °С) до

триаконтана  $C_{33}H_{68}$  ( $t_{кип} = 475\text{ }^{\circ}C$ ); некоторые из этих углеводородов выделены в чистом виде с чистотой выше 99 %. Содержание н-алканов в нефтях снижается с повышением молекулярной массы; количество высших гомологов — 0,1 % и ниже.

Жидкие парафины  $C_{10}$ - $C_{18}$ , используемые для производства спиртов и белково-витаминных концентратов, получают из дизельных фракций методом карбамидной депарафинизации и адсорбционного извлечения на молекулярных ситах (цеолитах).

**Изопреноидные углеводороды нефти.** В 60-х годах в нефти были обнаружены углеводороды изопреноидного строения. К алифатическим изопреноидам относятся алифатические политерпены, обладающие полиизопреновым скелетом, с характерным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы, которые можно рассматривать как продукты полимеризации изопрена. Принятое название «изопреноидные углеводороды нефти» весьма условно отнесено к алканам разветвлённого строения, являющимся гидрированными аналогами изопреноидов.

Строение изопреноидных углеводородов нефти состава  $C_{14}$ - $C_{20}$  может быть представлено в следующем виде:



К алифатическим изопреноидным углеводородам, найденным в настоящее время в нефтях, можно отнести 2,6-диметилалканы ( $C_5$ - $C_{13}$ ), 3,7-диметилалканы ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ), 2,6,10-триметилалканы ( $C_{14}$ - $C_{18}$ ), 3,7,11-триметилалканы ( $C_{16}$ ), 2,6,10,14-тетраметилалканы ( $C_{19}$ - $C_{25}$ ) — фитан, пристан. Содержание изопреноидных углеводородов в нефтях колеблется в пределах 3-4 % на нефть, а иногда и выше.

Пристан и фитан впервые были обнаружены в иранской и восточно-техасской нефтях. Образование изопреноидных углеводородов нефти связывают с наличием в растениях фитола.

В парафинистых нефтях наблюдается преобладание пристана и фитана над остальными изопреноидами, а в нафтеновых (Анастасиевско-Троицкое месторождение) — изопреноидов  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{16}$  (2,6,10-триметилундекана, 2,6,10-триметилдодекана, 2,6,10-триметилтридекана). В нефти нафтенового типа месторождения Грязевая Сопка изопреноидные углеводороды практически отсутствуют.

Для всех нефтей характерно, что среди изопреноидных алканов  $C_{21}$ - $C_{25}$  в наибольшем количестве содержатся углеводороды состава  $C_{21}$ .

Изопреноидные алканы  $C_9$ - $C_{20}$  количественно определены в десятках нефтей. Обнаружение изопреноидных алканов  $C_{21}$ - $C_{25}$  в нефтях позволяет считать реальным в нефтях присутствие более крупных по сравнению с фитаном молекул предшественников, например, соланосана. В нефти были идентифицированы изопреноидные алканы регулярного типа строения вплоть до  $C_{40}$ , т. е. изопреноиды, имеющие правильное (регулярное) чередование боковых метильных заместителей (2, 6, 10, 14, 18, 22 и т. д.), источником образования которых могут быть природные полиизопренолы. В последнее время в ряде нефтей обнаружены псевдо- и нерегулярные изопренаны. Углеводороды с псевдoreгулярной структурой  $C_{12}$  и  $C_{14}$  (2,6-диметилалканы) не были обнаружены в нефти. В то же время присутствие 2,6,10-триметилалканов состава  $C_{17}$  и  $C_{19}$  указывает на то, что сквалан участвует в образовании псевдoreгулярных структур. К этой же мысли приводит и наличие в нефтях нерегулярных изопреноидов типа 2,6,10,15-тетраметилалканов.

Ликопан также может рассматриваться как источник псевдoreгулярных структур, таких, как 1,6,10,14-тетраметилалканы  $C_{22}$  и  $C_{24}$ . Ниже приведена схема распада алифатической цепи углеводородов, показывающая возможные пути образования псевдoreгулярных и нерегулярных изопреноидов.

В шаимской и грозненской нефтях идентифицированы ликопан и его структурный изомер — изоликопан (2,6,10, 14,17,21,25,29-окатаметил-14-этилтриаконтан). Обнаруженные нерегулярные структуры имеют число атомов углерода  $C_{20}$  и выше. Образование этих углеводородов возможно из сквалана (2,6,10,15- $C_{20}$ - $C_{24}$  и 2,6,10,15,19- $C_{26}$ - $C_{29}$ ), а также из ликопана (2,6,10,14,19- $C_{25}$ - $C_{29}$  и 2,6,10,14,19,23- $C_{30}$ - $C_{39}$ ).

В последние годы описан новый тип изопренанов, имеющих в качестве заместителя достаточно длинную алифатическую разветвленную цепь. Углеводороды этого строения представлены соединениями  $C_{20}$ ,  $C_{25}$  и  $C_{30}$  и отличаются изопентильным звеном. Присутствуют они в нефтях и в осадках. Родоначальник этой группы — 2,6,10-триметил-7-(3-метилбутил)додекан.

Методом хромато-масс-спектрометрии доказано наличие в западно-сибирской нефти 2,6,10,14-тетраметил-7-(3-метилпентил)нонадекана, имеющего T-образное строение и присутствующего в весьма высокой концентрации (1 %).

### **Твёрдые алканы**

Твёрдые алканы нефти в нормальных условиях – это углеводороды  $C_{16}$  и выше. Они делятся на две группы – собственно парафины и церезины, различающиеся по кристаллической структуре, химическим и физическим свойствам.

Твёрдые алканы содержатся практически во всех нефтях, но в разных количествах. Так, например, грозненские нефти делятся по содержанию парафинов на парафиновые (количество твёрдых парафинов более 6 %), малопарафиновые (1,5-6,0 %) и беспарафиновые (до 1,5 %).

Парафины в нефтях находятся либо в растворенном, либо во взвешенно-кристаллическом состоянии.

Очищенный технический продукт – парафин представляет собой бесцветную или белую кристаллическую массу, без запаха и вкуса, на ощупь слегка жирную. Цвет парафина зависит от степени его очистки и содержания масел. Недостаточно очищенный парафин имеет жёлтый и даже буро-жёлтый цвет, причём под действием света интенсивность окраски увеличивается.

В соответствии с температурами кипения твёрдых алкановых углеводородов при перегонке нефти основная масса их остается в мазуте, небольшая часть попадает в керосиновый дистиллят и может быть обнаружена при его сильном охлаждении – при этом твердые парафины выкристаллизовываются. При разгонке мазута парафины, начиная с  $C_{17}H_{36}$  попадают в масляные дистилляты (соляровый, веретенный и т.д.). Более высококипящие парафины ( $C_{36}-C_{53}$ ) остаются в гудроне.

По химическим свойствам твердые углеводороды имеют ярко выраженный насыщенный характер. Они устойчивы к действию самых разнообразных реагентов (кислот, щелочей, щелочных металлов), на холоде не поддаются действию окислителей.

Состояние твёрдых парафинов в нефти определяется прежде всего температурой. Они растворяются в нефти неограниченно только при повышенных температурах (около  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). При более низких температурах парафин выделяется из нефти в виде микрочастиц. Так как температура нефти в недрах земли обычно близка к  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  или несколько выше, можно считать, что она представляет собой однородный раствор всех компонентов.

По химическому составу парафин является сложной смесью углеводородов. Полное разделение его на компоненты и идентификация их окончательно не завершены.

Исследования твёрдых углеводородов, выделенных из масляных фракций, показали, что наряду с парафином, имеющим ярко выраженную кристаллическую структуру, существует другой твердый продукт, более мягкий, внешне аморфный. Исследование его под микроскопом показало, что он имеет мелкокристаллическое строение. Эта разновидность получается, если не подвергать нефть перегонке, а выделять из неё твёрдые углеводороды осаждением. Такой продукт называется церезином.

Нефтяные парафины (дистиллятные - от  $C_{19}H_{40}$  до  $C_{35}H_{72}$ ) имеют сравнительно небольшую молекулярную массу и, соответственно, невысокие температуры кипения.

Молекулярные массы парафинов находятся в пределах от 300 до 450, а церезинов – от 500 до 750, что способствует содержанию в цепи примерно от 36 до 55 углеродных атомов. Температура плавления парафина выше, чем церезинов, для него характерна пластинчатая или ленточная структура кристаллов. Плотность очищенного парафина 0,881-0,905. Температура плавления церезинов ниже (35-50 °C). Они имеют мелкокристаллическую структуру.

Нефтяные церезины характеризуются большей молекулярной массой (например, в сураханский церезин входят углеводороды от  $C_{35}H_{72}$  до  $C_{53}H_{108}$ ) и поэтому они концентрируются главным образом в гудроне.

Сопоставление свойств парафинов и церезинов, имеющих одинаковые температуры плавления, показало, что для церезинов характерны большие величины плотности, вязкости и молекулярной массы.

Парафины и церезины различаются и по химическим свойствам. Например, церезины легко поддаются действию окислителей, с которыми парафины на холоде не вступают в реакцию (азотная кислота, хлорсульфоновая кислота).

Парафины и церезины образуют два разных гомологических ряда, которые отвечают составу  $C_nH_{2n+2}$ . Однако в молекулы парафинов входят углеводородные радикалы нормального строения, а в молекулы церезинов – в основном изостроения, вместе с

радикалами циклического строения (нафтеновыми и ароматическими).

Сырьём для получения парафинов служит обычно нефть, а церезин может быть выделен из остаточных нефтепродуктов, а также из озокерита. Озокерит, или горный воск, состоит главным образом из церезина с большим или меньшим содержанием других веществ (песчаник, нефтеобразные масла, смолы). После отделения сопровождающих минеральных пород и удаления из озокерита масел (при перегонке с водяным паром, с последующей отгонкой в вакууме) получают различные сорта товарного церезина.

Парафины и церезины имеют самое разнообразное применение. Огромная масса парафина расходуется в производстве свечей, в спичечной, бумажной, кожевенной, текстильной отраслях промышленности. Парафин применяется как загуститель в производстве пластичных смазок, является важной составной частью вазелина (и технического, и медицинского). Особенно большое значение приобрело производство из парафина синтетических жирных кислот и спиртов путём окисления кислородом воздуха.

### **Применение алканов в нефтехимическом синтезе**

Алкановые углеводороды содержат очень прочные связи C-C и C-H и поэтому их реакции с различными соединениями протекают при высокой температуре или с участием очень активных частиц типа свободных радикалов, а также в присутствии катализаторов. Характерными для алканов являются реакции замещения.

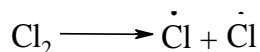
### **Галогенирование алканов**

Реакции галогенирования алканов широко применяются в нефтехимической промышленности, давая важные промежуточные и конечные химические продукты.

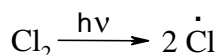
Процессы галогенирования алканов относятся к радикально-цепным реакциям.

Зарождение цепи, состоящее в образовании свободных атомов хлора, может осуществляться несколькими способами; в зависимости от которых различают термическое, фотохимическое и инициированное хлорирование.

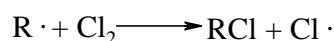
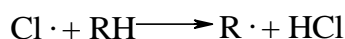
При термическом галогенировании, обычно протекающем в газовой фазе, расщепление молекулы хлора достигается при достаточно высокой температуре (250-300 °С) с одновременным участием стенки сосуда или насадки:



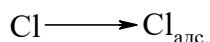
Гомолитический разрыв связи Cl-Cl происходит также при фотохимическом облучении



Развитие цепи осуществляется с помощью образовавшегося радикала Cl·



Обрыв цепи происходит на стенке реакционного сосуда или на насадке:



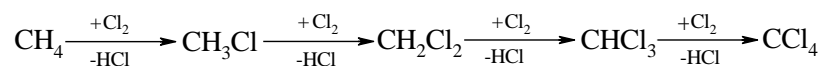
Реакции галогенирования сильно различаются по энергетическим характеристикам. Тепловые эффекты уменьшаются в ряду  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ , причём особое место занимают процессы фторирования и йодирования. Действие фтора на органические соединения сопровождается очень большим выделением тепла, превышающим энергии разрыва связей C-C и C-H. Прямое фторирование углеводородов может привести к их глубокому разложению. Но, проводя реакцию в присутствии трёхфтористого кобальта при 200-300 °С можно получить продукты замещения атомов водорода в углеводородах на фтор – перфторалканы, которые являются очень стабильными веществами, и находят применение в промышленности, а также в медицине («голубая кровь»). Получить йодпроизводные углеводородов можно, если проводить реакцию в присутствии окислителей, связывающих выделяющийся йодистый водород.

При галогенировании алкановых углеводородов важное значение имеет направление атаки реагента, приводящее к образованию изомерных алкилгалогенидов. Состав изомеров определяется относительной подвижностью различных атомов водорода. Реакционная способность атомов водорода меняется в следующем ряду:

трет. > втор. > перв.

Под действием хлора могут замещаться один за другим несколько атомов водорода, что приводит к образованию продуктов различной степени галогенирования. Так, из метана получают последовательно метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четырёххлористый углерод:

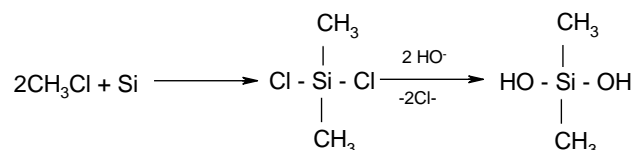




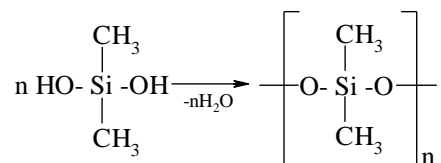
Промышленный способ хлорирования метана состоит в том, что метан и хлор в соотношении 5:1 смешиваются и подаются в стальную, облицованную бетоном трубу, обогреваемую газом.

При этом образуются одновременно все продукты хлорирования метана и от молярного соотношения зависит, какие из них будут преобладать.

*Хлористый метил* применяется как растворитель, а также в промышленных синтезах как метилирующий агент. При взаимодействии его с кремнием получают диметилдихлорсилан, при гидролизе которого образуется диметилсиландиол.

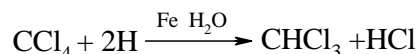


При поликонденсации диметилсиландиола образуются силиконы, являющиеся термостойкими полимерами.

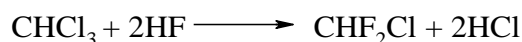


Хлористый метилен (температура кипения 40,8 °С) используется в качестве растворителя; он трудно воспламеняется, что является его большим преимуществом. В частности, его применяют для растворения ацетилцеллюлозы.

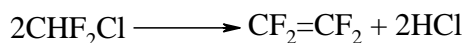
Хлороформ (температура кипения 61,2 °С) получают не только хлорированием метана, но и восстановлением  $\text{CCl}_4$  железом в присутствии воды:



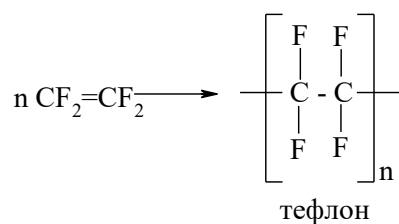
Хлороформ широко применяют в качестве растворителя, а также как сырьё для производства некоторых фтороуглеродов. Так, перфторэтилен получают из хлороформа двумя путями – при действии фтористого водорода или трёхфтористой сурьмы. В обоих случаях сначала образуется дифторхлорметан



Далее дифторхлорметан подвергают пиролизу при 600-1000 °С в платиновых трубках и получают перфторэтилен:

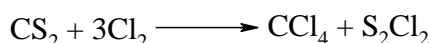


Перфторэтилен – бесцветный газ с температурой кипения –70 °С. Под действием разбавленной перекиси водорода при 60 °С он полимеризуется в политетрафторэтилен (тефлон).

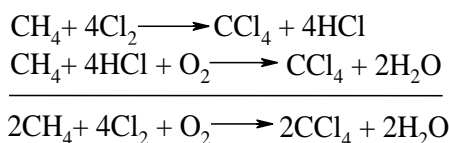


Тефлон – очень ценный полимер: температура его размягчения 327 °С, разлагаться он начинает при 450 °С. Он исключительно стоек к действию агрессивных сред: на него не действует кипящая азотная кислота, едкий натр, фтор. До 300 °С он пассивен и к действию концентрированной серной кислоты. В органических растворителях тефлон не растворяется и не набухает. Такие специфические свойства тефлона сделали его незаменимым материалом в химическом машиностроении.

Четыреххлористый углерод CCl<sub>4</sub> (температура кипения 76,5 °С) хотя и может быть получен хлорированием метана, но в промышленности его в больших масштабах производят хлорированием сероуглерода в присутствии пятихлористой сурьмы:



Разработан процесс окислительного хлорирования метана для получения четырёххлористого углерода



Четырёххлористый углерод не горюч и может быть использован для тушения пожаров. Он широко применяется для сухой чистки одежды и как негорючий растворитель.

Из четырёххлористого углерода при действии трёххлористой сурьмы производится дифтордихлорметан CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, один из важнейших фреонов (хладонов), который используется в качестве хладоагента в холодильниках

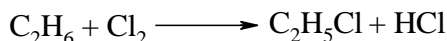


Дифтордихлорметан — газ с температурой кипения 29,8 °С, он не горит, не имеет запаха, не ядовит и не корродирует металлическую аппаратуру. Эти свойства весьма важны для применения его в быту, в качестве рабочего тела в установках для кондиционирования воздуха и в домашних холодильниках.

Для хладонов установлены сокращённые названия, соответствующие их составу – Хладон-12, Хладон-113 и др. Последняя цифра указывает на число атомов фтора, вторая цифра справа на единицу больше числа атомов водорода, а первая слева – на единицу меньше числа атомов углерода в молекуле наибольшее применение в технике имеют Хладон-12, Хладон-22 и Хладон-113.

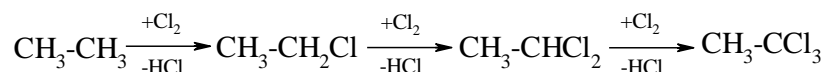
На основе четырёххлористого углерода получают синтетическое полиамидное волокно – энант. Это волокно производят из этилена и  $\text{CCl}_4$  на основе реакции теломеризации, при которой цепная реакция полимеризации обрывается на стадии получения низкомолекулярных продуктов. Реакция проводится в присутствии инициаторов, например, перекиси бензоила  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ . Соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{CCl}_4=3:1$ . Температура проведения реакции  $90-100^\circ\text{C}$ , давление  $100-150$  атм.

Хлорирование этана проводят в жидкой фазе, барботируя этан и хлор через  $\text{CCl}_4$ , инициируя её фотохимически.

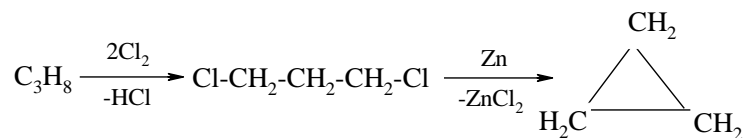


Хлористый этил применяется в производстве тетраэтилсвинца, который в составе этиловой жидкости добавляется к карбюраторным топливам для повышения их октанового числа.

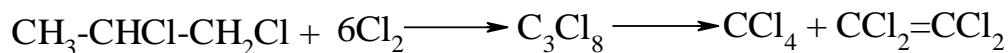
Один из продуктов хлорирования этана – 1,1-дихлорэтан, служит для производства ценного растворителя – метилхлороформа



Из продуктов хлорирования пропана, значение имеет 1,3-дихлорпропан, являющийся исходным материалом для получения циклопропана, представляющего очень хорошее анестезирующее средство.



При совмещенном хлорировании и крекинге дихлорпропана происходит образование четырёххлористого углерода и тетрахлорэтилена.

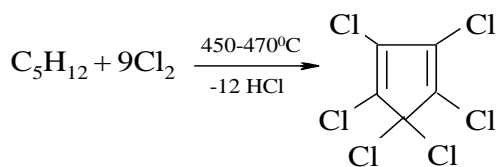


Хлорбутаны – хорошие растворители жиров.

При хлорировании пентана образуется смесь хлорпентанов, которые при гидролизе образуют амиловые спирты (пентазол):



Пентазол – хороший растворитель лаков и красок. При хлорировании n-пентана в избытке хлора образуется циклическое хлорпроизводное – гексахлорциклопентадиен

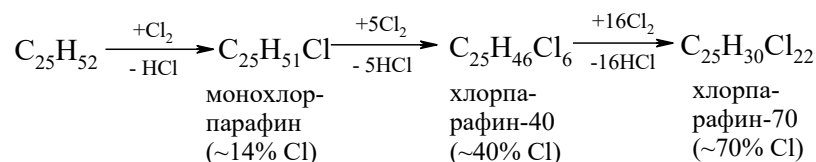


Большое значение гексахлорциклопентадиен имеет для производства средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

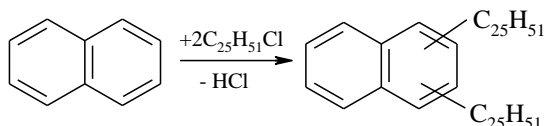
Алкилбензолсульфонаты натрия обладают поверхностноактивными свойствами и под названием «сульфанол» применяются как моющие средства.

В качестве сырья для хлорирования лучше использовать мягкий парафин, выделяемый при карбамидной депарафинизации керосина или лёгкого газойля. В таком случае алкильный радикал содержит прямую цепь углеродных атомов.

Продукты хлорирования твёрдого парафина, выделяемого из масляных фракций нефти, содержащие от 14 до 70 % хлора, получают жидкофазным хлорированием:



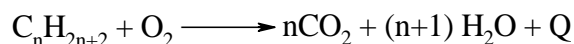
Монохлорпарафин используется для синтеза «парафлюу» – присадки к смазочным маслам, снижающую температуру застывания масла.



Хлорпарафин-40 рекомендован в качестве пластификатора, а хлорпарафин-70 — для пропитки бумаги и тканей с целью придания им огнестойкости.

### Окисление алканов

При полном окислении алканов образуются диоксид углерода и вода. Эта реакция идёт с большим выделением тепла и реализуется при сгорании алканов в составе топлив.

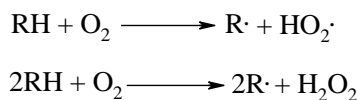


В нефтехимическом синтезе интерес представляют реакции неполного окисления алканов для получения спиртов, кислот, альдегидов, кетонов и др. Основы теории процессов окисления углеводородов заложены Бахом и Энглером и продолжены в исследованиях Н.Н. Семёнова, Н.М. Эммануэля и других учёных.

Установлен принципиальный механизм окисления, включающий элементарные стадии зарождения, продолжения, разветвления, обрыва цепи с образованием различных продуктов

окисления.

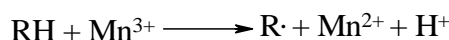
*Зарождение цепи.* Зарождение цепи в отсутствие катализаторов происходит при действии кислорода на молекулу углеводорода по реакции:



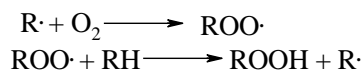
Энергия разрыва связи  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$  в зависимости от природы соединения изменяется от 290 до 420 кДж/моль. Например, при окислении декана, тетралина, циклогексана зарождение цепей осуществляется по тримолекулярной реакции. В случае окисления метилэтилкетона и этилового спирта при 145-200 °С и давлении 5 МПа зарождение цепей происходит по бимолекулярной реакции. В некоторых случаях процесс зарождения цепей оказывается гетерогенным и идёт на стенках реакционного сосуда.

Свободные радикалы при иницировании могут образоваться также за счёт воздействий на систему энергии извне (фотохимическое иницирование, действие ионизирующих излучений, применение фотосенсибилизаторов).

В качестве инициаторов в реакциях окисления углеводородов могут быть использованы соединения металлов переменной валентности, например, ионы  $\text{Mn}^{3+}$ :



*Продолжение цепи.* Образовавшийся в системе за счёт процессов зарождения или вырожденного разветвления цепи свободный радикал  $\text{R}\cdot$  начинает цепь окислительных превращений:



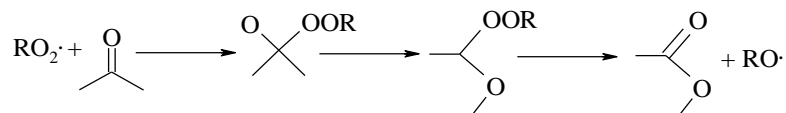
Присоединение радикала  $\text{R}\cdot$  к кислороду происходит очень быстро и практически без энергии активации (константа скорости реакции  $10^7$ - $10^8$  л/моль·с). Затем при взаимодействии радикала  $\text{ROO}\cdot$  с углеводородом образуется гидропероксид. Энергия активации этой реакции изменяется в диапазоне 17-68 кДж/моль.

Свободная валентность пероксидного радикала может насыщаться за счёт отрыва атома Н от молекулы или от самого радикала. При этом происходит внутримолекулярная изомеризация с образованием радикала, содержащего гидропероксидную группу и свободную валентность у другого атома углерода.

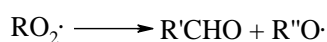
Реакция пероксидного радикала со связью  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$  в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях не имеет пространственных затруднений и должна протекать сравнительно легко.

Радикалы  $\text{ROO}\cdot$  по мере накопления продуктов реакции реагируют не только с исходным веществом, но и с более реакционноспособными продуктами его превращения — гидропероксидами, спиртами, кетонами, сложными эфирами.

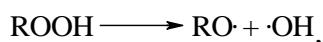
Пероксидный радикал может не только отрывать атом водорода от кетопроизводных, но и присоединяться по карбонильной группе:



Наряду с основной реакцией продолжения цепи в некоторых случаях при жидкофазном окислении протекает также изомеризация пероксидных радикалов с разрывом связи  $\begin{array}{c} | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$  и образованием карбонильных соединений и алкоксильных радикалов:

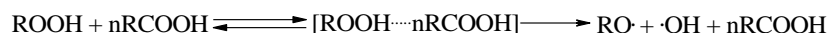


*Вырожденное разветвление цепей.* В развившемся процессе окисления образование радикалов осуществляется по реакции вырожденного разветвления цепей с участием гидропероксида. Гидропероксид распадается не только по мономолекулярной реакции



но и при бимолекулярном взаимодействии гидропероксида с исходным углеводородом:

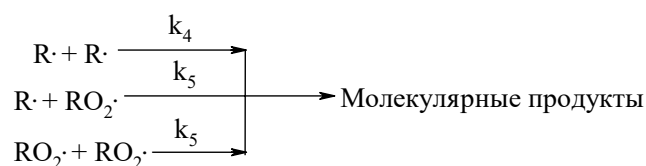
Механизм разветвления цепей по главному каналу более сложный, так как продукты окисления (спирты, кетоны, кислоты) принимают участие в образовании радикалов через стадию промежуточных комплексов:



Наряду с радикальным распадом гидропероксидов может протекать и молекулярный их распад (ROOH, молекулярные продукты окисления), приводя к торможению процесса.

*Обрыв цепей в жидкофазном окислении.* Гибель свободных радикалов может происходить при взаимодействии свободного радикала со стенкой реактора и при квадратичном обрыве.

Вследствие высокой вязкости среды в жидкой фазе диффузия радикалов к стенке затруднена. В жидкофазных процессах происходит в основном квадратичный обрыв цепей:

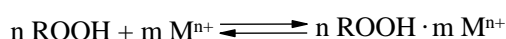


Эти реакции протекают с энергией активации в 4-8 кДж/моль. Линейный обрыв цепи характерен для действия ингибиторов — фенолов, аминов и др.

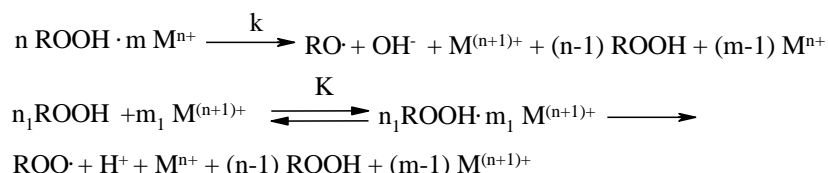
Схема жидкофазного окисления в присутствии катализаторов значительно отличается от схем некаталитического окисления.

Весьма важную роль в реакции каталитического окисления играют гидропероксиды. Взаимодействие гидропероксида с металлом постоянной или переменной валентности может приводить или к ускорению (чаще всего), или к торможению окисления.

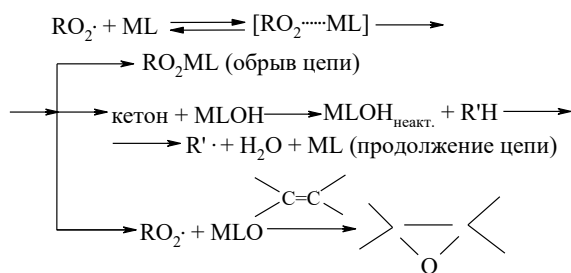
В большинстве случаев с ростом концентрации гидропероксида порядок реакции стремится к нулю, что объясняется промежуточным комплексообразованием:



Образующийся комплекс неустойчив и распадается на конечные продукты реакции:



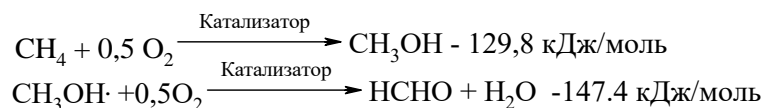
Участие соединений металлов переменной валентности в реакциях продолжения и обрыва цепей можно представить следующей схемой:



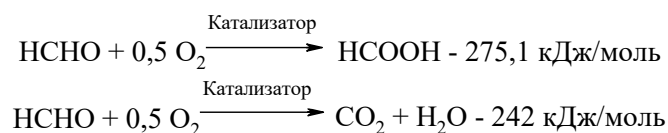
*Окисление лёгких алканов.* В промышленности окисляют главным образом метан, пропан и бутан. Скорость окисления возрастает от метана к бутану. Трудность регулирования процесса связана с тем, что продукты окисления (спирты, альдегиды и кетоны) окисляются легче, чем исходное сырьё.

Процессы окисления газообразных углеводородов можно разделить на сравнительно низкотемпературные (150-250°C) и высокотемпературные (400-600°C). В этих условиях с применением избытка углеводорода и малого времени пребывания продуктов в реакционной зоне удастся направить процесс в нужную сторону.

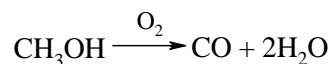
Для преимущественного получения формальдегида в качестве катализаторов применяют соединения марганца или меди:



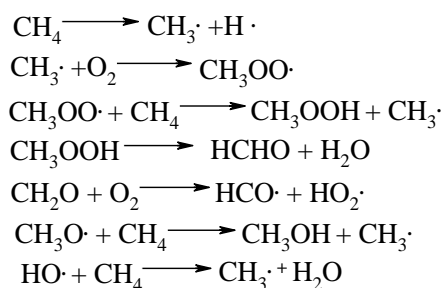
При окислении метана в присутствии платины или палладия получается преимущественно муравьиная кислота:



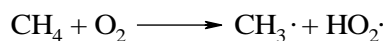
Некаталитическое окисление метана при атмосферном давлении приводит в основном к образованию оксида углерода (II) через стадию образования метанола:



Механизм неполного окисления метана при 400 °С и атмосферном давлении характеризуется следующими реакциями:

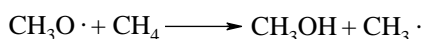
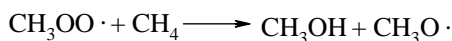


Скорость зарождения цепей по реакции формальдегида с кислородом при 425 °С на пять порядков больше, чем при реакции метана с кислородом:

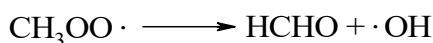


При 340 °С, давлении 10,6 МПа и соотношении метан : кислород 9:1 конверсия метана составляет 22 %, выход метилового спирта 17 %, формальдегида 0,75 %. Образуются также диоксид углерода и вода.

Преимущественное образование метилового спирта объясняется протеканием следующих бимолекулярных реакций в объёме:



При низких давлениях процесс протекает в основном на поверхности реакционного сосуда и образуется формальдегид:



Окисление метана с 3-13 % O<sub>2</sub> при 350 °С, 15-20 МПа на медном или серебряном катализаторе позволяет достичь 75 %-ной конверсии его в метиловый спирт (конверсия метана ≈5 %).

В промышленной практике окисление алканов в газовой фазе ведут в условиях значительного избытка углеводорода без катализаторов под давлением при 330-370 °С. Затем продукты окисления быстро охлаждают (закалка), впрыскивая воду. Кислородсодержащие соединения абсорбируются водой, а непрореагировавшие углеводороды возвращают в цикл окисления. Соотношение углеводорода и воздуха существенно изменяет выход целевых продуктов. Концентрация кислорода составляет 4-5 %.

Снижение температуры окисления увеличивает выход кислородсодержащих соединений, но при этом резко уменьшается скорость реакции. Увеличение давления приводит к возрастанию скорости окисления и выхода спиртов. Время пребывания реакционной смеси в реакционной зоне 1,0-1,5 с. При увеличении времени пребывания, выход кислородсодержащих соединений снижается за счёт более интенсивного образования диоксида углерода.

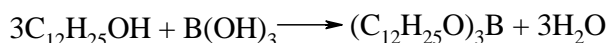
#### Окисление высших алканов в спирты

Для получения эффективных синтетических моющих средств большое значение имеют алкилсульфаты, получаемые на основе высокомолекулярных первичных спиртов.

Разработан метод получения смеси первичных и вторичных спиртов окислением жидких алканов в присутствии борной кислоты. Для окисления используют смесь жидких нормальных алканов, выделенную из фракции дизельного топлива депарафинизацией при помощи мочевины.

Окисление проводят азотнокислородной смесью, содержащей 3-4,5 % кислорода, в присутствии 4-5 % борной кислоты (в расчёте на массу исходных углеводородов).

Борная кислота реагирует с образующимися спиртами, связывая их в эфиры, и защищает от дальнейшего окисления:



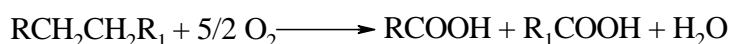


Спирты, полученные окислением фракции синтина (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>, T<sub>кип</sub>=275-320 °C), представляют собой смесь изомеров, состоящую в среднем на 87 % из вторичных и на 13 % из первичных.

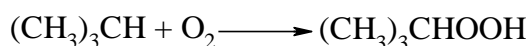
В широкой фракции спиртов прямого окисления парафина содержатся спирты C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>OH-C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>OH, но основное количество (70-80 %) составляют спирты C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>OH-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH. Среди них 17-25 % первичных спиртов и 75-83% вторичных.

*Окисление твёрдых алканов в карбоновые кислоты.* Окисление алканов кислородом воздуха в присутствии катализаторов проводят при 100-130 °C. При этом наряду с карбоновыми кислотами образуются гидропероксиды, спирты, кетоны, сложные эфиры и другие полифункциональные продукты превращения (гидроксид-, кето-, дикарбоновые кислоты, лактоны, кетоспирты, дикетоны).

Получение жирных кислот из высокомолекулярных нормальных алканов осуществляют при 105-120 °C на катализаторах – солях марганца. Выход высших жирных кислот 50-60 %, низших жирных кислот 20-25 %

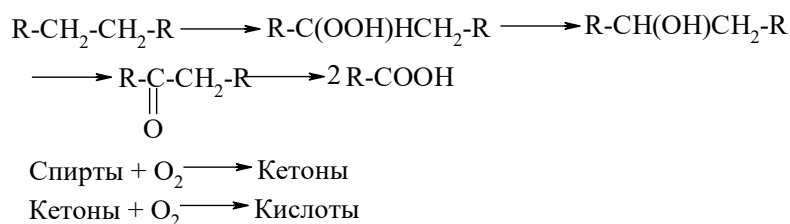


Гидропероксиды получают при отсутствии металлов или сильных кислот, каталитически их разлагающих. Алкилгидропероксид применяют как инициатор окисления и в некоторых процессах сополимеризации. Например, третбутилгидропероксид, применяющийся для окисления пропилена до его оксида, получают окислением изобутана, согласно уравнению:



Примером использования гидропероксидов в качестве промежуточных продуктов является гидропероксид изопропилбензола. Его перегруппировка в жидкой фазе приводит к получению фенола и ацетона.

При жидкофазном автокаталитическом окислении нормальных алканов получают спирты, кетоны, кислоты. При помощи катализаторов удается увеличивать направленность реакции и, следовательно, повышать выход того или иного продукта окисления. Последовательность автоокисления нормальных алканов может быть представлена общей схемой:



Катализаторы: Co, Cr >> Mn, Fe

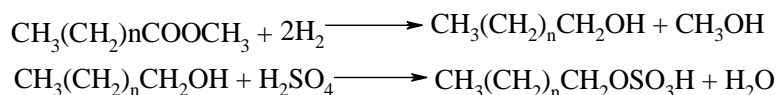


Таким образом, скорость и глубину окисления нормальных алканов можно изменять, подбирая катализатор. Чем длиннее углеродная цепь молекулы, тем относительно больше она будет укорачиваться при окислении.

Для получения высших жирных кислот оптимальным сырьём служат нормальные алканы с т. пл. 28-66 °C и молекулярной массой 250-420, что соответствует 18-30

углеродным атомам в молекуле.

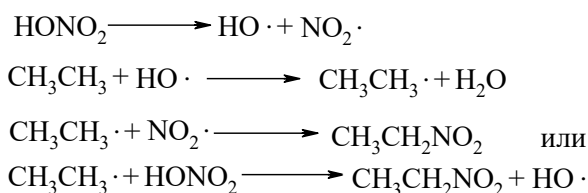
Синтетические жирные кислоты (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>) имеют разнообразные области применения: производство мыл, пластичных смазок, пластификаторов, эмульгаторов, стабилизаторов, ингибиторов коррозии. Синтетические жирные кислоты (СЖК) используются также для получения моющих средств (детергентов) типа натрийалкилсульфатов общей формулы ROSO<sub>3</sub>Na. Одним из промышленных процессов их получения является каталитическая гидрогенизация сложных эфиров СЖК в присутствии меднохромового или цинк-хромового катализатора при температуре 300 °С и высоком давлении.



### Нитрование алканов

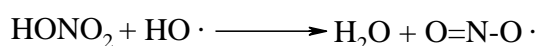
В промышленном масштабе алканы нитруют в газовой фазе 40-70 %-ной азотной кислотой при температуре 350-500 °С или в жидкой фазе 50-70 %-ной кислотой при температуре 100-200 °С. В качестве нитрующего агента применяется также четырёхокись азота (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), которая смешивается с алканами в любых соотношениях.

Реакция протекает по цепному механизму:



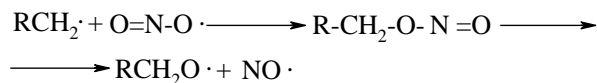
При прямом нитровании образуются смеси различных нитроалканов. Так, при нитровании пропана получается 25 % нитрометана, 10 % нитроэтана, 25 % 1-нитропропана, 40 % - 2-нитропропана. Это соотношение не всегда отвечает потребности в тех или иных продуктах, что вынуждает при помощи специальных мер изменять его в требуемом направлении. Так, добавкой в реакционную среду кислорода или хлора можно влиять на распределение различных нитропроизводных в продуктах реакции. Чтобы исключить возможность взрыва, мольное соотношение между углеводородом и азотной кислотой должно быть не меньше 5:1. Относительная скорость замещения водородных атомов нитрогруппой растёт от первичных атомов ко вторичным, от вторичных к третичным. С увеличением температуры относительная скорость реакции сближается.

При деструктивном нитровании алканов протекают также реакции окисления и крекинга. Окисление протекает по следующей схеме:



Нитрильный радикал, взаимодействуя с углеводородными радикалами, образует

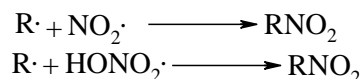
алкилнитрит, который распадается на радикалы по схеме:



При распаде алкоксирадикала получается продукт деструктивного окисления:



При взаимодействии радикалов  $\text{R}\cdot$ ,  $\text{NO}_2\cdot$  и азотной кислоты образуются низкомолекулярные нитроалканы



При нитровании в жидкой фазе образуются и полинитроалканы. Это связано с хорошей растворимостью нитропроизводных в азотной кислоте, что ведёт к углублению процесса нитрования.

Нитроалканы широко применяются в промышленности. Они являются хорошими растворителями для нитро- и ацетилцеллюлозы, виниловых смол и др. 2,2'-динитропан и 2-нитропан используются в качестве присадок к дизельному топливу для увеличения цетанового числа. Нитропроизводные применяются для получения взрывчатых веществ, окислителей в ракетном топливе, а также как исходные вещества в различных синтезах.

### Термические превращения алканов

Термические превращения алканов протекают по радикально-цепному механизму. Молекулярные реакции играют незначительную роль, а ионные реакции в условиях термических газофазных некаталитических процессов практически отсутствуют, так как гетеролитический распад C—C-связи требует энергии ~1200 кДж/моль, в то время как гомолитический ~360 кДж/моль.

Термические реакции алканов приводят к низшим алкенам. Экспериментальные данные по составу продуктов термического распада алканов хорошо объясняются радикально-цепным механизмом реакции.

Метан термически устойчив. Его термическая деструкция протекает выше 560 °С. Однако с заметной скоростью реакция протекает при температуре выше 1000 °С. Главным продуктом реакции являются ацетилен, этилен, этан, углерод и водород.

### Пиролиз алканов

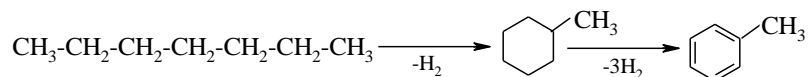
Закономерности термического разложения углеводородов в определенной мере изменяются при переходе от условий термического крекинга (470-540 °С) к условиям пиролиза (700-1000 °С). Температура влияет на механизм процесса и на состав продуктов.

Суммарные реакции, протекающие при пиролизе и крекинге, можно разделить на три основные группы:

- 1) первичные реакции крекинга и дегидрирования, приводящие к образованию алкенов;
- 2) вторичные реакции превращения алкенов — полимеризация и конденсация;
- 3) реакции прямого молекулярного распада, при котором образуются пироуглерод, водород и частично ацетилен.

### Дегидроциклизация алканов

Промышленный интерес представляет реакция дегидроциклизации алканов C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> с получением ароматических углеводородов

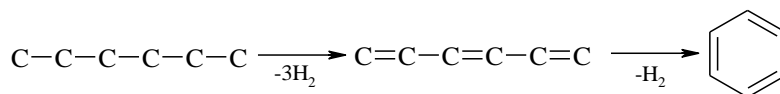


В качестве катализаторов применяются Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, оксиды этих элементов на оксиде алюминия, платина на активированном угле.

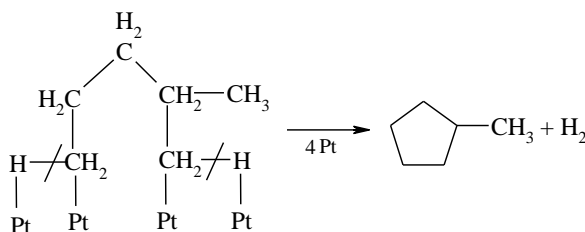
Дегидроциклизация протекает с поглощением теплоты (около 250 кДж/моль), поэтому константа равновесия реакции возрастает с повышением температуры. Давление сдвигает равновесие реакции влево, т. е. в сторону гидрирования аренов. Однако на практике для уменьшения отложений кокса на катализаторе процесс проводят под повышенным давлением водорода. При температуре 500 °С под давлением водорода 1,5-1,7 МПа равновесная степень конверсии н-гептана в толуол составляет 95 %.

Механизм ароматизации алканов окончательно не ясен. Возможны следующие пути:

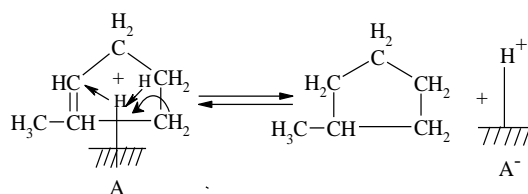
1. Дегидрирование алканов на платине до триена с последующей циклизацией на платине или оксиде алюминия:



2. C<sub>5</sub>-циклизация на платине через циклический переходный комплекс



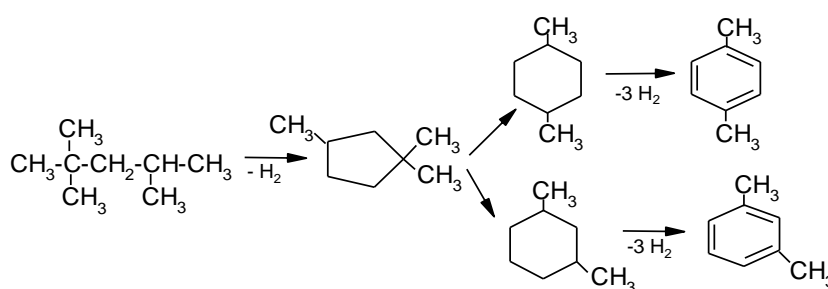
3. Дегидрирование алканов в алкены на платине и циклизация алкенов на оксиде алюминия также с образованием пятичленного цикла. Реакция протекает по согласованному механизму, включающему протонирование двойной связи кислотным центром и одновременный отрыв протона от атома углерода в цепи:



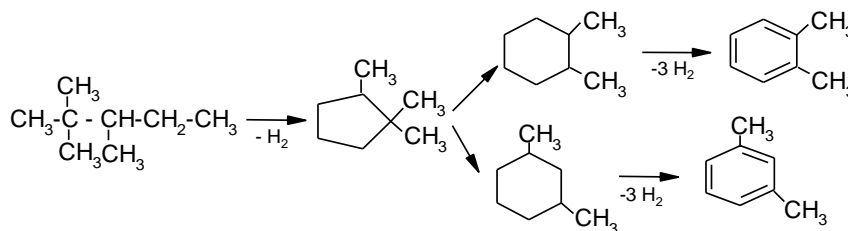
Образовавшиеся пятичленные циклы изомеризуются на кислотных центрах в шестичленные и далее дегидрируются на металле в арены.

Если исходный алкан содержит менее шести атомов углерода в основной цепи, то ароматизации предшествует изомеризация алкана с удлинением основной цепи. Скорость ароматизации возрастает с увеличением длины цепи алкана.

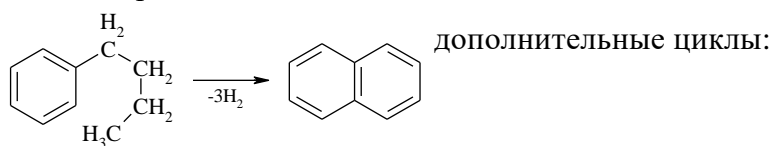
В одинаковых условиях при ароматизации 1,1,3-триметилпентана образуются м- и п-ксилолы:



А при ароматизации 2,2,3-триметилпентана образуются о- и м-ксилолы:



Алканы, содержащие десять и более атомов углерода, образуют арены с конденсированными кольцами. Арены с достаточно длинными боковыми цепями могут замыкать



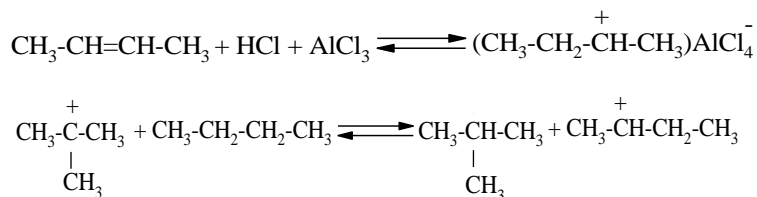
В результате дегидроциклизации алканов образуются гомологи бензола и нафталина с максимальным содержанием метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного алкана.

### Изомеризация алканов

В нефтеперерабатывающей промышленности применяются процессы изомеризации н-бутана в изобутан, который в дальнейшем используется для получения изооктана, и изомеризация пентана в изопентан, применяемый для получения изопрена.

Изомеризация н-парафинов идёт с небольшим выделением тепла (6-8 кДж/моль) в

присутствии катализаторов – кислот Льюиса –  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ . Необходимым условием реакции является присутствие протонной кислоты и небольшого количества алкена. Карбоний-ионы образуются в результате реакции:



Высокий расход катализатора, его коррозионная агрессивность привели к вытеснению этого процесса изомеризацией на бифункциональных катализаторах — платина и палладий (0,2-1 %) на кристаллическом алюмосиликате или промотированном галогеном оксиде алюминия.

### Синтез белков на основе алканов нефти

В этих целях используются в основном алканы средней молекулярной массы. Тем не менее белково-витаминный концентрат (БВК) может быть получен не только из жидких, но и газообразных нормальных алканов, а также из продуктов их окисления. Последние лучше растворяются в воде и поэтому легче усваиваются микроорганизмами, что обеспечивает большую экономичность процесса. Микроорганизмы представляют собой аэробные формы бактерий, избирательно использующие алканы в присутствии кислорода воздуха и питательной водной среды, содержащей неорганический или органический азот, соли фосфора, магния, калия, микроэлементы — железо, цинк, медь, марганец и другие, содержащиеся обычно в пресной и морской воде. Температура биосинтеза 25-40 °С.

Из парафинистых газойлевых фракций получают 10% БВК, представляющего собой клеточное вещество микроорганизмов, содержащее до 45-50 % белка, близкого по составу к животным белкам. Наряду с белками в полученном продукте присутствуют водорастворимые витамины, главным образом группы В. С образованием белка газойлевая фракция депарафинируется. Например, после такой биологической депарафинизации газойля (фракция 270-367 °С) температура его застывания понижалась с 5 до -34 °С. Полученный таким образом белок (протеины) дозированно вводится в рацион животных, что эффективно увеличивает выход мясомолочной продукции, потребляемой человеком.

Длительные и обстоятельные испытания протеинов, полученных на основе алканов, показали полную возможность их использования в качестве компонента корма для животных.

Белковую биомассу рекомендуют получать микробиологической депарафинизацией дистиллятных фракций 240-360 °С парафинистых и высокопарафинистых нефтей. В

настоящее время БВК производят главным образом на основе чистых жидких нормальных алканов C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>, перегоняющихся в пределах 220-320 °С.

Подобраны эффективные штаммы микроорганизмов и условия для их быстрого воспроизводства. Некоторые дрожжевые микроорганизмы усваивают нормальные алканы C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> не только в чистом виде, но и в присутствии углеводов иного строения, как это происходит в дистилляте дизельного топлива.

Общая реакция превращения нормальных алканов в белок сильно экзотермична. На 1 кг дрожжей выделяется около 31500 кДж. При благоприятных условиях на 1 т израсходованных алканов получают около 1 т биомассы. Однако этот уровень достигается за счёт участия в процессе кислорода, азота и минеральных веществ. Конечный продукт ферментации содержит остаточных углеводов менее 0,5 % (по массе) и не нуждается в дальнейшей обработке, если исходным сырьем были очищенные нормальные алканы. Кормовые дрожжи, полученные из нормальных алканов дизельного дистиллята, очищаются дополнительно низкокипящими углеводородами для отделения примеси нефтепродуктов. При этом отделяются также и липиды. Очищенные таким образом дрожжи пригодны в качестве компонента питательной смеси для животных.

Оптимальные условия накопления биомассы ограничиваются прежде всего определенной температурой, значением рН среды, количеством и скоростью поступления питательных веществ, кислорода воздуха и др. Нормальные алканы используются микроорганизмами в качестве питания. Они вместе с аммиаком и минеральными солями превращаются в продукты обмена, представляющие биомассу, состоящую в основном из протеинов. В промышленном процессе производства белка важной ступенью является выделение продуктов ферментации и заключительная обработка полученных клеток микроорганизмов. Чистота углеводородного сырья оказывает существенное влияние на экономику процесса.

Ранее в качестве питательной среды использовали газообразные алканы, прежде всего метан. Бактерии, ассимилирующие метан, сначала окисляют его в метанол. Такой процесс ферментации складывается из следующих операций. Бактерии суспендируют в питательный раствор, через который пропускают воздушно-метановую смесь. В растворе в качестве минеральных солей, необходимых для размножения дрожжевых клеток, находятся аммониевые соли. Твёрдая масса бактерий выделяется из содержимого в ферментаторе центрифугированием. Полученную центрифугированием массу промывают и просушивают. Выход дрожжей высокий. Из 100 ч. (по массе) метана получают 75 ч. готового клеточного материала. Применение газообразных алканов создает и некоторые проблемы — повышенная потребность в кислороде: 1 г дрожжей нуждается в 5,3 г кислорода и т. п., смесь метана и кислорода небезопасна (взрывчатая смесь), микроорганизмы трудно отделяются центрифугированием от жидкой фазы.

Дальнейшее усовершенствование процесса привело к использованию жидких нормальных алканов. Различие в общем идентичных схем промышленного получения протеинов из газообразных и жидких алканов состоит в промежуточных операциях для достижения лучшего контакта при ферментации, получения, выделения и очистки твердой массы продуктов ферментации. При помощи поступающей в ферментатор струи аммиака преследуют двойную цель: увеличивают интенсивность роста микроорганизмов, нуждающихся в азоте, и с его помощью поддерживают необходимый уровень pH водного раствора. Оптимальный рост клеток происходит при 30 °С. Процесс же в целом экзотермичен, поэтому ферментацию ведут при охлаждении.

## Лекция 7

### Нафтеновые углеводороды нефти

Циклоалканы относятся к основным компонентам нефти. Они находятся в нефти в преобладающем количестве. В некоторых нефтях их количество доходит до 75-80 %. Такими являются бакинские, некоторые американские нефти.

В Азербайджане на территории небольшого города Нафталан, расположенного в 45 километрах восточнее Гянджи, имеется месторождение уникальной нефти, состоящей в основном из нафтеновых углеводородов. Эта нефть обладает целебными свойствами и используется для лечения кожных заболеваний, лечения больных лучевой болезнью.

Циклоалканы содержатся во всех нефтях и во всех нефтяных фракциях. С увеличением температуры кипения нефтяной фракции их количество увеличивается. Но уже в высококипящих нефтяных остатках их становится меньше. В нефти содержатся в основном пяти- и шестичленные циклоалканы, которые названы нафтенами (слово «нафта» произошло от азербайджанского слова «нефт» и относилось к горючей жидкости, которая вытекала из земли; позже слово «нефт» видоизменилось в «нафта»).

В отличие от других углеводородов нафтены впервые обнаружены в самой нефти. В 80-х годах XX века В.В. Марковников и Н.Д. Зелинский выделили из бакинской нефти углеводороды ряда  $C_nH_{2n}$ , обладающие свойствами насыщенных соединений. В результате исследований было установлено, что основная масса нафтенов состоит из гомологов циклопентана и циклогексана. Число циклов в нафтенах может быть от 1 до 5. Они обычно содержат короткие или длинные алкильные радикалы. Моноциклические нафтены с длинной боковой цепью термодинамически менее устойчивы, чем замещённые двумя или тремя более короткими радикалами.

Распределение их по фракциям определяется составом нефтей и температурами кипения фракций. Так моноциклические нафтены содержатся во фракциях до 350 °С, бициклические – во фракциях от 160 до 500 °С, причём количество их убывает после 400 °С. Трициклические нафтены находятся во фракциях выше 350-400 °С. Нафтеновые углеводороды составляют



значительную часть высококипящих фракций нефти.

Относительное концентрационное распределение нафтенов в зависимости от числа циклов в молекуле называется нафтеновым паспортом. Характер нафтеновых паспортов нефтей разнообразен. Например, в нефтях Южного Каспия преобладают би- и тетрациклические нафтены, в отличие от нефтей других регионов. Общей закономерностью нафтеновых паспортов является преобладание моно- и бицикланов над остальными нафтеновыми углеводородами. В среднем для большинства нефтей содержание моно- и бицикланов составляет 50-60 % от суммы нафтенов, а доля пентациклических структур не превышает 10 %. Основное различие нафтеновых паспортов нефтей проявляется в соотношении моно- и бицикланов. Есть нефти с примерно одинаковым содержанием этих углеводородов, а также с преобладанием моноцикланов над бицикланами. В нефтях с низким содержанием n-алканов обычно бицикланы преобладают над моноцикланами. Как правило, концентрация полициклических нафтенов снижается с увеличением числа циклов в молекуле.

Моноциклические нафтены, содержащие от пяти- до восьми атомов углерода в молекуле, сосредоточены в основном во фракции н.к.–125 °С. Содержание углеводородов ряда циклопентана в ней от 14,5 % до 53 % (сибирская нефть) 36,5 % (бакинская нефть) и циклогексанов – от 14 % (сургутская нефть) до 36,5 % (бакинская нефть).

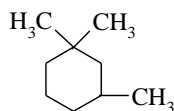
Содержание самого циклопентана в нефтях незначительно: максимально 3 %, а содержание циклогексана составляет от 1 % до 18 %. В большем количестве представлены метилциклоалканы, обладающие меньшей свободной энергией и термодинамически более устойчивые. Так, содержание метилциклогексана во фракции н.к.–125 °С составляет 36-50 %.

Среди ди- и тризамещённых цикланов преобладают 1,3-диметил-, 1,1,3-триметилциклопентаны, 1,2-диметил-, 1-метил-3-этил-, 1,1,3-триметилциклогексаны. Это можно объяснить исходя из основного принципа конформационного анализа — минимального отталкивающего взаимодействия несвязанных атомов. В данном случае относительная термодинамическая устойчивость стереоизомеров определяется энергией взаимодействия атомов в замещающих (метильных и этильных) радикалах, т.е. зависит от взаимного пространственного расположения радикалов. Такое взаимодействие характерно для цис-изомеров и возрастает в ряду: диметил-, метил-, алкил-, диалкилпроизводные. Среди эпимерных пар 1,2-диметилциклопентанов термодинамически более устойчив транс-изомер. В случае 1,3-диметилциклопентанов в обоих изомерах взаимодействие несвязанных между собой атомов углерода отсутствует, и поэтому термодинамическая устойчивость этих изомеров практически одинакова.

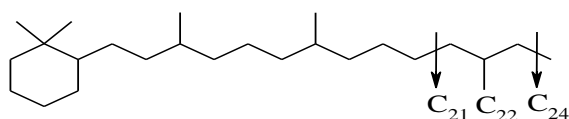
В случае 1,4-диметилциклогексана термодинамически более устойчив транс-изомер, имеющий экваториальную ориентацию обоих заместителей. Напротив, в цис-изомере 1,3-

диметилциклогексана цис-вицинальные взаимодействия отсутствуют, и более устойчив этот изомер с диэкваториальным расположением метильных групп.

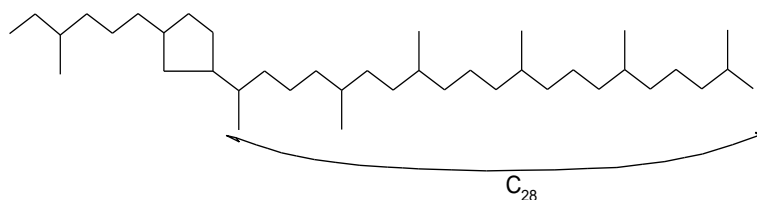
Во фракции C<sub>9</sub> содержится реликтовый углеводород (1,1,3-триметилциклогексан) – продукт деструкции каротиноидов.



В нефти месторождения Каражанбас идентифицированы гомологи 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексана состава C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>:

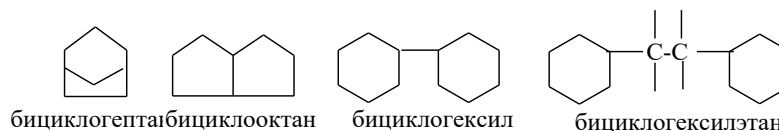


Обнаружен также нафтен с изопреноидной цепью состава C<sub>40</sub>.

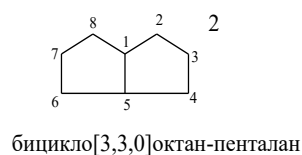
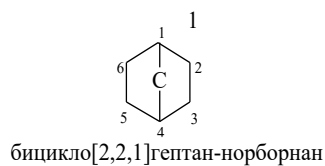
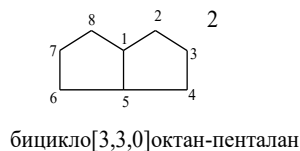
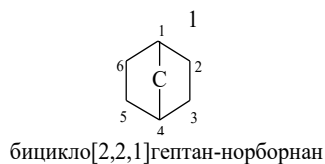


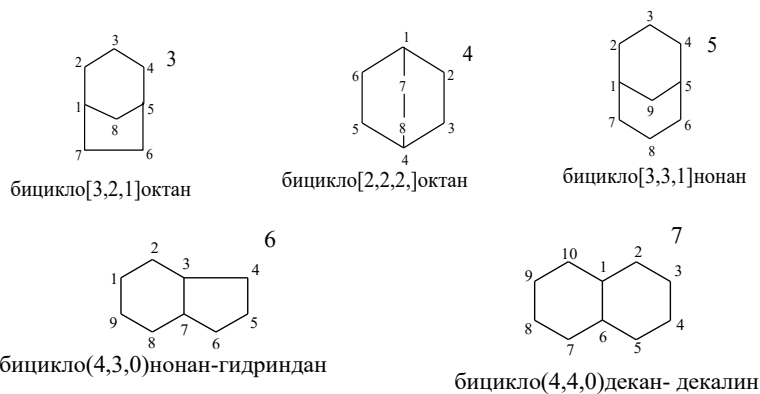
В тяжёлых фракциях нефти (400-550 °C) содержатся нафтены сложной структуры. Они имеют бициклическое строение (табл.).

Бициклические нафтены бывают мостикового, конденсированного, сочленённого, изолированного типов строения.



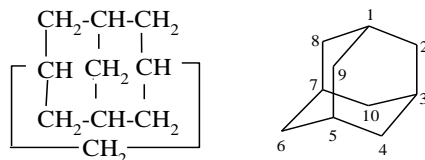
В ряде нефтей обнаружены бицикланы (1-7) и их метильные и диметильные ГОМОЛОГИ:





Концентрация углеводородов ряда норборнана в нефтях очень незначительна. Среди бициклов  $C_8-C_{10}$  в наибольших количествах содержатся углеводороды ряда bicyclo[3.2.1] октана и особенно bicyclo[3.3.0]октана. Содержание бициклов ряда пенталана — bicyclo[3.3.0] октанов — составляет более 40 % от бициклов  $C_9-C_{10}$

Трициклические нафтены в зависимости от расположения колец бывают трёх типов — мостикового типа, с конденсированной системой колец и смешанные. К числу чисто мостиковых углеводородов относится трицикло(3,3,1,1<sup>3,7</sup>) декан-адамантан —  $C_{10}H_{16}$ .



Адамантан впервые был выделен из чехословацкой нефти в 1933 году, затем получен и в других странах. Этот углеводород образует кристаллы в форме октаэдров с температурой плавления  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , способные возгоняться уже при комнатной температуре. Плотность адамантана необычно велика для насыщенного углеводорода и составляет 1,07 при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Адамантан построен из трёх конденсированных циклогексановых колец в конформации кресла. Расположение углеродных атомов в такой структуре очень близко к их взаимному расположению в кристалле алмаза. Этому сходству адамантан обязан своим названием («адамант» по-чешски — алмаз).

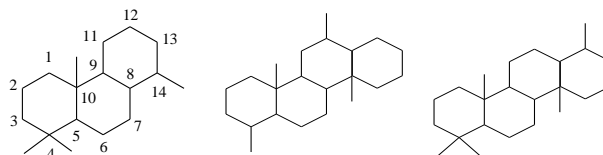
Содержание адамантана в нефтях невелико: 0,004-0,01 %. Во фракции  $200-225\text{ }^{\circ}\text{C}$  идентифицировано 24 алкилаадамантана состава  $C_{11}-C_{14}$ , содержащих метильные и этильные заместители. Общее содержание алкилаадамантанов составляет 0,02 % от состава нефти. К настоящему времени в нефтях установлено присутствие моно-, ди-, три- и тетразамещённых алкилаадамантанов, содержащих метильные и этильные заместители в различных положениях ядра адамантана.

Наиболее устойчивыми являются соединения, содержащие заместители у третичных атомов углерода ядра адамантана (положение 1, 3, 5, 7). Некоторые функциональные производные адамантана обладают биологической активностью и используются в качестве противовирусных лекарственных средств (ремантадин, мидантан), а также проявляют активность при лечении болезни Паркинсона. Адамантан и его производные являются ценным исходным сырьём для получения полимерных композиций, термостабильных

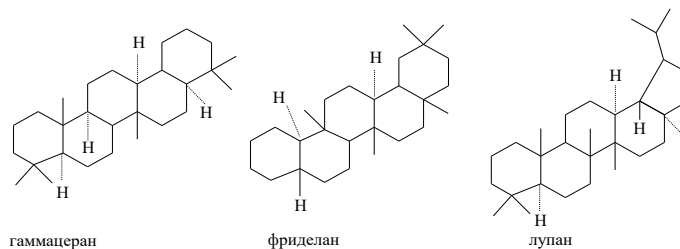
добавок к смазочным маслам и других технически важных продуктов.

Нефтяные трицикланы  $C_{11}$ - $C_{12}$  являются в основном (проадамантановыми углеводородами) предшественниками адамантана.

К трициклическим углеводородам нефти относятся также пергидрофенантрены ( $C_{12}$ - $C_{26}$ ), которые найдены в значительных количествах во фракциях 300-420 °С и пергидрохризены:



Кроме тетрациклододекана в нефти обнаружен пентациклотетрадекан (конгрессан). В нефти и других каустобиолитах был обнаружен ряд аналогов циклических политерпенов – дитерпены  $C_{20}$ . Среди пентациклических тритерпеноидов следующие:



*В нефти найдены и другие тетрациклические структуры  $C_{19}$ - $C_{23}$ , у которых в основе тетрациклического ядра лежит система циклопентанопергидрофенантрена. Эти соединения принадлежат к стеранам.*

*Стераны и гопаны — важнейшие реликтовые углеводороды нефтей. В отличие от природных биологических соединений, стераны нефтей стереохимически и структурно преобразованы. Стераны в условиях диа- и катагенеза в земной коре претерпевают сложное постепенное изменение конфигурации нескольких хиральных центров, что является важным при прогнозировании наличия залежей нефти в определенном регионе.*

### Физические свойства циклоалканов

Циклоалканы представляют собой лёгкие жидкости (циклопропан и циклобутан – газы) не смешивающиеся с водой, но смешивающиеся во всех отношениях с большинством неполярных растворителей.

Температуры кипения циклоалканов выше температуры кипения алканов или алкенов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Плотность их выше плотности соответствующих n-алканов, но ниже плотности аренов. Наличие радикалов резко снижает температуру плавления углеводородов и тем значительнее, чем меньше углеродных атомов в алкильном заместителе.

По физическим и химическим свойствам циклоалканы можно условно разделить на следующие группы: с малыми ( $C_3$ - $C_4$ ), обычными ( $C_5$ - $C_6$ ), средними ( $C_7$ - $C_{12}$ ) и большими циклами ( $>C_{12}$ ). Эти циклы различаются по термодинамической устойчивости. Стабильность углеводородов можно определить по теплотам сгорания, рассчитанным на одну метиленовую

группу (таб.).

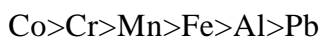
При сгорании циклогексана в расчёте на одну метиленовую группу выделяется 659,03 кДж/моль тепла, что почти совпадает с теплотой сгорания группы  $\text{CH}_2$  алкановых углеводородов. При сгорании же циклопропана и циклобутана на каждую метиленовую группу выделяется, соответственно, 166 и 164 ккал тепла.

Это показывает, что циклопропан и циклобутан обладают повышенной энергией, что делает эти молекулы термодинамически нестабильными. Нестабильность молекул связана с напряжённостью в цикле.

### Применение нафтенов в нефтехимическом синтезе

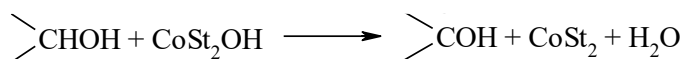
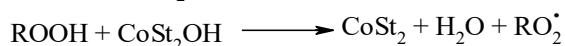
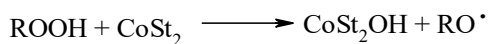
Реакция окисления циклоалканов, в частности циклогексана, находит большое практическое применение в нефтехимическом синтезе. На её основе в промышленном масштабе получают полиамидные синтетические волокна – Найлон-6 и Найлон-66.

Окисление циклогексана проводится в присутствии металлов переменной валентности. Каталитическая активность этих металлов изменяется в ряду:



В промышленности применяют в основном нафтенаты, стеараты кобальта и марганца ( $\text{CoSt}_2$ ,  $\text{MnSt}_2$ ). Катализатор в этом процессе выполняет три функции: инициирование цепей, их обрыв и регулирование состава продуктов.

*Иницирующая функция соли металла переменной валентности обусловлена образованием свободных радикалов в основном в результате взаимодействия катализатора с гидропероксидом, спиртом или кетоном:*



Восстановленная форма катализатора реагирует не только с молекулярными продуктами, но и со свободными радикалами, обрывая цепи. Катализатор заметно изменяет соотношение образующихся циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты — основных продуктов процесса.

С использованием стеаратов кобальта, марганца и меди наблюдается последовательно-параллельное образование спирта, кетона и гидропероксида, а в присутствии стеарата церия — только последовательное.

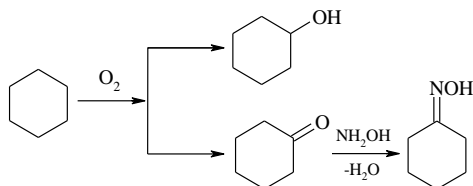
Параллельное образование данных продуктов объясняется взаимодействием катализатора с пероксидными радикалами : образованием молекулярных продуктов:



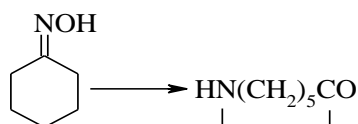
St — кислотный остаток стеариновой кислоты.

При использовании в качестве катализаторов соединений V(IV), Cr(III), Mo(VI) селективность окисления циклогексана в циклогексанон значительно повышается по сравнению с селективностью промышленного процесса (на CoSt<sub>2</sub>). Эти катализаторы не взаимодействуют с пероксидными радикалами, а высокий выход кетона обусловлен селективным разложением гидропероксида циклогексила в основном молекулярным путем в циклогексанон (выход до 94 %).

Циклогексанол и циклогексанон выделяют из реакционной смеси и затем циклогексанол дегидрируют в кетон. Последний оксимируют гидросиламином:



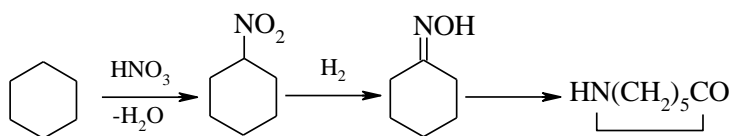
Полученный циклогексаноноксим подвергают бекмановской перегруппировке в присутствии концентрированной серной кислоты и получают ε-капролактам.



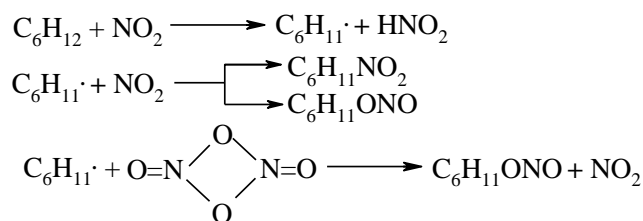
Промышленное значение имеет также процесс получения капролактама нитрованием циклогексана.

Нитрование циклогексана проводят в жидкой фазе при повышенном давлении, температуре 200 °С и времени контакта 7-8 секунд. При парофазном нитровании температура — 380-400 °С, время контакта 1-2 секунды.

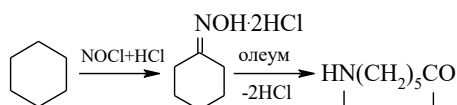
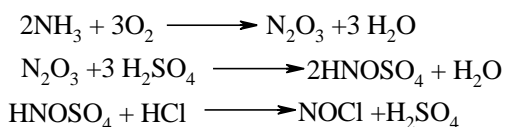
Выход мононитроциклогексана 60 %, дикарбоновых кислот — 20 %. Нитроциклогексан восстанавливают в циклогексаноноксим в среде жидкого аммиака в присутствии медного катализатора при 80-130 °С, давлении 17-20 МПа с выходом оксима 85-90 %.



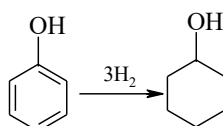
Возможно окисление циклогексана диоксидом азота, протекающее при температуре 70 °С в течение 6 ч с образованием 80 % адипиновой кислоты 10 % нитроциклогексана и примесей других продуктов:



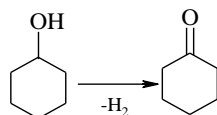
Фотохимическое нитрование циклогексана проводится с помощью нитрозилхлорида, получаемого из нитрозилсерной кислоты по реакциям:



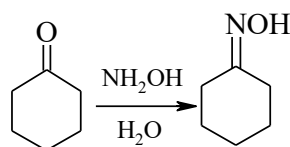
Около половины капролактама в промышленности получают гидрированием фенола:



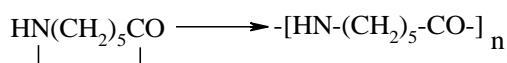
Процесс гидрирования осуществляется в присутствии никелевого катализатора при давлении 15-20 атм при температуре 135-150 °С. Выход циклогексанола 95 %. Полученный циклогексанол подвергается дегидрированию при 400-500 °С на цинк-железном катализаторе.



Конверсия циклогексанола 70-80 %. Полученную смесь циклогексанола и циклогексанона разделяют дистилляцией, и циклогексанон оксимируют серноокислым гидроксиламином при 20 °С. Реакция протекает без катализатора, выход циклогексаноноксима – 90-93 %.



Капролактама – кристаллическое вещество, температура его плавления 69-71 °С, кипит при 258 °С. При нагревании капролактама в присутствии активатора (H<sub>2</sub>O) или катализатора (HCl) цикл раскрывается и образуется полиамидный полимер – нейлон-6.



При окислении циклогексана в газовой фазе кислородом воздуха при 120-140 °С на





циклоалканов в присутствии борной кислоты, связывающей образующиеся спирты в борнокислые эфиры, устойчивые к дальнейшему окислению.

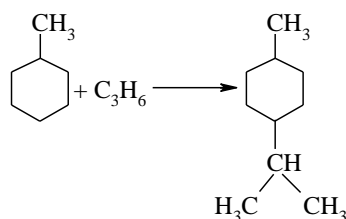
Окисление гомологов циклогексана происходит при 165 °С газовой смесью, содержащей 3,5 % кислорода при удельном расходе смеси 1000 л/(кг.ч). Алкилциклопентаны более химически инертны по сравнению с алкилциклогексанами; поэтому их окисление проводится в более жестких условиях газовой смесью, содержащей 7 % кислорода в течение 3-4 часов. С удлинением боковой цепи степень окисления возрастает. При окислении алкилциклопентанов образуются в основном вторичные спирты, в небольшом количестве – первичные и до 1,6 % третичные. С удлинением боковой цепи возрастает доля циклоалкановых спиртов с гидроксильной группой в боковой цепи. Образующиеся спирты имеют то же число атомов углерода в молекуле, что и исходный углеводород.

Окислением циклоалканов средней фракции балаханской нефти (Баку) получены нефтяные кислоты, по качеству не уступающие товарным продуктам – мылонафту и асидолу, получаемым выщелачиванием нефтяных кислот.

#### Алкилирование циклоалканов

Молекула циклогексана симметрична, в ней отсутствуют третичные углеродные атомы, поэтому она не взаимодействует с алкенами. Метилциклогексан в присутствии катализаторов взаимодействует с алкенами.

Реакции алкилирования циклоалканов исследовались Ю.Г. Мамедалиевым в присутствии серной кислоты и Гроссом в присутствии хлорида алюминия



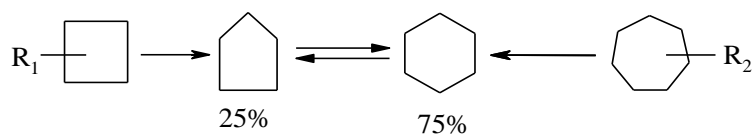
Образующиеся при этом алкилциклоалканы являются высокоплотными и высококалорийными соединениями и представляют интерес в качестве компонентов реактивных топлив.

Интересен процесс алкилирования адамантана с получением моно-, ди- и полизамещённых циклоалканов. Адамантан взаимодействует с алканами нормального и изостроения в присутствии галогенидов алюминия при 40-160 °С с замещением по третичному углеродному атому адамантанового ядра.

#### Изомеризация циклоалканов

Реакции изомеризации циклов характерны для циклоалкановых углеводородов. Эти превращения исследовал Н.Д. Зелинский с сотрудниками при нагревании цикланов в

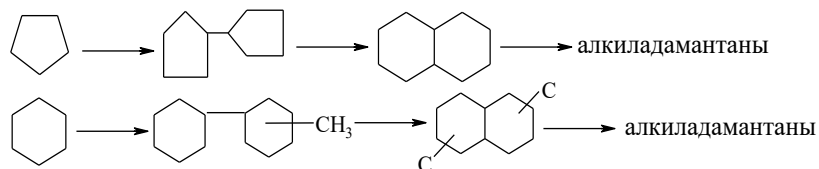
присутствии хлористого или бромистого алюминия. Эти превращения протекают по следующей схеме:



Циклы, содержащие менее пяти углеродных атомов стремятся к расширению за счёт включения в цикл  $\alpha$ -углеродных атомов боковой цепи, а содержащие более шести углеродных атомов превращаются в шестичленные циклы. Между пяти- и шестичленными циклами устанавливается равновесие, при этом содержание циклопентанов составляет ~25 %, циклогексанов ~75 %.

При нагревании циклогептана с хлоридом алюминия происходит его изомеризация с образованием смеси 97 % метилциклогексана и 3 % диметилциклопентана. При 200 °С в присутствии никелевого катализатора циклооктан изомеризуется в метилциклопентан и диметилциклогексан.

В зависимости от условий реакции изомеризации возможно протекание процессов образования 1,1'-бициклогексила, декалинов и в конечном счёте алкилированных производных адамантана, имеющих устойчивую с минимально напряжёнными связями молекулу



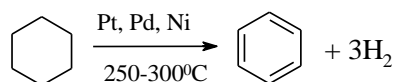
Реакция изомеризации алкилциклопентанов, содержащихся в нефтяных фракциях, может использоваться для получения ценного нефтехимического сырья — циклогексанов.

*Процесс протекает селективно с высоким выходом фракции C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>. Изомеризация этилциклопентана осуществляется при 60 °С в течение 7 ч на катализаторе со степенью превращения 93-96 %.*

*Процесс изомеризации циклопентанов непосредственно в бензиновых фракциях газоконденсатов и нефтей, содержащих более 20-50 % циклоалканов, в том числе 1/2÷1/3 циклопентанов, особенно интересен в сочетании с последующим дегидрированием изомеризатов циклогексанов и селективной экстракцией аренов.*

### Термокаталитические превращения циклоалканов

В 1911 году Н.Д. Зелинский открыл реакцию каталитического дегидрирования циклоалканов:

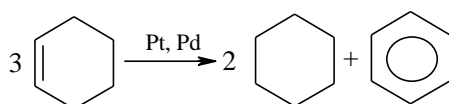


Аналогично при дегидрировании метилциклогексана образуется толуол, из этилциклогексана – этилбензол, диметилциклогексана – ксилолы.

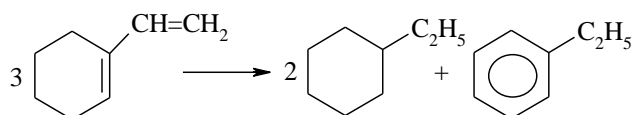
Метилциклопентан изомеризуется вначале в циклогексан. Ароматизация алкилциклопентанов и алкилциклогексанов облегчается с возрастанием их молекулярной массы.

В зависимости от условий и катализатора происходят следующие реакции.

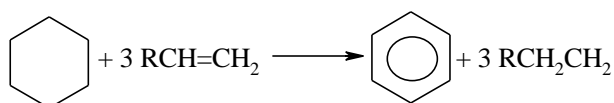
1. Перераспределение водорода между молекулами одного и того же вещества:



Реакция идёт с выделением тепла в присутствии платинового или палладиевого катализатора при комнатной температуре. Эти реакции играют значительную роль при дегидрировании циклоалканов и при гидрировании аренов. Так, винилциклогексен даёт смесь этилциклогексана и этилбензола:

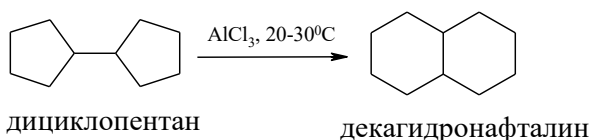
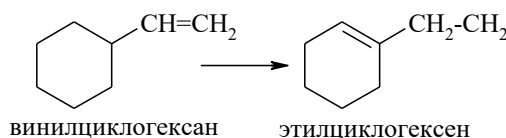


2. Перераспределение водорода между молекулами различных веществ. В этих реакциях молекулы одних веществ являются донорами водорода, а молекулы других – акцепторами. Донором является циклоалкан, а акцепторами – алкены:



Реакция ускоряется платиной, палладием, никелем, медью – типичными катализаторами гидрирования по углерод-углеродным связям. Эти же реакции протекают при каталитическом крекинге на алюмосиликатах.

3. Внутримолекулярное перераспределение водорода. Эта реакция происходит в результате изомеризации, но не на катализаторах кислотного типа, а на дегидрогидрирующих катализаторах:



При термокатализе идут реакции изомеризации нафтеновых углеводородов с образованием наиболее устойчивых изомеров.

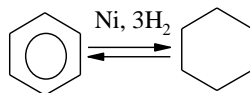
Изомеризация семичленных и десятичленных циклов приводит к образованию соответствующих устойчивых декалинов.

В условиях риформинга циклоалканы также подвергаются изомеризации, дегидрированию до аренов и гидрокрекингу.

## Методы получения циклоалканов

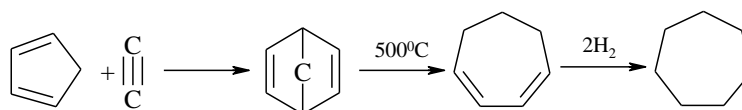
Циклоалканы нашли широкое применение в промышленности, однако процесс выделения индивидуальных соединений этой группы из нефти сложный и дорогой, поэтому их получают синтетическими методами.

Циклогексан получают главным образом гидрированием бензола на никелевом катализаторе при 140-200 °С и давлении 1-5 МПа:

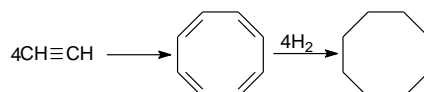


При синтезе мономеров для производства полиамидных волокон используют циклоалканы с числом углеродных атомов больше шести (циклогептан, циклооктан, циклододекан).

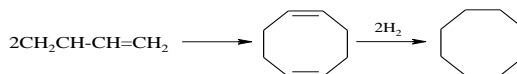
Циклогептан можно синтезировать из циклопентадиена и ацетилена пиролизом первичного аддукта и последующим гидрированием циклогептадиена:



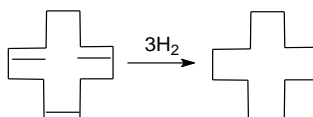
Циклооктан можно получить циклополимеризацией ацетилена по Реппе:



Значительно выгоднее для этой цели использовать 1,3-бутадиен:



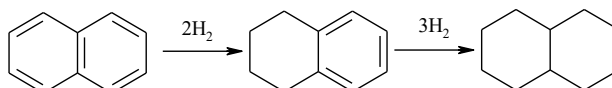
Циклододекан получается при гидрировании циклического тримера бутадиена:



### 1,5,9-циклододекатриен

Гидрирование циклоалкенов на никелевом катализаторе (носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) протекает при 100 °С с количественным выходом.

Тетралин и декалин получают гидрированием нафталина с никелевым катализатором, соответственно, в паровой и жидкой фазах.



Все нефти наряду с углеводородами содержат значительное количество соединений, включающих такие гетероатомы, как сера, кислород и азот. Содержание этих элементов зависит от возраста и происхождения нефти.

Распределение гетероатомов по фракциям нефти неравномерно. Обычно большая их часть сосредоточена в тяжёлых фракциях и, особенно, в смолисто-асфальтеновом остатке.

~~В зависимости от вида нефти фракции, перегоняющиеся выше 400-450 °С, могут~~

~~полностью состоять из гетероатомных соединений. Содержание смолисто-асфальтеновых соединений выше в молодых нефтях, и поэтому они обычно содержат больше гетероатомных соединений. Между содержанием гетероатомных соединений и плотностью нефтей наблюдается вполне закономерная симбатная зависимость: лёгкие нефти бедны гетероатомными соединениями, и, наоборот, ими богаты тяжёлые нефти.~~

#### ~~Кислородные и азотистые соединения нефти~~

~~Содержание в нефти кислорода может быть от 0,1 до 3,5 %. Большая часть этого~~ кислорода входит в состав смолисто-асфальтеновых соединений нефти и только 10 % его приходится на долю кислородсодержащих соединений. Эти компоненты нефти представлены кислотами, фенолами, кетонами, эфирами и лактонами, реже ангидридами и фурановыми соединениями.

Содержание кислорода в нефтяных фракциях возрастает с повышением их температуры кипения, причём до 90-95 % кислорода приходится на смолы и асфальтены.

Количество кислородсодержащих соединений нефти тесно связано с её геологическим возрастом и характером вмещающих пород. Так, по обобщенным данным, полученным при анализе различных нефтей, установлено, что среднее содержание кислорода (в %) возрастает от 0,23 в палеозойских отложениях до 0,40 в кайнозойских для терригенных (песчаных) пород коллекторов.

Содержание кислорода в нефтях, связанных с карбонатными породами, убывает с увеличением возраста нефти, но оно всегда выше, чем в терригенных породах (0,31 % в палеозойских отложениях).

Наиболее распространенными кислородсодержащими соединениями нефти являются кислоты и фенолы, которые обладают кислыми свойствами и могут быть выделены из нефти или её фракций щелочью. Их суммарное количество обычно оценивают кислотным числом — количеством мг КОН, пошедшего на титрование 1 г нефтепродукта.

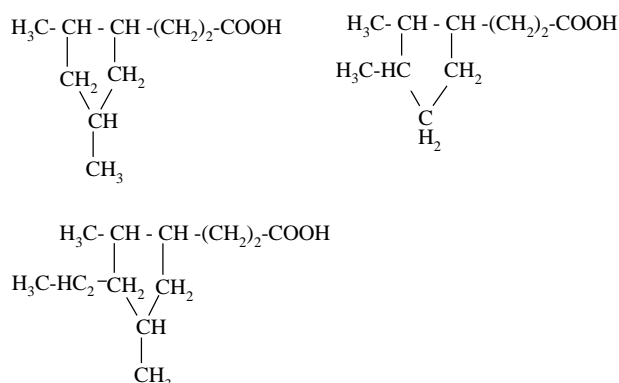
Содержание веществ с кислыми свойствами также, как и всех кислородсодержащих соединений, убывает с возрастом и глубиной нефтяных залежей.

Нафтеновые и высшие кислоты найдены во всех нефтях, но в незначительных количествах (от сотых долей до 3 %). Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково. В бензиновых и лигроиновых фракциях их, как правило, нет. В керосиновых дистиллятах они уже присутствуют, но в меньших количествах, чем в масляных фракциях, где их содержание доходит до 2-3 %.

Основная часть кислых соединений нефтей имеет характер карбоновых кислот, общей формулы  $C_nH_mCOOH$ . Впервые кислые соединения были обнаружены Эйхлером в бакинском керосине в 1861г. Работами Зелинского было установлено, что кислоты с

числом углеродных атомов в молекуле от 8 до 11 содержат циклопентановое кольцо.

Исследования показали, что карбоксильная группа не связана непосредственно с пятичленным кольцом, а отделена от него одной или несколькими метиленовыми группами и, следовательно, входит в одну из боковых цепей. Браун и Нафтали из румынской и западноукраинской нефтей выделили кислоты  $C_8-C_{11}$ , например, следующего строения:



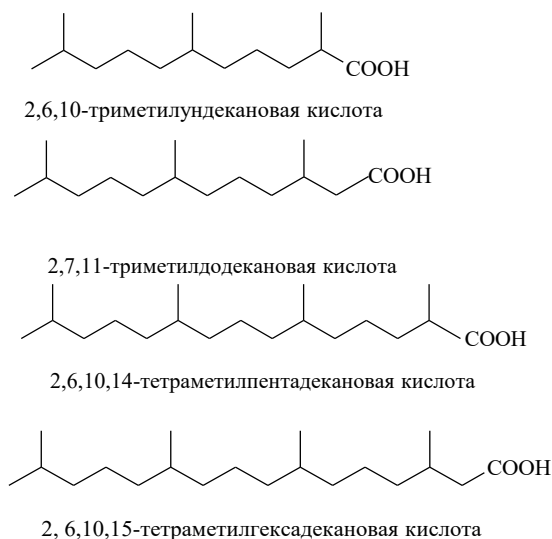
Выделены кислоты как с пятичленным, так и шестичленным нафтеновым кольцом. Поскольку эти кислоты оказались производными моноциклических нафтен с общей формулой  $C_nH_{2n-1}COOH$ , то они получили название нафтеновых кислот.

Из ряда нефтей были выделены би- и трициклические кислоты с числом углеродных атомов в молекуле  $C_{13}-C_{18}$ .

Высокомолекулярные кислоты из дистиллатного масла венесуэльской нефти были подробно изучены Кнотнерусом. Он пришёл к выводу, что карбоксильная группа в них соединена с углеводородными радикалами, аналогичными углеводородам, входящим в состав нефтяного масла. Следовательно, они могут иметь полициклическое, циклопарафиновое, ароматическое и гибридное строение. Исходя из этого, в последнее время все чаще кислоты, выделенные из нефти, стали называть не нафтеновыми, а нефтяными.

Наиболее изученный класс кислородсодержащих соединений нефти — нефтяные кислоты. В бензиновых фракциях встречаются только алифатические кислоты, так как простейшие алициклические и ароматические кислоты кипят выше  $200^\circ\text{C}$ . Эти кислоты имеют преимущественно нормальное или слаборазветвленное строение (с одним метильным заместителем в боковой цепи). Алифатические кислоты обнаружены также и в высококипящих фракциях. В настоящее время из нефтей выделены все кислоты нормального строения, содержащие до 25 атомов углерода в цепи. 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 полиметилзамещённых алифатических кислот являются кислоты изопреноидной структуры. В настоящее время выделены с

доказательством их строения 2,6,10-триметилундекановая; 3,7,11-триметилдодекановая; 2,6,10,14-тетраметилпентадекановая (пристановая) и 3,7,11,15-тетраметилгексадекановая (фитановая) кислоты:

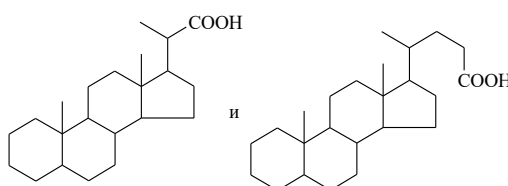


Таким образом, строение алифатических кислот тесно связано со строением алифатических углеводородов тех же фракций и изменяется по аналогичным законам. Алициклические кислоты особенно характерны для нефтей нафтенового основания. Их содержание в различных нефтях колеблется от 0,03 до 3,0 %.

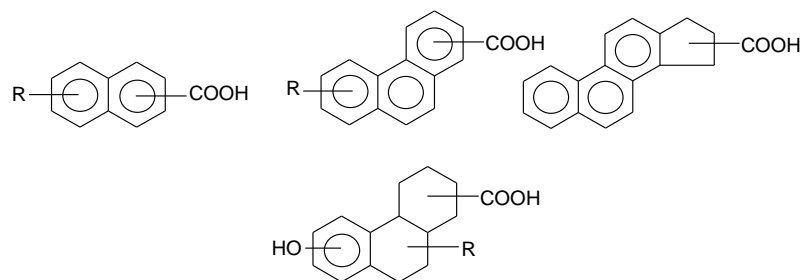
В нефтях обнаружены нафтеновые кислоты, содержащие от 1 до 5 полиметиленовых колец в молекуле.Mono- и бициклонафтеновые кислоты построены в основном из циклопентановых и циклогексановых колец. Карбоксильная группа может находиться непосредственно у углеродного атома кольца или отделена от него одной или несколькими метиленовыми группами. Полиметиленовое кольцо может иметь от одного до трёх метильных заместителей, причём довольно часто при одном углеродном атоме кольца может быть два метильных заместителя (гем-замещение).

Считается, что в полициклонафтеновых кислотах все циклы сконденсированы в единую систему, причём циклы в основном шестичленные. Сведения о кислотах с неконденсированными полиметиленовыми кольцами отсутствуют. Трициклические нафтеновые кислоты по содержанию в нефти уступают моно- и бициклическим и составляют на нефть не менее 0,05 %. Тетрациклических нафтеновых кислот меньше — 0,033 %, для них характерно стероидная структура. Идентифицированы несколько кислот

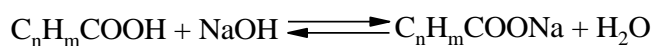
типа:



Помимо алифатических и нафтеновых кислот нефти содержат разнообразные ароматические кислоты и кислоты смешанной нафтеноароматической структуры, которые имеют следующее строение молекул:



По физическим свойствам нефтяные кислоты представляют собой либо жидкости, либо кристаллические вещества, напоминающие по запаху жирные кислоты. Плотность их близка к единице. По химическим свойствам они вполне сходны с жирными карбоновыми кислотами. Так, со щелочами образуются соли:



Эта реакция позволяет выделять кислоты из нефтяных фракций. Соли щелочных металлов этих кислот, хорошо растворимые в воде, полностью переходят в водно-щёлочной слой. При подкислении этого раствора слабой серной кислотой нефтяные кислоты регенерируются, всплывают и, таким образом, могут быть отделены, однако при этом в большом количестве захватываются и нейтральные масла (от 10 до 60 %). Для выделения нефтяных кислот в чистом виде применяются различные методы очистки.

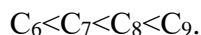
Нефтяные кислоты образуют соли не только с едкими щелочами, но и с окислами металлов. В присутствии воды и при повышенных температурах они непосредственно реагируют со многими металлами, также образуя соли, и корродируют металлическую аппаратуру. При этом легче всего они разрушают свинец, цинк, медь, в меньшей степени — железо, менее же всего — алюминий. Ясно, что по этой причине все нефтяные кислоты (жирные, нафтеновые и высшие) являются вредными примесями и подлежат удалению из нефтепродуктов в процессе их очистки. Со спиртами нафтеновые кислоты дают эфиры. Получены также и другие характерные для карбоновых кислот производные — амиды, хлорангидриды и галоидзамещённые. С серной кислотой эти кислоты не реагируют, а растворяются в ней.

Щёлочные соли нефтяных кислот обладают хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щёлочной очистки, так называемый мылонафт, используется при изготовлении моющих средств для текстильного производства. Технические нафтеновые кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и солярово-веретённых дистиллятов, имеют разнообразное техническое применение: для пропитки шпал, регенерации каучука и т. п.

**Нефтяные фенолы.** Нефтяные фенолы несмотря на значительное содержание их в



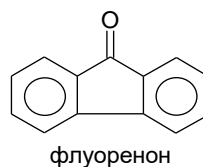
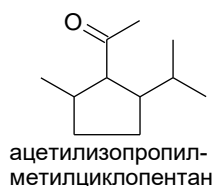
нефти изучены недостаточно. Наиболее известны низшие фенолы (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>). Например, в западно-сибирских нефтях наблюдается следующая закономерность в распределении фенолов, крезолов и ксиленолов: концентрация фенолов возрастает в ряду



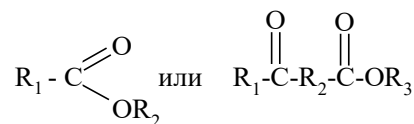
Среди крезолов преобладают орто-изомер, а у ксиленолов 2,4- и 2,5-диметилфенолы.

В высококипящих фракциях нефтей присутствуют фенолы, содержащие в молекуле до 6 конденсированных колец, однако их строение пока не расшифровано. Предполагают, что полициклические фенолы содержат насыщенные циклы с алкильными заместителями. С увеличением числа ароматических колец в молекуле фенолов уменьшается количество алкильных заместителей.

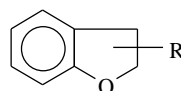
**Нейтральные соединения.** Эти соединения изучены очень мало и имеющиеся о них сведения не носят систематического характера. Одним из представительных классов этих соединений являются кетоны. Из бензиновой фракции калифорнийской нефти выделено 6 индивидуальных кетонов: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны. В некоторых нефтях кетоны составляют основную часть алифатических нейтральных кислородсодержащих соединений. В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа ацетилизопропилметилциклопентана и флуоренона:



К нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти относятся также сложные и простые эфиры. Большинство сложных эфиров содержится в высококипящих фракциях или нефтяных остатках. Многие из них являются ароматическими соединениями, иногда представленными внутренними эфирами — лактонами. Имеются сведения, что в калифорнийской нефти найдены эфиры насыщенной структуры типа:



Простые эфиры, по мнению многих исследователей, носят циклический характер, типа фурановой структуры. Например, в калифорнийской нефти обнаружены алкилдигидробензофураны (кумароны):



В западно-сибирской нефти найдены ди- и трибензофураны, а также их

динафтенпроизводные.

Промышленное значение из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты, а более точно их соли — нафтенаты. Еще в начале XX века при очистке щёлочью керосиновых и дизельных фракций нефти их стали получать как многотоннажный продукт. Большинство солей нафтенных кислот не кристаллизуется, они имеют мазеобразную консистенцию и коллоидную структуру.

Нефтяные кислоты выделяют из керосино-газойлевых и легких масляных фракций щёлочной обработкой, товарные кислоты выпускаются промышленностью в виде асидола, асидол-мылонафта, мылонафта и дистиллированных нефтяных кислот. В наибольших количествах нефтяные кислоты, выделяемые из средних фракций нефти, используются в мыловарении; нафтенаты кобальта, марганца, цинка, железа, свинца применяются в лакокрасочной промышленности в качестве термостойких сиккативов.

Широкое использование нашли в сельском хозяйстве (растениеводстве, животноводстве, садоводстве) натриевые соли нефтяных кислот в качестве физиологически активных препаратов — нефтяных ростовых веществ. Применение 50-300 г препарата для обработки 1 га повышает урожайность зерновых, бобовых культур, овощей, хлопчатника на 10-50 %. НРВ представляет собой 40 % раствор натриевых солей нефтяных кислот с кислотным числом 200-300 мг КОН/г. В НРВ кроме производных нефтяных кислот содержатся примеси серосодержащих, фенольных соединений, смол, асфальтенов, образующих прочную эмульсию. Однако исследования показали, что очистка продукта от примесей снижает его физиологическую активность. По-видимому, примеси также обладают стимулирующими рост свойствами.

Нефтяные кислоты являются экстрагентами металлов: цезия, бериллия, ниобия, рубидия, молибдена, марганца, лантана, празеодима, неодима, гадолиния, диспрозия; мононефтяные кислоты — экстрагентами золота, теллура, селена, палладия, серебра, висмута, кобальта, никеля.

Нафтенаты натрия и калия являются инсектицидами, меди — фунгицидами, марганца, кальция, бария, цинка, хрома, железа, никеля — присадками к топливам, маслам и смазкам.

Перспективным направлением в использовании нефтяных кислот является более полная реализация присущих им химических свойств, в частности с целью производства ПАВ различного назначения.

Взаимодействием натриевых мыл нефтяных кислот с дихлорэтаном получают сложные эфиры — пластификаторы каучуков, резин, заменители дибутилфталата и дибутилсебагината. Сложные эфиры нефтяных кислот и жирных спиртов могут применяться как базовые синтетические смазочные масла. Они отличаются высокой термической стабильностью, высокими эксплуатационными свойствами и относительно низкой

стоимостью. Большой практический интерес представляют азотсодержащие производные нефтяных кислот. Соли нефтяных кислот с аммиаком и аминами, амиды, нитрилы, имидазолины, четвертичные аммониевые соли обладают поверхностно-активными свойствами, являются деэмульгаторами, диспергаторами, моющими добавками, многоцелевыми присадками к топливам и маслам.

## Лекция 8. Гетероатомные соединения нефти

### Сернистые соединения нефти

Сера является наиболее распространённым из гетероатомов в нефтях и нефтепродуктах. Содержание её в нефти колеблется от сотых долей процента (бакинские, туркменские, сахалинские нефти) до 5-6 % (нефти Урало-Поволжья и Сибири), реже до 14 % (месторождение Пойнт, США).

Наиболее богаты серосодержащими соединениями нефти, приуроченные к карбонатным породам. Нефти песчаных отложений содержат в 2-3 раза меньше серосодержащих соединений, причём максимум их содержания наблюдается у нефтей, залегающих на глубине 1500-2000 м, то есть в зоне главного нефтеобразования.

В нефтях сера содержится в виде растворённой элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в виде сложных соединений, содержащих одновременно атомы серы, кислорода и азота.

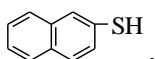
Элементарная сера содержится в растворённом состоянии (0,0001-0,1 %) исключительно в нефтях, связанных с известковыми породами.

Сероводород встречается в нефтях, приуроченных к древним отложениям. Сера и сероводород не являются непосредственно сернистыми соединениями нефти. Они могут получаться и за счёт распада нестабильных сернистых соединений.

Сера и сероводород обладают сильной коррозионной активностью, особенно к цветным металлам, в частности, по отношению к меди и её сплавам.

**Меркаптаны (тиолы).** В нефтях содержатся следующие типы меркаптанов: тиолы

RSH, тиофенолы ArSH, циклоалкилтиолы  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{(CH}_2\text{)}_n \end{matrix}$  CHSH, ареноалкилтиолы R-ArSH, тионафтолы

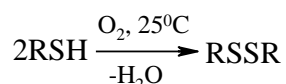


Меркаптаны содержатся во всех нефтях в количестве 2-10 % от общего содержания сернистых соединений. Они сосредоточены в основном в лёгких фракциях нефти, где их содержание может составлять от 40 до 75 % всех сернистых соединений. С повышением температуры кипения фракции их содержание резко падает и во фракциях выше 300 °С они практически отсутствуют. Выделено более 50 различных меркаптанов с числом углеродных атомов в молекуле от 1 до 8.

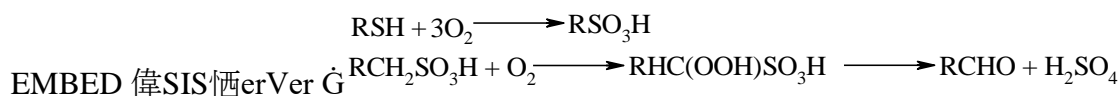
Метилмеркаптан (метилтиол) — газ с температурой кипения 5,9 °С. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи — жидкости, не растворимые в воде. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом, который обнаруживается в ничтожных концентрациях ( $0,6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6} \%$ ).

Это их свойство используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта.

Меркаптаны — очень реакционноспособные соединения, они могут подвергаться превращениям, которые необходимо учитывать при применении нефтепродуктов. В мягких условиях меркаптаны окисляются с образованием дисульфидов.



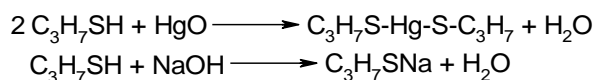
В жестких условиях при повышенных температурах в присутствии атомарного кислорода и окислителей (KMnO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) меркаптаны окисляются до сульфокислот и даже до серной кислоты.



В среде нефтепродуктов меркаптаны взаимодействуют с гидроксидными соединениями, образуя их, и тем самым тормозят процесс окисления углеводородов.

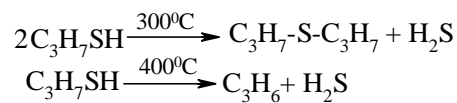
01

На этом свойстве меркаптанов основано их применение в качестве реагентов в аналитической химии. Меркаптаны обладают слабыми восстановительными свойствами, поэтому могут реагировать с оксидами тяжелых металлов и галогенидами щелочных металлов с образованием солей — дисульфидов:



На этом свойстве основано выделение меркаптанов из их растворов. "Однако с увеличением молекулярной массы меркаптанов склонность меркаптанов к гидролизу и окислению меркаптанов становится все более значительной. Для демеркаптации бензинов применяется обработка их раствором с добавкой сульфида натрия.

Из бензольных меркаптанов (выделяются также обработкой 25 % раствором этиленамина, из дисульфидов нефти — двукратной экстракцией водно-спиртовым раствором щелочных меркаптанов термически неустойчивы, особенно высокомолекулярные гомологи, которые могут разлагаться при температуре ниже 100 °C. Низшие меркаптаны при нагревании до 302 °C разлагаются с образованием сульфида и сероводорода, а при более высоких температурах образуются алканы и сероводород:



Меркаптаны являются очень вредной примесью к нефтепродуктам, так как вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию крекинг-бензинах и придают нефтепродуктам отвратительный запах. Удержание меркаптановой примеси ограничивается в реактивных топках до 0,001-0,005 %, а в дизельных — до 0,1 %.

**Сульфиды и дисульфиды.** Сульфиды (тиоэферы) — широко распространены в природных дисульфидных фракциях нефти, где они могут сосуществовать с сернистыми соединениями. Их содержание в бензине, керосине, дизельном топливе составляет 50-80 % от всех сернистых соединений.

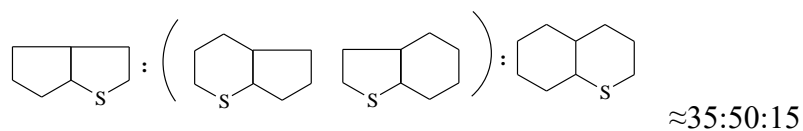
Нефтяные сульфиды подразделяются на две группы: соединенные, родственные ароматическим в открытой цепи (диалкилсульфиды — тиолаки) и алифатические сульфиды, в которых атом серы входит в полимерное кольцо. Диалкилсульфиды чаще всего встречаются в нефтях метанового основания, а тиолаки — в нефтях наftenового и наftenово-ароматического типа.



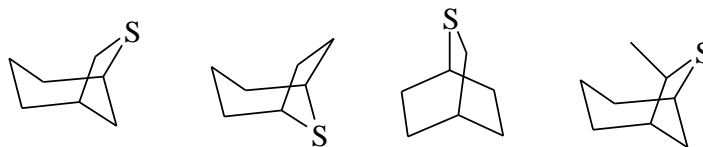
Диалкилсульфиды (R<sub>1</sub>-S-R<sub>2</sub>) обнаружены в керосиновых фракциях нефти, где

могут сосуществовать в основном с сероуглеродом. С повышением температуры кипения фракции их количество уменьшается и выше 301°С они практически отсутствуют. (Установлено, что углеводородные фракции, содержащие более двух атомов в цепи связаны с серой в основном сернистыми соединениями чаще по вторичному атому углерода, чем по первичному. Поэтому в тиаалканах преобладают изомеры с заместителями в α-положении к атому серы. Выделено более 50 тиаалканов, в том числе все возможные изомеры C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Сведений об алкилциклоалкилсульфидах и алкиларилсульфидах пока немного, некоторые из них идентифицированы из американских нефтей.

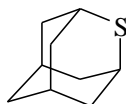
Тиацикланы во многих нефтях составляют главную часть сульфидов средних фракций. Цикл, содержащий атом серы, может входить в состав конденсированной циклической углеводородной системы, включающей до 7 колец. Серосодержащие циклы на 60-70 % состоят из тиациклопентанов и на 30-40 % из тиациклогексанов. Насыщенные углеводородные циклы, конденсированные с серосодержащим кольцом, могут быть пяти- или шестичленными. Например, в американских нефтях обнаружено следующее соотношение бициклических структур:



В би- и полициклических соединениях, содержащих кольцо с атомом серы, последний всегда находится в α-положении к соседнему кольцу. Кроме конденсированных структур, включающих атом серы, в нефтях обнаружены полициклические сернистые соединения мостикового строения, например, тиабицикланы типа:

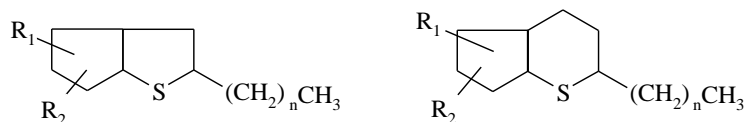


и тиаадамантана

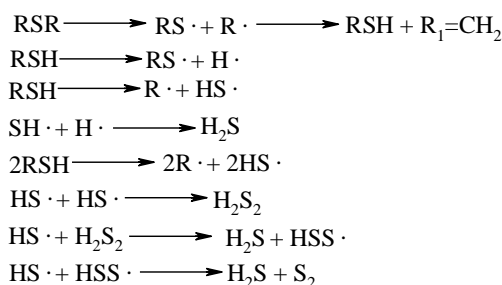


Однако наиболее распространенные бициклические соединения представляют собой

алкилзамещённые структуры типа:

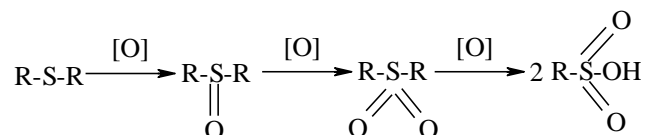


Сульфиды термически устойчивы при низких температурах. При повышенной температуре они образуют свободные радикалы, которые, присоединяя протон углеводородов, превращаются в меркаптаны, алкены, сероводород и элементарную серу по схеме:

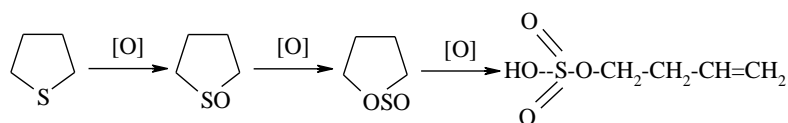


По химическим свойствам сульфиды нейтральные вещества, не реагирующие со щёлочами.

В присутствии кислорода при 150 °С в течение 0,5-10 ч алифатические сульфиды подвергаются окислению с образованием продуктов глубокого окисления. На I стадии процесса протекают реакции:



Среди продуктов окисления бутилвтороктилсульфида обнаруживаются сульфоксиды, сульфоны, сульфокислоты, непредельные соединения, альдегиды и кетоны. Тиофан (тетрагидротиофен) окисляется с разрывом кольца по связи C-S:



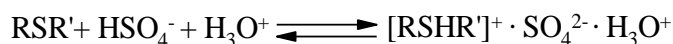
При окислении дибензилсульфида бензольное кольцо не затрагивается, происходит накопление высокомолекулярных продуктов, частично выпадающих в осадок. По этой причине предложено ограничивать предельное содержание сернистых соединений в топливах следующими значениями (в % на серу):

Меркаптаны	0,002-0,005
Тиофены	0,10-0,20
Сульфиды	
ароматические	0,05
алифатические	0,08-0,10

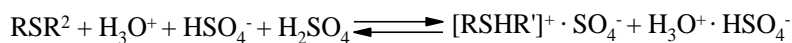




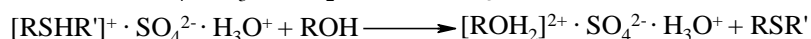
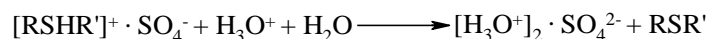
сульфоксониевые соединения без их сульфирования:



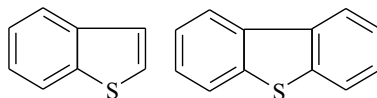
В более концентрированной серной кислоте, например 91 %, реакция протекает по схеме:



Оксониевые соединения легко разрушаются с выделением исходных сульфидов при добавлении 0,3-0,9 объёмов воды или спиртов на 1 объём оксониевых соединений:



**Тиофен и его производные.** По свойствам они сходны с сульфидами. Тиофен и его производные содержатся, главным образом, в средне- и высококипящих фракциях нефти, в которых они составляют 45-84 % всех серосодержащих соединений. В настоящее время идентифицированы, главным образом, различные алкилтиофены, представляющие собой 2-, 3-метил-, 2-, 3-этил- и реже 2н- и 2-изопропилтиофены. Из дизамещённых встречаются 2,3-, 2,4-, 2,5- и 3,4-диметилтиофены. Три- и тетразамещённые тиофены представлены различными метил-, этилпроизводными. Значительно реже встречаются циклоалкилтиофены. Как правило, они содержат одно, редко два конденсированных с тиофеном полиметиленовых цикла. Гораздо более распространены арилтиофены:



бензотиофен      дибензотиофен

Тetra- и пентациклические системы, включающие тиофеновое кольцо, характерны для тяжёлых и остаточных фракций нефти. Эти системы помимо ароматических содержат нафтеновые кольца и алкильные заместители.

При изучении химических превращений тиофенов следует учитывать, что во многих случаях гетероатом серы и группа  $-\text{CH}=\text{CH}-$  бензольного кольца идентичны по химическому поведению. Гетероатом дополняет  $\pi$ -электронную систему до «ароматического» секстета, а также определяет направленность замещения в тиофеновом кольце:  $\alpha$ -положения на несколько порядков активнее  $\beta$ -положений. Наиболее важны для тиофенов реакции электрофильного замещения и металлирования, дающие начало процессам получения многочисленных важных продуктов: алифатических кислот, гидроксикислот, высших спиртов, кетонов, ацеталей, аминов, лактамов.

Природные тиофены в составе нефтяных фракций относятся к наиболее химически стабильным неуглеводородным соединениям. В стандартных реактивных топливах ТС-1,

РТ содержится 0,01-0,08 % тиофеновых соединений, которые не ухудшают термическую стабильность топлив.

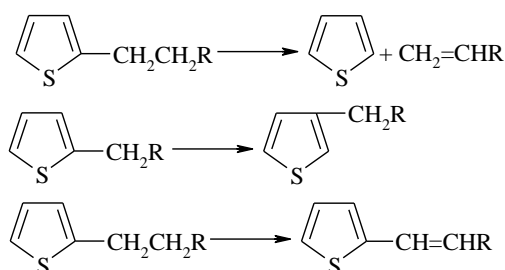
На алюмосиликатном катализаторе крекинг бензотиофенов идет при 450-475 °С, 2-децилтиофена — при 400 °С, 3-циклопентилбензотиофена — при 350 °С. Введение в тиофеновое кольцо заместителей снижает термическую стабильность тем в большей степени, чем сложнее углеводородный радикал.

Тиофены весьма устойчивы к действию окислителей.

При хранении тиофеноароматического концентрата с температурой кипения 200-280 °С, выделенного из дизельного топлива, в течение 4 месяцев при 15-20 °С на рассеянном свете в стеклянной емкости, а также при нагревании его до 150 °С в контакте с медью практически не происходило окисления тиофенов. Инфракрасный спектр продуктов окисления показал образование лишь незначительного количества карбонильных соединений (тиенилкетонов).

Окисление бензотиофена и 3-метилбензотиофенов до сульфонов протекает с избытком пероксида водорода в уксусной кислоте при 40 °С.

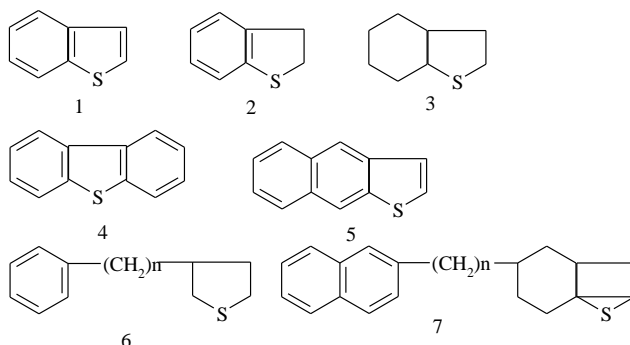
При использовании алкилтиофенов, как химического сырья, возможно, их каталитическое дезалкилирование, изомеризация и дегидрирование по схемам:



### Высокомолекулярные сернистые соединения

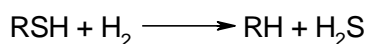
Высокомолекулярные сернистые соединения, попадающие при разгонке в керосиновые и масляные фракции, имеют в основном полициклическое строение. Характерно, что сернистые соединения выделяются при хроматографическом разделении вместе с ароматическими фракциями, что свидетельствует о близости их строения. Особенно много сернистых соединений (до 60 %) выделяется с фракцией бициклических ароматических углеводородов. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных сернистых соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Поэтому, так же как и в случае гибридных углеводородов, о строении этих соединений судят по результатам исследования узких фракций разнообразными химическими и физическими методами. Многие исследователи считают, что в составе большинства молекул высших сернистых соединений имеется тиофановое или тиофеновое кольцо, сконденсированное с углеводородными циклами или связанное с ними через углеродный мостик. Таким образом,

наиболее вероятными типами высокомолекулярных сернистых соединений являются такие, в которых основными структурными элементами являются: бензтиофен (1), бензтиофан (2), тионафтен (3), дибензтиофен (4), нафтотиофен (5), неконденсированные системы (6, 7) и им подобные

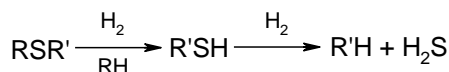


Все серосодержащие соединения нефти, кроме низших меркаптанов химически нейтральны и очень близки по свойствам к аренам нефти. Существующие промышленные методы разделения такие, как сульфирование, экстракция, адсорбционная хроматография, ректификация малоэффективны для промышленного применения. Поэтому для удаления их используют процесс гидрогенизации.

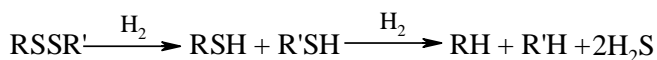
При гидрогенировании происходит в присутствии алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторов на цеолитнобазе. 10-40% (MnO<sub>2</sub> и 2-3% CoO или NiO) при температуре 100-200 °C и давлении 6-8 МПа. При этом меркаптаны превращаются в водород и сероводород:



Сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптана:

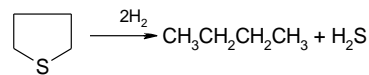


Дисульфиды гидрогенируются до сероводорода и соответствующих углеводородов также через стадию образования меркаптанов:

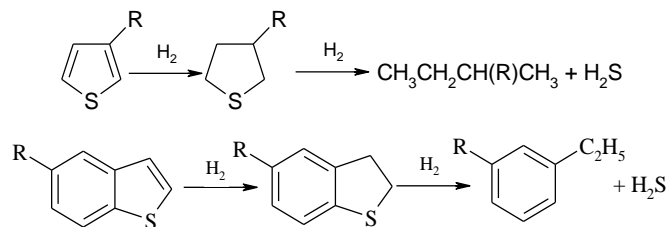


В циклических сульфидах, например, тиофане вначале разрывается кольцо

затем восстанавливается сероводород и образующий соответствующий углеводород:



Тиофен, бенз- и дибензтиофен сначала гидрируются до производных тиофена, которые затем превращаются в алканы и алкилпроизводные аренов\*



Обезвреживающий при этом сероводород перерабатывают в элементарную серу или серную кислоту\* В то же время в последние годы во многих странах мира разрабатываются и интенсивно вводятся многие новейшие промышленные процессы по синтезу сернистых соединений, аналогичные нефтяным, имеющих большую народнохозяйственную ценность. Среди них наиболее перспективное значение имеют меркаптаны. Метилмеркаптан применяется при производстве метионина — аминокислоты в корм скоту и птице. Этилмеркаптан — одошант жопы и в их газовой тиолы C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> — сырье для синтеза агрохимических веществ, применяются для антицианогенеза (некоторых каликаторов в нефтепереработке. Тиолы бутилмеркаптана до октадилмеркаптана используются к производству присадок к смазочным и трансформаторным маслам, к магнезиальному охлаждающим эмульсиям, применяемым при холодной обработке металлов



Учитывая на наличие значительных ресурсов углеводородосодержащих соединений в нефтях, исключительной важной является проблема их эффективного использования при применении на местном хозяйстве.

### Азотистые соединения в нефти

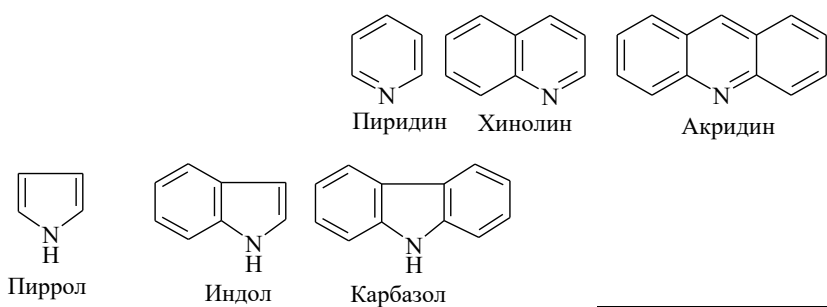
Содержание азота в нефти может достигать до 0,7%, но обычно содержание азота изменяется в пределах 0,1-0,56%. Оно связано с присутствием азотсодержащих соединений, особенно в тяжелых остатках. Азотистые соединения сосредоточены в высококипящих фракциях и, особенно в тяжелых остатках. Азотистые соединения обычно разделяют на две группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.

Азотистые основания могут быть выделены из нефти с помощью сильной кислотой. Их количество составляет в среднем 30-40% от суммы всех азотистых соединений.

Азотистые основания представляют собой гетероциклические соединения, в которых атом азота входит в один (реже в двух) из колец (с одним или несколькими атомами азота). Основными являются гомологи пиррола, пиперазина и реже азоксидина. Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть (иногда до 40%) азотистых соединений нефти. Они представляют собой гомологи пиррола, пиперазина, карбазола

С повышением температуры кипения нефти в них увеличивается содержание (нейтральных) веществ, содержащих основные функциональные группы.

В соответствии с их строением различают: пирролы, пиридин, хинолин, акридин, карбазол, индол.

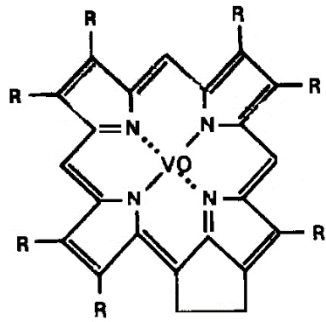


Их присутствие в нефти, предположительно обнаружено в продуктах нефтепереработки (они содержат карбонильные группы) и являются исходными продуктами в растениях при биосинтезе гормонов, витаминов, пчелопрополиса и др.

Известным типом азотсодержащих соединений являются нефтяные порфирины, довольно подробно изучены в настоящее время. Они содержат в молекулах 4 функциональные группы и встречаются в нефти в виде комплексов с металлами V<sup>2+</sup> или Ni. Порфирины являются катализаторами процессов окисления нефти в виде мономерных соединений типа:

они являются различаемыми азотсодержащими заместителями R<sub>1</sub>...R<sub>8</sub>. Это могут быть алкилы, алколы, изопренильные радикалы, карбоксильные группы и др. Они встречаются (порфирины) другого типа в нефти и содержат конденсированные ароматические системы или алициклические





КОЛЬЦО.

Порфирины ?о строени □ " 腺охо 萧к ни хЫпр Өфилh растений

Родственные комплексы гемоглобина: шени, содержащий железный комплекс. Это вещество считается порфирином! релаксационными структурами. Порфирины являются биологическими метаболитами и высокоактивны на органических соединениях нефти.

**Рис.** Структура комплексов порфирина нефти.

Порфирины содержатся во всех нефтях, причем преимущественно в виде свободных и в виде комплексов. Количество их довольно значительно – от 0,3 до 3 мг/т. Поширинковые комплексы образуют каталитическую активность. Можно предположить, что они являются катализатором процессов деструкции при окислении нефти.

Порфирины выделяются из нефти экстракцией растворителями такими как бензол, толуол, хлороформ, метилформамид и др.

Извлечение порфиринов из нефти имеет большое значение как было отмечено ранее с целью определения порфиринов в качестве катализаторов процессов, создания и логически-активных препаратов, в пользу гидротрещиноватых устройств.

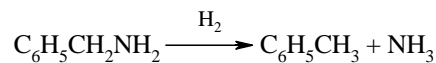
Известны источники происхождения и используются для дезактивации средств, ингибиторы коррозии, а также растворители – долевки в газосном масле и битумах (антиокислительные). Мощные и пептидные соединения достаточно трудны для уайкиши и вызывают образование на эксплуатационных участках нефтепродуктов.

Удаление порфиринов из порфиринов нефти проявляют отрицательные качества – снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

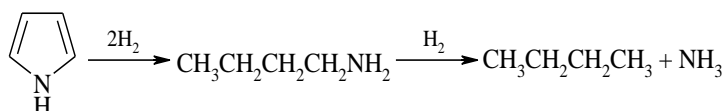
В процессах гидроочистки нефтепродуктов азотистые соединения превращаются в

углеводороды и аммиак.

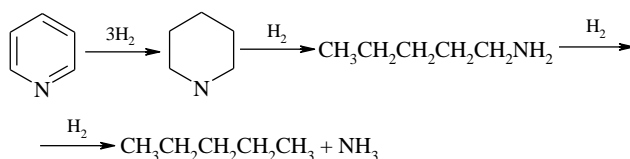
Гидрогенолиз связи C-N протекает труднее, чем связи C-S, поэтому в процессах гидроочистки азот удалить сложнее, чем серу. Легче всего гидрируются амины:



Хуже всего удаляется азот из циклических структур. Пиррол гидрируется до бутана и аммиака:

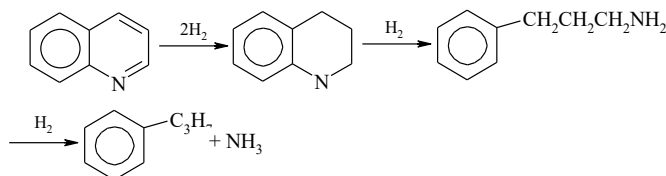


Пиридин превращается в пентан и аммиак по схеме:



Так как сопряжённая электронная система в молекуле пиридина значительно более устойчива, чем в молекуле пиррола, пиридин гидрируется труднее, чем пиррол.

Гидрирование бициклических и полициклических аренов начинается с кольца, содержащего гетероатом:



В присутствии обычных катализаторов гидроочистки достигается практически полное гидрирование азотсодержащих соединений.

### Смолисто-асфальтеновые соединения, микроэлементы нефти

Смолисто-асфальтеновые вещества нефти — это высокомолекулярные гетероатомные соединения, в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, азот и металлы.

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) концентрируются в тяжёлых нефтяных остатках (ТНО) — мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, крекинг-остатках и др. Суммарное содержание САВ в нефтях в зависимости от их типа и плотности колеблется от долей процентов до 45 %, а в ТНО — достигает до 70 % мас. Наиболее богаты САВ молодые нефти нафтено-ароматического и ароматического типа. Таковы нефти Казахстана, Средней Азии, Башкирии, Республики Коми и др. Парафинистые нефти — марковская, доссорская, сураханская, бибиэйбатская и некоторые другие — совсем не содержат асфальтенов, а содержание смол в них составляет менее 4 % мас.

САВ представляют собой сложную многокомпонентную исключительно

полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы, такие как ванадий, никель, железо, молибден и т. д. Выделение индивидуальных САВ из нефтей и ТНО исключительно сложно. Молекулярная структура их до сих пор точно не установлена. Современный уровень знаний и возможности инструментальных физико-химических методов исследований (например, n-d-M-метод, рентгеноструктурная, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, растворимость и т.д.) позволяют лишь дать вероятностное представление о структурной организации, установить количество конденсированных нафтено-ароматических циклов и других характеристик и построить среднестатистические модели гипотетических молекул смол и асфальтенов.

В практике исследования состава и строения нефтяных, угле- и коксохимических остатков широко используется сольвентный способ Ричардсона, основанный на различной растворимости групповых компонентов в органических растворителях (слабых, средних и сильных). По этому признаку различают следующие условные групповые компоненты:

1) растворимые в низкомолекулярных (слабых) растворителях (изооктане, петролейном эфире) — масла и смолы (мальтены). Смолы извлекают из мальтенов адсорбционной хроматографией (на силикагеле или оксиде алюминия);

2) нерастворимые в низкомолекулярных алканах  $C_5-C_8$ , но растворимые в бензоле, толуоле, четырёххлористом углероде — асфальтены;

3) нерастворимые в бензине, толуоле и четырёххлористом углероде, но растворимые в сероуглероде и хинолине — карбены;

4) нерастворимые ни в каких растворителях — карбоиды.

В нефтях и нативных ТНО (т. е. не подвергнутых термодеструктивному воздействию) карбены и карбоиды отсутствуют. Под термином "масла" принято подразумевать высокомолекулярные углеводороды с молекулярной массой 300-500 смешанного (гибридного) строения. Методом хроматографического разделения из масляных фракций выделяют парафино-нафтеносые и ароматические углеводороды, в т. ч. лёгкие (моноциклические), средние (бициклические) и полициклические (три и более циклические). Наиболее важное значение представляют смолы и асфальтены, которые часто называют коксообразующими компонентами, и создают сложные технологические проблемы при переработке ТНО. Смолы — вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от тёмно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. Они представляют собой плоскоконденсированные системы, содержащие пять-шесть колец ароматического, нафтенового и гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур. Асфальтены — аморфные, но

кристаллоподобной структуры твёрдые тела тёмно-бурого или черного цвета с плотностью несколько больше единицы. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300 °С, а при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ и твердого остатка — кокса. Они в отличие от смол образуют пространственные в большей степени конденсированные кристаллоподобные структуры.

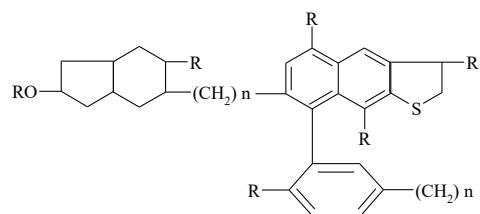
Наиболее существенные отличия смол и асфальтенов проявляются по таким основным показателям, как растворимость в низкомолекулярных алканах, отношение С:Н, молекулярная масса, концентрация парамагнитных центров и степень ароматичности:

Показатель	Смолы	Асфальтены
Растворимость в алканах C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	Растворяются	Нерастворяются
Массовое соотношение С:Н	7-9	9-11
Мольное соотношение Н:С	1,3-1,5	1,0-1,3
Молекулярная масса	400-1800	1800-2500
Концентрация парамагнитных центров	Незначительная	1018-1019
Степень ароматичности числа конденсированных колец	1-4	7-12

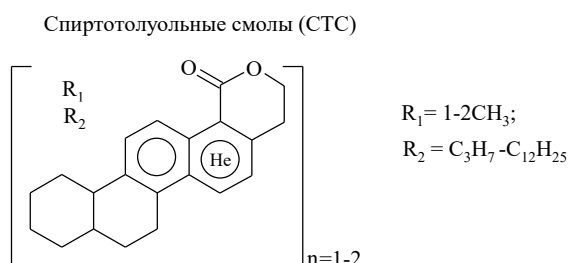
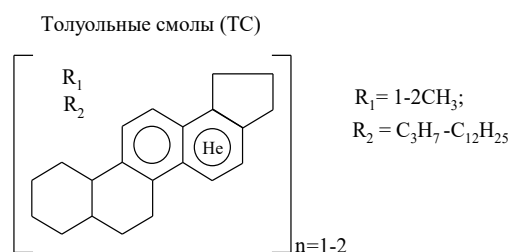
Смолы образуют истинные растворы в маслах и топливных дистиллятах. Отличительной особенностью их является полициклическая конденсированная система из 4-5 колец, 1-3 метильных групп и одного длинного алкильного (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) заместителя. Эти молекулы могут состоять из одного или нескольких фрагментов. Характерным отличием смол является обязательное наличие гетероатомов в молекуле. Содержание серы в смолах, выделенных из нефтей различных месторождений, колеблется от сотых долей до 9 %, относительное содержание азота 52-63 %. Так как атомы серы и азота в смолах входят обязательно в циклическую ароматическую структурную единицу типа тиафена, пиррола или пиридина, то часть ароматических циклов будут гетероароматическими. Молекулы смол преимущественно бифрагментарны, причём каждый фрагмент содержит два конденсированных ароматических (гетероароматических) кольца. В смолисто-асфальтеновых веществах кислород (1-5 %) входит в состав функциональных групп: карбоксильной, фенольной, спиртовой, сложнэфирной и карбонильной.

При фракционировании смол наиболее богатые кислородом фракции извлекаются спиртово-толуольной смесью, поэтому они называются спиртово-толуольными смолами.

На основании детального исследования состава и свойств нейтральных смол Сергиенко предложена следующая модельная структурная формула:

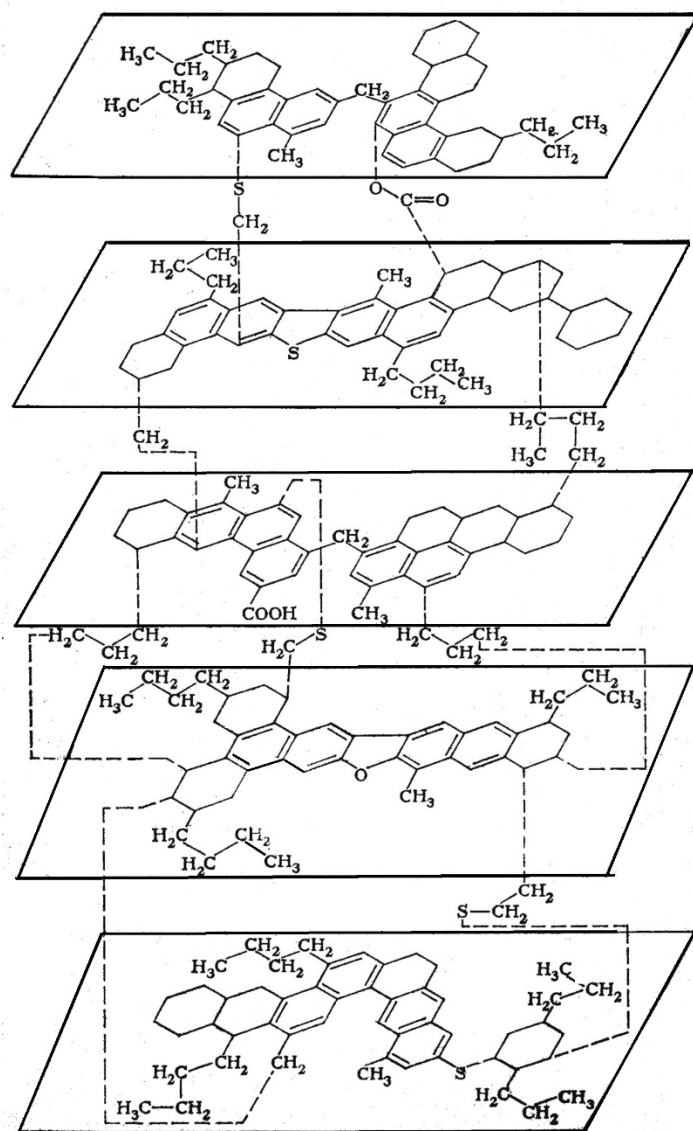


Рассчитанные методом интегрального структурного анализа наиболее вероятные среднестатистические структурные формулы толуольных и спиртово-толуольных смол представлены ниже:



Асфальтены в тяжёлых нефтяных остатках находятся в коллоидном состоянии. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены могут образовывать ассоциаты – надмолекулярные структуры. По своему химическому строению асфальтены — это полициклические, сильно конденсированные, в значительной мере ароматические системы, связанные с пяти- и шестичленными гетероциклами. Они резко отличаются от остальных компонентов тем, что их фрагменты имеют три ароматических кольца, а молекулы состоят из 4-5 фрагментов.

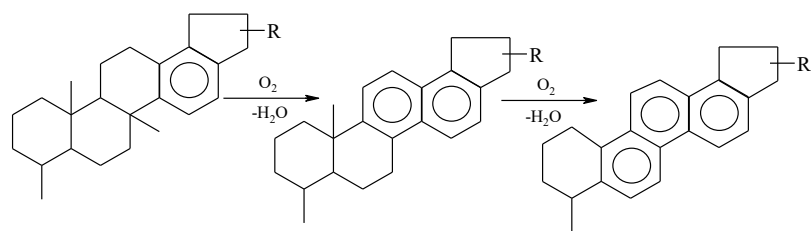
Благодаря трём конденсированным ароматическим кольцам структурные фрагменты асфальтенов имеют практически плоское пространственное строение. По-видимому, за счёт  $\pi$ -электронных облаков и полярных групп фрагменты (молекулы) асфальтенов собираются в пачки параллельно расположенных плоскостей. Рентгеноструктурным анализом были обнаружены образования, состоящие из 4-5 параллельных слоёв, не упорядоченных относительно оси, перпендикулярной к этим плоскостям (рис.).



**Рис.** Гипотетические модели асфальтеновых молекул по Залке.

Диаметр слоёв ( $L_a$ ) и толщина пачки ( $L_c$ ) соизмеримы — порядка 1,2-1,8 нм при расстоянии между слоями ( $L_d$ ) 0,35-0,37 нм. Такая псевдосферическая частица представляет собой зародыш твёрдой фазы коллоидных размеров. Благодаря их сольватации молекулами смол и ароматических масел, асфальтены в нефти и ее тяжёлых остатках образуют устойчивые дисперсные системы. При разбавлении этих дисперсных систем н-алканами устойчивость системы уменьшается и асфальтены выпадают в виде твёрдой фазы.

Находясь в гудронах или битумах, асфальтены химически мало активны и термически устойчивы. Асфальтены легко образуются при окислении гудронов кислородом воздуха при 180-280 °С. В этих условиях преобладающей реакцией является окислительное дегидрирование масел и смол. Окислительному дегидрированию подвергается насыщенное кольцо, конденсированное с ароматическим, и циклическая система увеличивается на одно ароматическое кольцо:



Если число ароматических циклов достигает трёх, то фрагменты собираются в пачки, образуя частицы асфальтенов. Сольватная оболочка из масел и смол защищает их от дальнейшего окисления и асфальтены накапливаются как конечный продукт окисления. Увеличение содержания асфальтенов в окисляемом гудроне повышает его вязкость и он постепенно переходит в битум, имеющий сначала золь, а затем гель структуры.

Кроме рассмотренного типа асфальтенов во фракции, выделенной из нефти или её остатков n-алканами, могут встречаться другие вещества с относительно низкой молекулярной массой. Эти вещества не имеют в структурном фрагменте трёх ароматических колец, но характеризуются повышенным содержанием гетероатомов и полярных групп, например, асфальтогеновые кислоты. Они не имеют слоисто-блочной структуры, но, видимо, способствуют её стабилизации.

Соотношение смол к асфальтенам в нефтях и тяжёлых нефтяных остатках прямой перегонки колеблется в пределах — (7-9):1, (1-7):1 — в битумах.

В тяжёлых остатках термодеструктивных процессов появляются карбены и карбоиды. Карбены — линейные полимеры асфальтеновых молекул с молекулярной массой 100-185 тыс., растворимые лишь в сероуглероде и хинолине. Карбоиды являются сшитым трёхмерным полимером (кристаллитом), вследствие чего они не растворимы ни в одном из известных органических растворителей.

Все смолистые вещества и особенно асфальтены, карбены и карбоиды отрицательно влияют на качество смазочных масел. Они ухудшают цвет масла, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность. Поэтому при очистке масляных дистиллятов одна из основных задач — удаление смолисто-асфальтеновых веществ.

Выделенные из нефти асфальтены обладают сравнительно высокой реакционной способностью, за которую ответственны пери-конденсированные сильнозамещённые циклоалкановые и ареновые кольца. Реакции с их участием проходят в мягких условиях (20-40 °С) за короткие промежутки времени (0,5-1 ч) с низкими значениями энергий активации. Они легко окисляются, галогенируются, хлорметируются, вступают в реакцию с хлоридом фосфора (III), конденсируются с формальдегидом, гидрируются до



смола и масел. На основании указанных реакций из асфальтенов получают катионит с СОЕ до 5 м-экв/г, обладающий высокой радиационной стойкостью, анионоактивные смолы — сомомеры для эпоксидных смол, различные адсорбенты.

Асфальтены проявляют значительный парамагнетизм, который характеризуется двумя типами сигналов ЭПР. Первый тип поглощения, обнаруживающий сверхтонкую структуру из восьми линий, обусловлен комплексами, содержащими валентные ионы ванадия. Второй тип, состоящий из одной линии, обусловлен наличием взаимодействующих сопряженных структур в составе ароматических полициклов.

Ванадий (а иногда и никель) входит в состав тяжелых нефтяных остатков как в виде порфиринов, так и в виде других соединений. Именно эти два металла — никель и ванадий, входящие в состав смол и асфальтенов, являются наиболее сильными ядами катализаторов при конверсии тяжелых нефтяных остатков в моторные топлива. Механизм отравления катализаторов довольно сложен, но совершенно очевидна одна из причин снижения их активности: ванадий и никель, отлагаясь на поверхности катализатора, способствуют закупорке пор и снижают величину их активной поверхности. Азот, входящий в состав смол и асфальтенов, также отрицательно влияет на катализатор. Поэтому при переработке тяжелых нефтяных остатков иногда предполагается использование двухступенчатых схем, в одной из которых функционируют специальные катализаторы, способствующие удалению азота.

Наличие некоторых функциональных групп в молекулах асфальтенов обуславливает их крайне высокую реакционную способность. Высокая реакционная способность в наиболее важном процессе сшивки обусловлена их значительной молекулярной массой.

Реагенты в основном взаимодействуют с периферийной частью молекул асфальтенов и смол и не затрагивают центральную часть молекул, состоящих из поликонденсированных преимущественно ароматических колец.

При действии на асфальтены перманганата калия, галоидов и других реагентов в молекулах возрастает содержание полярных функциональных групп.

Под действием ионизирующей радиации можно осуществить реакцию алкилирования асфальтенов парафиновыми углеводородами.

Наличие в молекулах асфальтенов различных функциональных групп, содержащих гетероатомы, лабильных высокорекреакционных атомов водорода, связанных с обширными участками сопряженных систем, обуславливает их крайне высокую реакционность вообще и склонность к реакциям конденсации или сшивки. Этому способствует также высокая молекулярная масса молекул асфальтенов и смол, изменяющаяся в пределах 400-12 000.

Поэтому молекулы асфальтенов и смол весьма легко вступают в такие реакции, как

окисление, нитрование, сульфирование, хлорирование, дегидрирование, дегидрополиконденсация.

Детально изучены реакции на мономолекулярном уровне, когда в реакции модификации участвует молекула асфальтена и молекула соответствующего низкомолекулярного агента, например, кислоты или основания, серы, кислорода.

Изучались реакции взаимодействия асфальтенов с азотной кислотой с последующим сульфометилированием или сульфированием окисленных продуктов. Спектральные исследования продуктов окисления показали, что реакция идёт преимущественно с образованием карбоксильных и фенольных групп. Показана возможность химической модификации асфальтенов на первом этапе через реакцию нитрования с последующим восстановлением нитрогрупп. Путём таких превращений были получены высокомолекулярные соединения, обладающие ионообменными свойствами.

Основными фрагментами взаимодействия здесь являются периферийные заместители в конденсированных ароматических структурах, но частично вовлекаются и нафтоновые кольца в центральной части и изолированные бензольные кольца.

В процессе реакции сульфирования асфальтенов также образуются полифункциональные катионообменные вещества, содержащие сульфо-, сульфокарбоксильные и фенольные группы. Характерно, что глубина протекания реакций сульфирования и образования сульфоновых групп уменьшается при переходе от асфальтенов к смолам. Напротив, глубина протекания реакций окисления изменяется в обратном порядке.

При окислении асфальтенов кислородом воздуха в водном растворе соды получены натриевые соли бензолрастворимых, водонерастворимых и водорастворимых кислот, некоторые из них могут использоваться в качестве поверхностно-активных веществ.

Окисление асфальтенов такими окислителями, как перекись водорода, кислотные и щелочные растворы бихромата калия, при комнатных температурах происходит медленно, с небольшим выходом окисленных продуктов. Реакции окисления сопровождаются уменьшением количества колец в конденсированных ароматических фрагментах (от 12 и более в исходных асфальтенах до 6-7 в окисленных продуктах).

Сейчас уже намечились пути использования асфальтенов в их нативном состоянии. Так, например, немодифицированные асфальтены предлагается вводить в качестве добавок к полимерам, что повышает их термическую и окислительную стабильность. Следует, однако, отметить, что асфальтены в немодифицированном виде очень плохо совмещаются с полимерами и наблюдается их как бы «выпотевание» или миграция на поверхность соответствующих изделий. При модификации путем прививки олигомерных цепочек, сходных по строению с макромолекулами стабилизируемого полимера,

наблюдалось значительное возрастание скорости полимеризации соответствующего мономера. Это открывает новые пути не только стабилизации полимеров, но и регулирования процессов их формирования в ходе синтеза.

В актах инициирования полимеризации, например, распада добавляемых перекисных соединений, могут участвовать порфириновые фрагменты асфальтенов, которые функционируют обычно как окислительно-восстановительные системы и катализируют ряд химических реакций. Последние исследования порфиринсодержащих соединений, входящих в состав нефти, демонстрируют их большие потенциальные возможности при использовании в качестве биологически активных препаратов, а также в качестве фоточувствительных добавок для бессеребряной записи информации.

И тем не менее, в основных процессах нефтепереработки асфальтены играют отрицательную роль. Это связано с наличием в них прежде всего металлов — ванадия и никеля, а также азота. Первые два особенно активны. Даже присутствие их в небольшом количестве создаёт серьёзные технологические затруднения при прямой каталитической переработке тяжёлых нефтяных остатков. Представляющийся на первый взгляд идеальный путь прямой каталитической или гидрокаталитической и безостаточной переработки (нефтяных остатков в моторные топлива и продукты нефтехимии) оказывается очень дорогим. Быстрое отравление и, как следствие, высокий расход катализаторов ведут к необходимости использования высоких давлений водорода. В связи с этим возрастают металлоёмкость процесса, капитальные и энергетические затраты.

Каталитические процессы нефтепереработки, осуществляемые обычно при температурах 300-550 °С, осложняются термоиницированными реакциями асфальтенов. Методом дифференциального термического и термогравиметрического анализа показано, что термические превращения асфальтенов характеризуются рядом последовательных эндотермических стадий. Интенсивная термодеструкция начинается выше 350 °С и сопровождается линейным возрастанием скорости потери веса и выделением маслоподобных продуктов разложения в интервале до 500 °С. Выше 500-550 °С образуется углеродный остаток, практически не содержащий неразложившихся асфальтенов. Масс-спектрометрическим анализом летучих продуктов разложения показано, что основную часть их составляют низкомолекулярные алканы.

В составе нефтяных смолисто-асфальтеновых соединений нефти находятся и битумы, которые являются многотоннажным промышленным продуктом, на который затрачивается 3-6 % всей перерабатываемой нефти.

Они обладают рядом ценных технических свойств и используются в качестве дорожных покрытий, гидроизоляционных материалов, кровельных изделий, битумно-асфальтеновых лаков, пластиков, пеков, коксов, связующих для брикетирования углей, порошковых ионитов и др.

## **Микроэлементы нефти**

В настоящее время в нефтях различных месторождений обнаружено более 30 элементов – металлов, среди которых: щелочные и щелочноземельные металлы (Li, Na, K, Ba, Ca, Si, Mg), металлы подгруппы меди (Cu, Ag, Au), подгруппы цинка (Zn, Cd, Hg), подгруппы бора (B, Al, Ga, In, Tl), подгруппы ванадия (V, Nb, Ta), многие металлы переменной валентности (Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn), а также типичные неметаллы (Si, P, As, Cl, Br, I).

Среднее содержание микроэлементов в нефтях различных месторождений (в %) приведено в таблице 11.2.

Основная часть всех микроэлементов сконцентрирована в наиболее высококипящих фракциях нефтей.

Принято считать, что элементы, содержащиеся в микроколичествах в нефти, могут находиться в ней в виде мелкодисперсных водных растворов солей, тонкодисперсных взвесей минеральных пород, а также в виде химически связанных с органическими веществами комплексных или молекулярных соединений. Последние подразделяют на: 1) элементорганические соединения, т. е. содержащие связь углерод — элемент;

2) соли металлов, замещающих протон в кислотных функциональных группах;

3) хелаты, т. е. внутримолекулярные комплексы металлов;

4) комплексы нескольких однородных или смешанных лигандов;

5) комплексы с гетероатомами или  $\pi$ -системой полиароматических асфальтеновых структур.

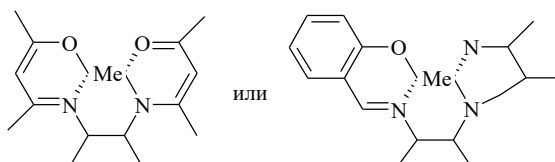
Наличие элементорганических соединений в нефти строго не доказано, однако есть косвенные данные о присутствии в нефтях соединений свинца, олова, мышьяка, сурьмы, ртути, германия, таллия, а также кремния, фосфора, селена, теллура и галогенов. Эти соединения встречаются как в дистиллятных фракциях, так и в тяжелых остатках.

Существование солей металлов также строго не доказано, особенно в виде индивидуальных соединений. Наиболее вероятным считают образование солей щелочных и щелочноземельных металлов, которые в значительных концентрациях находятся в пластовых водах и, поэтому наиболее вероятен обмен катионами между минеральными солями этих металлов и нефтяными кислотами. Имеются предположения, что соли с более сложными полифункциональными кислотами смолисто-асфальтеновой части нефти могут образовывать железо, молибден, марганец и др. Однако отсутствие корреляции между кислотной функцией нефтей и концентрацией металлов не позволяет объяснить механизм образования солей.

Внутримолекулярные комплексы относительно хорошо изучены на примере порфириновых комплексов ванадила ( $VO^{2+}$ ) и никеля. Остается невыясненным почему в нефти встречаются только ванадил- и никельпорфирины. Кроме порфириновых в нефтях обнаружены псевдопорфириновые и другие более сложные внутримолекулярные комплексы. Псевдопорфиринами называют соединения,

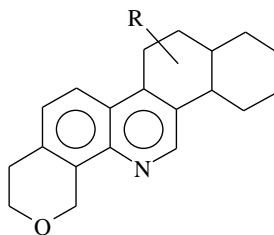
в которых нарушено строение порфириновой структуры либо частичным гидрированием входящих в неё циклов, либо, наоборот, конденсацией с порфириновой структурой дополнительных ароматических колец.

Более сложные внутримолекулярные комплексы встречаются в смолах и асфальтенах, где помимо азота в комплексообразовании принимают участие атомы кислорода и серы в различном сочетании этих атомов, например:



Эти структуры гипотетичны, о возможности их существования свидетельствует легкое кислотное деметаллирование и характерные спектры ЭПР. Кроме ванадия и никеля такие комплексы могут образовывать медь, свинец, молибден и другие металлы.

Экстракцией диметилформамидом из смол были выделены фракции, образующие комплексы с железом, марганцем, кобальтом, медью и др. Им приписывают следующую гипотетическую формулу:



Благодаря такому расположению атомов азота в пиррольном кольце и карбонильного атома кислорода лактонной группы молекулы этих соединений обладают свойствами хелатов.

Комплексы, образуемые металлами с асфальтенами, во многом подобны комплексам со смолами. Установлены общие закономерности строения таких комплексов:

1. концентрация большинства микроэлементов возрастает с увеличением молекулярной массы асфальтенов;
2. фракции асфальтенов, обогащенные микроэлементами, всегда имеют повышенное содержание азота, серы и кислорода;
3. фракции асфальтенов с большей степенью ароматичности богаче микроэлементами.

Предполагают, что атомы металлов создают комплексные соединения с гетероатомами асфальтенов по донорно-акцепторному типу. В этом случае комплексы могут образовываться по периферии фрагментов асфальтеновой слоисто-блочной структуры. Однако не отрицается и проникание атомов металлов между слоями этой структуры (образование особо прочных комплексов). На основании гель-

хроматографических исследований считают, что Fe, Cr, Co, Cu, Zn, Hg внедрены в межплоскостные пустоты слоисто-блочной частицы асфальтенов. Интересен тот факт, что микроэлементы никогда не насыщают полностью центры асфальтенов, способные к комплексообразованию. Многочисленными исследованиями установлено, что асфальтены способны извлекать дополнительное количество металлов как из водных, так и из органических сред. Причины неполной реализации как комплексообразующих свойств смолисто-асфальтеновых компонентов нефти, так и катионного обмена нефтяными кислотами пока не находят объяснения и нуждаются в дальнейших исследованиях.

Характерной особенностью нефти является то, что в ней ванадий и никель встречаются в значительно больших концентрациях, чем другие элементы. Обычно в сернистых нефтях превалирует ванадий, а в малосернистых нефтях (с большим содержанием азота) — никель. Наиболее изученными соединениями этих металлов являются порфириновые комплексы. В зависимости от летучести порфириновых комплексов, эти металлы могут быть обнаружены в дистиллятных фракциях, но, как правило, концентрируются в смолистых (никельпорфирины) и асфальтеновых (ванадилпорфирины) фракциях нефти. Следует отметить, что в порфириновых комплексах связано от 4 до 20 % ванадия и никеля, находящихся в нефти, остальное количество обнаружено в других более сложных комплексных соединениях, которые пока не идентифицированы.

Несмотря на малое содержание в нефти, микроэлементы значительно влияют на процессы её переработки и дальнейшее использование нефтепродуктов. Большинство элементов, находящихся в нефти в микроколичествах, являются катализаторными ядами, быстро дезактивирующими промышленные катализаторы нефтепереработки.

Поэтому для правильной организации технологического процесса и выбора типа катализатора необходимо знать состав и количество микроэлементов. Большая часть их концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти, поэтому при сжигании мазутов образующаяся пятиокись ванадия сильно корродирует топливную аппаратуру и отравляет окружающую среду. Современные электростанции, работающие на сернистом мазуте, могут выбрасывать в атмосферу вместе с дымом до тысячи килограммов  $V_2O_5$  в сутки. С другой стороны, золы этих ТЭЦ значительно богаче по содержанию ванадия, чем многие промышленные руды. В настоящее время уже работают установки по извлечению  $V_2O_5$  из золы ТЭЦ.

## Лекция 9. Термический крекинг

Для увеличения ресурсов бензина с высоким октановым числом необходимо было изыскать более совершенные методы переработки нефти и нефтепродуктов. В этом направлении первый шаг был сделан русскими инженерами В.Г.Шуховым и С.Гавриловым в 1891 г. Ими было получено первый патент, в котором заложены были основы термического крекинга нефти и нефтепродуктов.

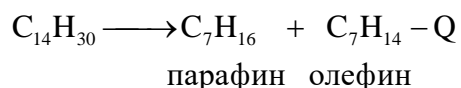
*Термический крекинг* – распад углеводородов при высокой температуре. Процессы термического крекинга можно разделить на три группы:

1. *Термический крекинг жидкого нефтяного сырья под высоким давлением от 20 до 70 атм.* Термический крекинг под высоким давлением применяют для переработки легких видов нефтяного сырья – от лигроина до мазута – с целью получения автомобильного бензина. Процесс проводят при температуре 470-540°C.

2. *Термический крекинг нефтяных остатков при низком давлении (коксование, деструктивная перегонка).* При переработке нефтяных остатков – полугудронов и гудронов целевым продуктом обычно является котельное топливо. Здесь идет неглубокое разложение сырья и поэтому, этот процесс получило название легкий крекинг или висбрекинг. Висбрекинг проводят под давлением 20 атм. Коксование или сухая перегонка нефтяных остатков проводится при 500°C и низком давлении. Основная цель процесса – получение нефтяного кокса. Деструктивная перегонка направлена на получение максимального выхода (соляровых фракций). Деструктивную перегонку проводят при давлении близком к атмосферному и температуре 450-500°C.

3. *Пиролиз жидкого и газообразного нефтяного сырья.* Пиролиз наиболее жесткая форма термического крекинга. Температура процесса – 670-800°C и выше, давление близко к атмосферному. Сырье пиролиза весьма разнообразно. Цель процесса – получение газообразных непредельных углеводородов, в основном этилена, в качестве побочных продуктов образуются ароматические углеводороды.

Крекинг – весьма сложный процесс, которые протекают реакции изомеризации, полимеризации, циклизации, конденсации, расщепления и др. При высоких температурах происходит расщепление (распад) молекул органических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах на более мелкие молекулы, например:



На процесс термического крекинга оказывает влияние температура, давление, объемная скорость подачи сырья. Повышение температуры при крекинге приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и количества ароматических углеводородов и олефинов. С повышением температуры скорость реакций крекинга увеличивается.

Давление затрудняет реакции расщепления, идущие с увеличением объема и благоприятно влияет на протекание вторичных реакций, в результате которых образуются соединения, улучшающие качество бензина. Выход жидких продуктов крекинга, в частности бензина, с повышением давления увеличивается.

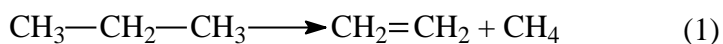
Объемная скорость подачи сырья также оказывает влияние на термический крекинг. С понижением объемной скорости подачи сырья выход газообразных углеводородов повышаются, а с увеличением выход газов уменьшается, а жидкие продукты получают заметным выходом.

### **Пиролиз углеводородного сырья**

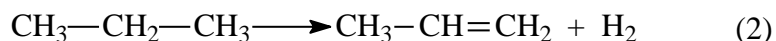
В настоящее время основным источником низших олефинов является пиролиз углеводородного сырья. Пиролиз представляет собой процесс глубокого расщепления под действием высоких температур. Сырье пиролиза может быть разнообразным – газообразным или жидким, легким или тяжелым. Однако основной целью пиролиза всегда является получение этилена. Основным сырьем процесса пиролиза с целью получения этилена является этан, пропан, бутан, содержащиеся в попутных газах нефтедобычи и в нефтезаводских газах, газовые бензины, низкооктановые бензины прямой перегонки нефти, а также рафинад каталитического крекинга. В последнее время в качестве сырья пиролиза применяют также средние и тяжелые нефтяные фракции и даже сырую нефть. Процессы пиролиза всех видов сырья являются источником не только этилена, но и пропилена, бутенов, бутадиена-1,3.

Для пиролиза характерно очень глубокое разложение исходного сырья. При этом с первичными реакциями распада, протекают вторичные реакции изомеризации, циклизации и уплотнения продуктов первичного распада, и поэтому в процессе пиролиза образуется сложная смесь продуктов.

Парафиновые, нафтеновые и высшие олефиновые углеводороды термодинамически нестабильны при повышенных температурах. Наиболее термодинамически стабильны метан, ацетилен, этилен и пропилен. Первичные реакции расщепления парафинов могут идти в двух направлениях, разрыв цепи по связи С–С с образованием непредельного и предельного углеводородов:



и дегидрирование (разрыв связей С–Н)



Первое направление термодинамически более вероятно, так как энергия связи С–С меньше, чем связи С–Н.

Пиролиз подобно крекингу, протекает по радикально-цепному механизму, предложенному Райсом. В развитии теории процесса большой вклад внесли Н.Н.Семенов, В.В.Воеводский и др. Радикально-цепной процесс состоит из стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи.

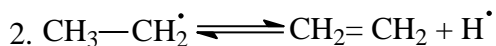
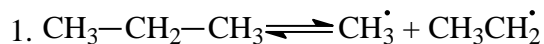
Рассмотрим механизм пиролиза парафинов вначале на примере этана. В первой стадии идет распад по С–С:

1.  $\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\cdot$   
*передача цепи*
2.  $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot$   
*продолжение цепи*
3.  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot \rightleftharpoons \text{H}\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2$
4.  $\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{—CH}_2\cdot$
5.  $2\text{CH}_3\cdot \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$
6.  $\text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$
7.  $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_{10}$

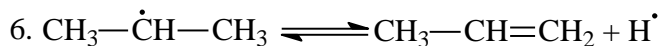
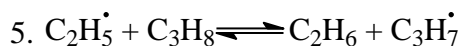
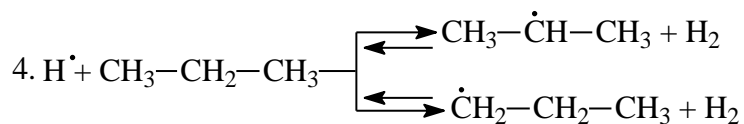
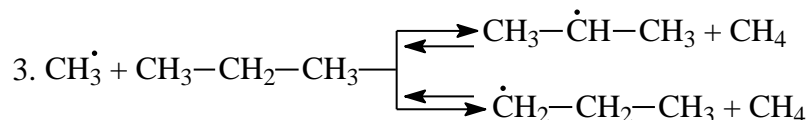


Реакции (1-7) описывают образование основных продуктов распада этана на начальных стадиях пиролиза. Согласно имеющимся в литературе данным, основными продуктами пиролиза этана являются  $H_2$ ,  $C_2H_4$  и  $CH_4$ .

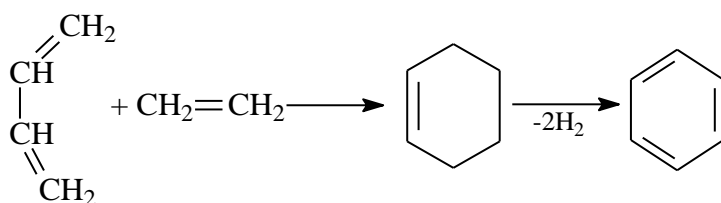
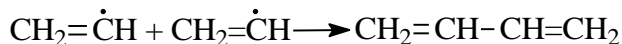
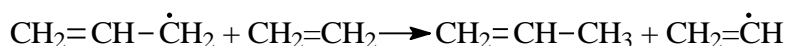
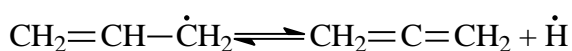
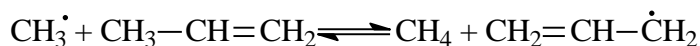
В случае пиролиза пропана на стадии продолжения цепи большую роль играют как радикал  $H$ , так и метильный радикал  $CH_3$ . Инициирование:



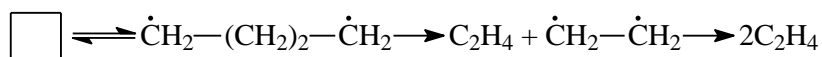
продолжение цепи

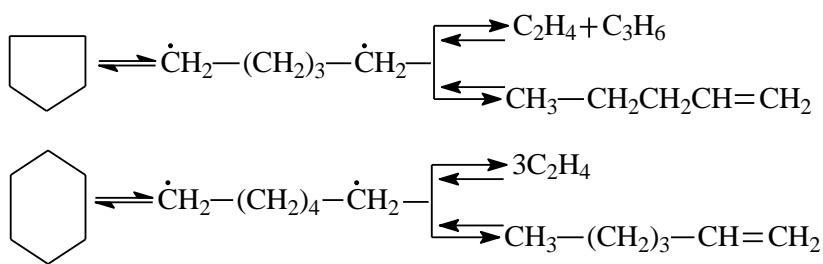


Передача цепи:

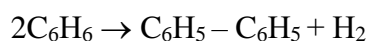


В процессе пиролиза также протекает реакция распада нафтеновых углеводородов по следующей схеме:

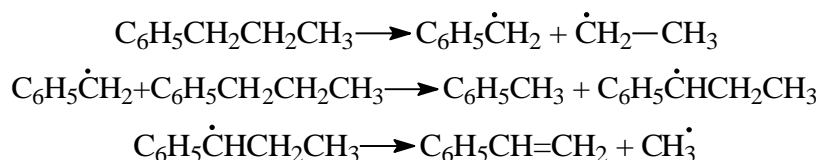




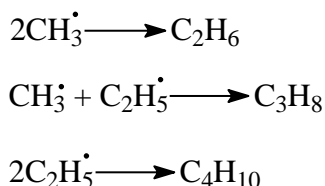
Ароматические углеводороды подвергаются практически только дегидроконденсации:



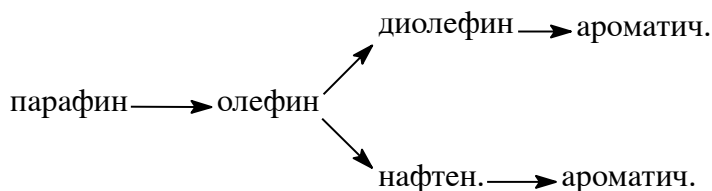
Алкилароматические углеводороды подвергаются главным образом деалкилированию и крекингу алкильных групп:



Этот процесс является цепным. Радикалы  $\dot{\text{H}}$  и  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$  ведут цепь распада дальше. Обрыв цепи протекает так:



Общую схему реакций распада при пиролизе можно представить так:



В процессе пиролиза большую роль играют и реакции уплотнения. По мере углубления процесса в реакционной смеси появляется все больше продуктов уплотнения и кокса, мешающего нормальному протеканию процесса. В реакциях уплотнения принимают участие олефины и ароматические углеводороды. Предполагается, что кокс образуется в результате реакций полимеризации, дегидроциклизации и деструктивной поликонденсации.

## Факторы, влияющие на процесс пиролиза

Состав продуктов пиролиза зависит от температуры, времени контакта, и от исходного сырья.

С повышением температуры выход этилена и пропилена повышается. При низкой температуре выход пропилена достигает максимума, чем выход этилена. Таким образом, варьируя температуру можно отрегулировать выходы этилена и пропилена и их соотношения.

При повышении температуры увеличивается концентрация радикалов и соответственно увеличивается скорость образования олефиновых, диеновых и ацетиленовых углеводородов. Так, при разных температурах образование олефинов тоже различно. При 850°C образование этилена достигает максимума, пропилен при 800°C, бутилен при 700°C.

**Влияние времени контакта.** С увеличением его выход этилена сначала возрастает, а затем начинает снижаться. Выход пропилен достигает до максимума значительно раньше. От выбора времени контакта зависит соотношение этилен: пропилен. Пиролиз углеводородного сырья нужно вести при высокой температуре и малом времени контакта. Выходу 50%  $C_2H_4$  соответствует температура примерно 790°C и время контакта около 1 сек. При 900°C наблюдается максимум выход этилена на пропущенный этан при времени контакта около 0,08 сек. Значит с увеличением времени контакта выход  $C_2H_4$  увеличивается. Выход этилена также зависит от *давления*. При понижении давления уменьшается количество продуктов уплотнения. Процесс пиролиза идет с увеличением объема и увеличивается парциальное давление паров сырья. Обычно пиролиз ведут при давлении, близком к атмосферному, а парциальное давление снижают путем разбавления его водяным паром, который получается на самой же установке за счет тепла продуктов. Водяной пар легче отделяется от продуктов пиролиза конденсацией. Кроме того, водяной пар в некоторой степени снижает отложение кокса в результате его газификации по реакции:  $H_2O + C = H_2 + CO$

*Состав продуктов* пиролиза зависит от *природы сырья* и условий проведения процесса. Наиболее благоприятным сырьем для пиролиза являются парафиновые углеводороды нормального строения. Самый высокий выход этилена достигается при пиролизе этана. Из пропана и н. бутана получается меньше этилена, но больше пропилен, и значительное количество метана.

С увеличением молекулярной массы н. парафинов их термическая стабильность снижается, а выход этилена возрастает. На состав продуктов пиролиза влияет также *строение исходных углеводородов*. Изопарафины образуют мало этилена, много метана. Нафтены меньше этилена и больше бутадиена, а ароматические углеводороды почти не образуют этилена.

**Жидкие продукты пиролиза.** Выход жидких продуктов пиролиза существенно зависит от качества сырья. Из газообразных видов сырья получают от 2 до 8% жидких продуктов, из бензинов 20-30%, из газойлей 40-50% (масс.). На установке мощностью 300 тыс. т/год этилена получается до 250-300 тыс. т/год жидких продуктов. В настоящее время пиролиз рассматривается как один из основных источников бензина, ксилолов, циклопентадиена, циклопентена, изопрена, стирола, нафталина, нефтеполимерных смол, сырья для производства технического углерода, растворителей, специальных масел. Получение ряда химических продуктов из смолы пиролиза успешно конкурирует с традиционными процессами их получения. Так себестоимость бензина в 1,3-1,5 раза ниже, чем при каталитическом риформинге. За счет этого себестоимость этилена снижается на 20-30%.

В легкой смоле пиролиза бензиновых фракцией содержится бензола до 6-7%, толуола до 4-4,5%, ксилолов до 2%, стирола около 1% (масс.) на исходное сырье. Фракция C<sub>5</sub> смолы пиролиза содержит до 30% циклопентадиена, включая димеры, и 10% изопрена на сырье. Тяжелая смола содержит нафталин и его гомологи, а также небольшое количество тетралина и его гомологов и конденсированных ароматических углеводородов.

Процесс пиролиза представляет собой эндотермическую реакцию, требующую подвода больших количеств тепла, создание высоких температур; необходимость «заковки» продуктов реакции, т.е. быстрое их охлаждение с целью прекращения процесса и предотвращения вторичных реакций.

В настоящее время практически единственным методом пиролиза является пиролиз в трубчатых печах. Первые установки пиролиза работали в так называемом мягком режиме. Для него характерны температуры 780-800°C и время контакта 0,5-1с. В настоящее время печи пиролиза работают при жестких режимах: температура 840-870°C, время контакта 0,2 сек. Переход на жесткие режимы позволил увеличить выход этилена с 22-24 до 27,5-29%.

Степень разбавления сырья водяным паром составляют для этана 15-20% (масс.) для бензина около 50-79% (масс.).

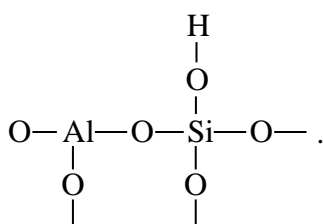
На современных установках пиролиза бензина работают печи с вертикальным расположением труб с производительностью от 10 до 30-35 т/ч по сырью.

### Лекция 10. Каталитический крекинг

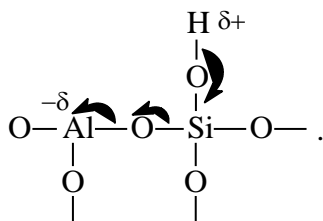
Расширение ассортимента и улучшение качества бензинов потребовало ускоренное развитие каталитических процессов. В нефтепереработке наиболее распространен каталитический крекинг, занимающий второе место после первичной перегонки нефти. Основная цель процесса – получение высокооктанового бензина из сырья, выкипающего в пределах 200-500°C. Вместе с бензином получают средние дистиллятные фракции-газойли и газ с высоким содержанием изобутилена.

Каталитический крекинг проводят при 450-500°C под давлением, близким к атмосферному 0,06-0,14 МПа, в присутствии алюмосиликатных катализаторов.

**Катализаторы.** Промышленное значение имеют катализаторы процесса каталитического крекинга трех типов: природные активированные алюмосиликаты, синтетические аморфные алюмосиликаты и синтетические кристаллические алюмосиликаты. Первые катализаторы каталитического крекинга – аморфные алюмосиликаты типа монтморрилонита (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O). Эти катализаторы термически мало устойчивы. Выход бензина на них не превышает 20-30% (масс.). В настоящее время природные алюмосиликаты практически полностью вытеснены синтетическими. В их состав входят 10-30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 90-70% SiO<sub>2</sub> и небольшое количество других окислов (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO) и др. Выход бензина в присутствии синтетических катализаторов достигает 34-36% (масс.). Алюмосиликаты имеют высокую кислотность, обусловленную наличием активных центров. Алюмосиликаты имеют примерно следующую структуру



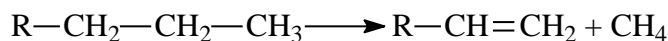
По-видимому, подвижный протон возникает вследствие электронного смещения по следующей схеме:



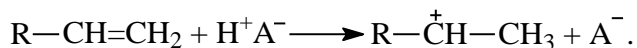
Появление протона на поверхности катализатора способствует протеканию различных реакций, которые приводят к повышению октанового числа бензина.

В настоящее время в процессе каталитического крекинга используют цеолитсодержащие катализаторы, которые позволяют увеличить выход бензина до 45-47%. Цеолитсодержащие катализаторы более устойчивы к действию ядов и высокой температуры.

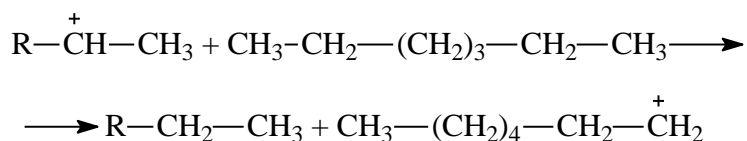
**Химизм процесса.** Каталитический крекинг проходит по карбоний-ионному механизму на поверхности катализатора. Алканы вначале подвергаются термическому крекингу



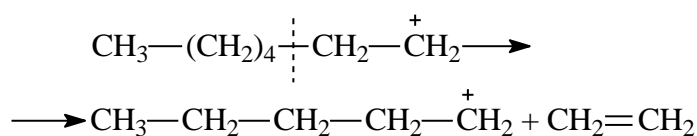
Образующиеся олефины присоединяют протон и превращаются в карбкатионы:



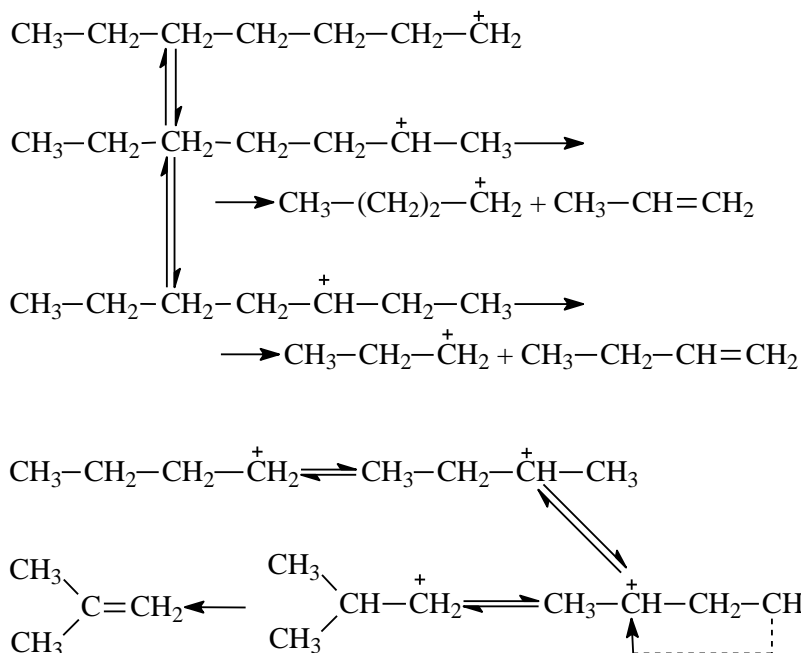
Карбкатион отрывает гидрид-ион от молекулы алкана



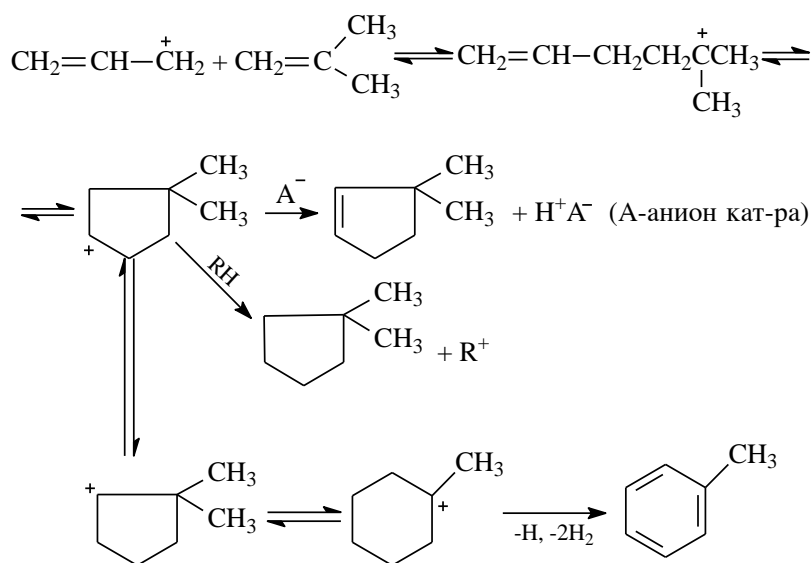
Карбкатион может разложиться по  $\beta$ -правилу:



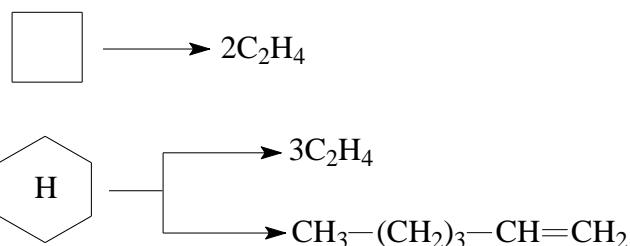
Быстрая изомеризация первичных ионов во вторичные приводит к тому, что этилен образуется в значительно меньших количествах, чем пропилен, образующийся по следующей схеме:



При каталитическом крекинге образуются алкенильные ионы, которые приводят к образованию циклопарафиновых и ароматических углеводородов по следующей схеме:

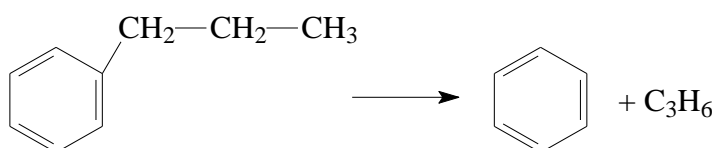


Нафтеновые углеводороды считаются идеальным компонентом сырья каталитического крекинга, так как крекинг нафтенового сырья идет с большими скоростями, получаются более высокие выходы бензина и образуется меньше газов.

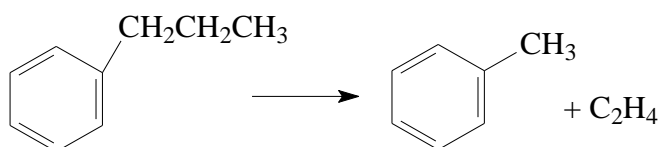


Распад ароматических углеводородов:

*при каталитическом крекинге*



*при термическом крекинге*



При каталитическом крекинге олефинов наблюдаются интенсивный перенос  $\text{H}_2$ , приводящий к значительно большему содержанию парафинов в продуктах крекинга. При каталитическом крекинге ароматических углеводородов образуется значительное количество кокса. Кокс содержит до 8-9%  $\text{H}_2$  и является смесью ненасыщенных и полициклических ароматических углеводородов.

### Факторы, влияющие на каталитический крекинг

1. *Температура.* Изменение температуры крекинга при заданной глубине превращения сырья влияет на качество бензина. Повышение температуры увеличивает содержание олефиновых углеводородов в бензине, снижает количество парафиновых и ароматических углеводородов. Каталитический крекинг эндотермичен и повышение температуры снижает выход бензина и кокса, увеличивает выход газа и октановое число бензина.

2. *Время реакции.* Увеличение объемной скорости сырья снижает выходы газа, бензина и кокса. Выходы газа и кокса при уменьшении объемной скорости возрастают больше, чем выход бензина. Сильное снижение объемной скорости приводит в результате разложения бензина к уменьшению его выхода. Октановое число бензина при увеличении объемной скорости несколько возрастает вследствие повышения содержания в нем олефиновых углеводородов.

3. *Давление.* С увеличением давления повышается адсорбция на катализаторе высококипящих компонентов сырья и продуктов крекинга и интенсифицируется

образование кокса. В промышленной практике давление в реакторе не превышает 0,2-0,25 МПа, а парциальное давление паров снижают вводом водяного пара.

4. *Качество сырья.* Качество сырья существенно влияет на выходы продуктов и качество бензина каталитического крекинга. При крекинге тяжелых фракций нефти выход бензина снижается, а кокса повышается.

Легкие и средние ароматические углеводороды крекируются примерно с такими же выходами бензина и кокса. Получаемые из них бензиновые фракции содержат больше ароматических углеводородов.

5. *Катализатор.* Наилучшим сырьем для каталитического крекинга является сырье нафтенового основания.

Основными преимуществами каталитического крекинга являются:

- 1) высокий выход бензина с высоким октановым числом по сравнению с термическим крекингом;
- 2) более высокая скорость процесса и большая ценность полученных продуктов;
- 3) Постоянность температуры во всем объеме процесса.

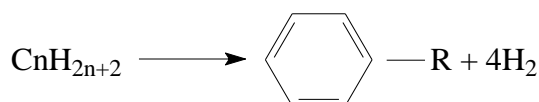
Отрицательной стороной является уход каталитической пыли в составе дымовых газов (в случае кипящего слоя).

### Лекция 11, 12. Каталитический риформинг

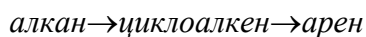
Научные основы каталитического риформинга углеводородов были заложены в начале XX в. В отличие каталитического крекинга на алюмосиликатных контактах кислотного типа, при каталитическом риформинге применяют гетерогенные бифункциональные катализаторы. Каталитический риформинг осуществляют при 470-540°C и при давлении 4-5 МПа, пропуская паров углеводородного сырья и водорода через контактный аппарат с катализатором. Назначение процесса состоит в повышении октанового числа прямогонного бензина и лигроина, а также получения ароматических углеводородов.

*Химизм процесса.* При риформинге в основном протекают реакции изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекинга. Изомеризация алканов протекает по карбокатионному механизму. Эти реакции приводят к образованию малоразветвленных изомеров, обладающих более высокими октановыми числами.

Дегидроциклизация – одна из важнейших реакций риформинга, заключающаяся в превращении алканов в арены:



Механизм ароматизации окончательно не ясен. Считают, что на катализаторах окислительно-восстановительного типа реакция протекает по схеме:

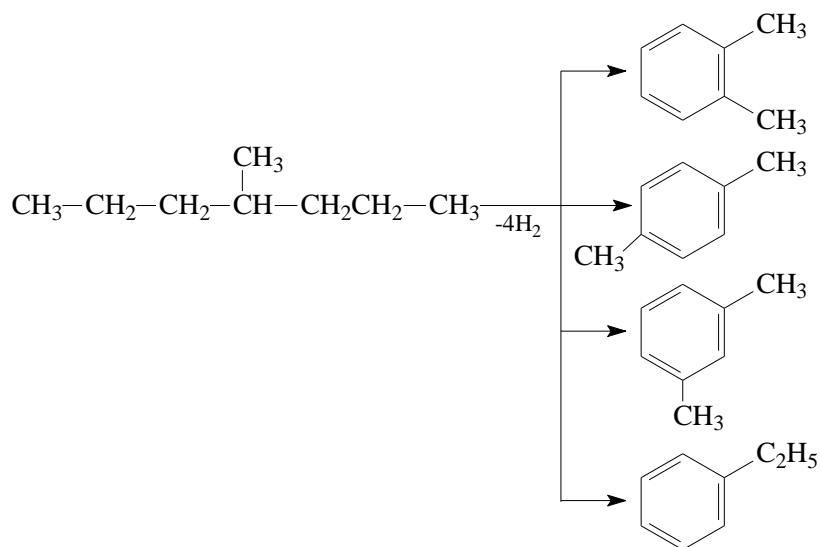


На бифункциональном катализаторе, характеризующемся наличием как окислительно-восстановительных, так и кислотных центров, возможна другая схема превращений:

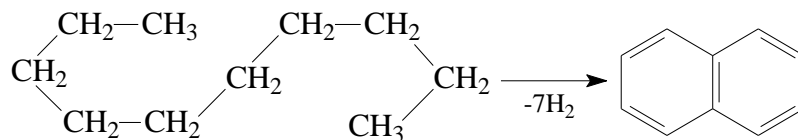


алкан → алкен → циклоалкен → арен

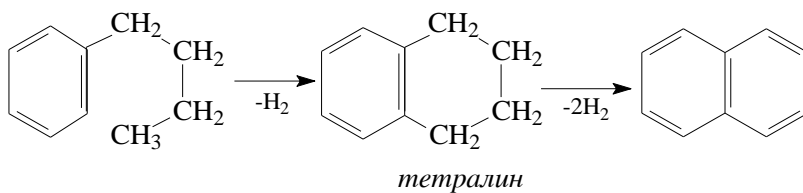
При дегидроциклизации алканов образуются изомерные арены:



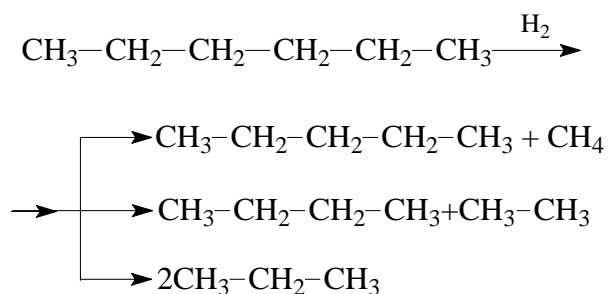
Алканы, содержащие 10 и более атомов углерода, образуют арены с конденсированными кольцами. Например, декан превращается в нафталин:



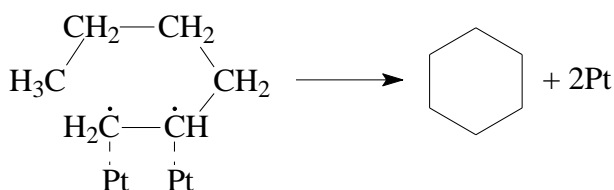
Дегидроциклизация алкилароматических углеводородов ведет к образованию конденсированных ароматических систем:



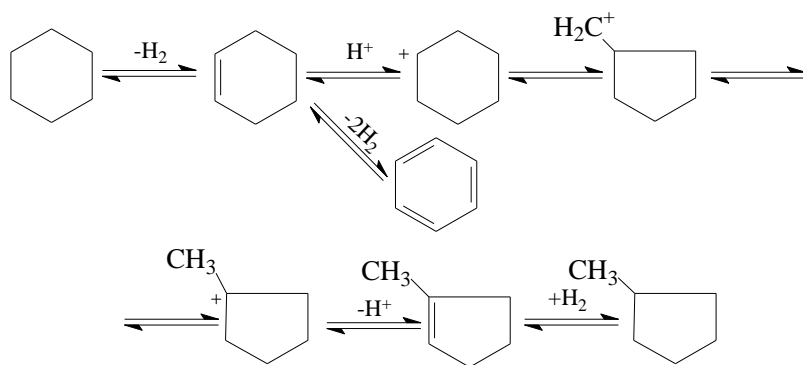
При риформинге протекают и реакции гидрокрекинга, которые дают низшие алканы:



Эту реакцию иногда называют деструктивным гидрированием. Реакции гидрирования и дегидрирования катализируются металлами, а изомеризация катализируется кислотами и кислотными окислами. При объяснении механизма дегидроциклизации предполагают, что сначала происходит адсорбция молекулы парафина или олефина на активных центрах катализатора с образованием промежуточных аддуктов свободнорадикального типа, которые далее замыкаются в цикл:



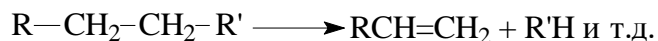
Механизм реакции превращения циклогексана при каталитическом риформинге можно описать следующей схемой:



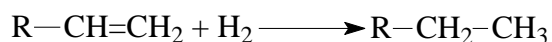
Образуются продукты распада нафтеновых углеводородов.

Параллельно протекают реакции дегидрирования, изомеризации и крекинга с последующим гидрированием непредельных углеводородов.

Кроме рассмотренных выше, часто протекают нежелательные реакции. Происходит расщепление высших углеводородов с образованием олефинов:

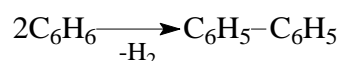


В присутствии гидрирующих катализаторов (Pt) олефины насыщаются водородом и дают парафины:



Поэтому в отличие от газов крекинга газы риформинга содержат мало непредельных углеводородов и состоят почти из парафинов.

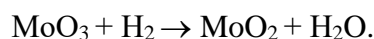
Другой нежелательной реакцией является дегидроконденсация ароматических углеводородов с образованием полициклических и конденсированных соединений. Эти реакции приводят к выделению кокса, который отлагается на поверхности катализатора



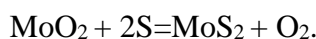
**Катализаторы.** Для катализаторов риформинга очень важно соотношение между дегидрирующей и кислотной активностями. Для этой цели используют два типа катализаторов:



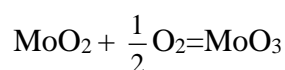
Эти катализаторы очень активны. Молибденсодержащие катализаторы устойчивы против сернистых соединений. При риформинге катализатор (1) в присутствии  $H_2$  восстанавливается



$MoO_2$  реагирует с серой с образованием сульфида молибдена  $MoS_2$



$MoS_2$  также может играть роль катализатора. Регенерация катализатора протекает по следующей схеме:



Платиносодержащий катализатор не устойчив против сернистых соединений и потому сырье перед подачей в процесс риформинга очищают от серы. Процесс,

протекающий в присутствии молибденсодержащих катализаторов называется гидроформингом, а в присутствии платины – платформингом.

Катализаторы риформинга являются бифункциональными, они обладают гидрирующим – дегидрирующим и кислотной активностями. В широко применяемых катализаторах риформинга платина нанесена на окись алюминия, обработанную хлором и фтором и кислотная активность катализатора определяется содержанием в нем галоида. При низкой кислотности катализатора катализатор риформинга содержит много нормальных парафинов и октановое число невысокое. При эксплуатации катализатора Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-F(Cl) активность его снижается вследствие галоида.

#### ***Факторы, влияющие на процесс***

*Температура.* С повышением температуры увеличивается содержание ароматических углеводородов в катализате и его октановое число. Повышение температуры увеличивает выход газообразных продуктов гидрокрекинга в несколько большей степени, чем выход ароматических углеводородов. Температура риформинга выше 530°C не применяется.

*Давление.* Реакции риформинга идут с увеличением объема. Для подавления коксообразования и парциального давления отдельных компонентов и для уменьшения непредельных углеводородов в газе, риформинг проводят в присутствии H<sub>2</sub>. Водород подавляет дегидроконденсации, полимеризации, расщепления и др. нежелательные реакции. Оптимальное давление 3,5-4 МПа, дальнейшее повышение давления практически не влияет на срок службы катализатора. Установки риформинга при таком давлении работают без регенерации катализатора 2 года и более. Соотношение H<sub>2</sub>:сырье на входе в реакторы поддерживается в пределах 3-10 моль/моль.

*Сырье.* Фракционный состав сырья определяется целевым продуктом риформинга. Если целью риформинга является получение бензола, толуола и ксилолов, то используют фракции, содержащие углеводороды C<sub>6</sub> (60-81°C), C<sub>7</sub> (82-111°C) и C<sub>8</sub> (115-145°C). Если целью является получение высокооктанового бензина, то риформингу подвергают фракции бензина с концом кипения 180-190°C.

*Объемная скорость подачи сырья.* Оказывает влияние на выход бензина каталитического риформинга. Объемная скорость составляет при риформинге 1-5 ч<sup>-1</sup>. Уменьшение объемной скорости сопровождается увеличением октанового числа катализатора, а также возрастают количество ароматических углеводородов в риформате.

## **ЛЕКЦИИ 13-14. ТОПЛИВА**

Продукты переработки нефти могут быть условно разделены на следующие группы:

- 1) топлива
- 2) нефтяные масла
- 3) парафины, церезины и вазелины
- 4) нефтяные битумы
- 5) ароматические углеводороды
- 6) растворители и другие высокооктановые компоненты
- 7) ламповый керосин и др.

В зависимости от области применения топлива подразделяются на следующие 5 группы:

1. Карбюраторные топлива
2. Реактивные топлива
3. Дизельные
4. Газотурбинные
5. Печные
6. Котельные

### **Карбюраторные топлива**

Карбюраторные топлива состоят из низко- и среднекипящих фракций нефти, а также из легких продуктов вторичной переработки. В качестве топлив для карбюраторных двигателей используются также сжиженные углеводородные газы.

Карбюраторные топлива сами подразделяются на 3 группы:

1. Автомобильные
2. Авиационные
3. Тракторные топлива

Карбюраторные топлива используются в двигателях с зажиганием искры и работают в четыре такта.

В первом такте при вращении коленчатого вала по часовой стрелке поршень с верхней мертвой точки движется в нижнюю мертвую точку, в результате чего внутри цилиндра образуется пустое пространство. В этот момент открывается всасывающий клапан и за счет образовавшейся пустоты рабочая смесь подается в цилиндр, а затем закрывается всасывающий клапан. В конце первого такта рабочая смесь нагревается до температуры 80-130<sup>0</sup>С.

Во втором такте начинается движение поршня с нижней мертвой точки в верхнюю мертвую точку, что в свою очередь обеспечивает сжатие рабочей смеси, всасываемой в цилиндр. В этот момент при достижении поршня в

верхнюю мертвую точки давление сжиженного газа достигает максимума и в конце второго такта температура рабочей смеси достигает 150-350<sup>0</sup>С. В момент достижения поршня в верхнюю мертвую точку искра, образованная между контактами зажигающей свечи, сжигает рабочую смесь. В это время рабочая смесь воспламеняется.

В третьем такте давление, образующееся в результате сгорания топлива, способствует движению поршня вниз и тем самым движение переходит в коленный вал.

В четвертом такте в момент движения поршня сбрасывающий клапан открывается и выносятся газы, образовавшиеся при горении.

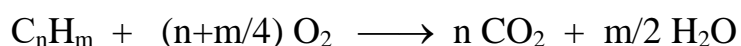
Для превращения жидкого топлива в пары и смешения его с воздухом в двигателях внутреннего сгорания используется процесс карбюрации. Прибор, в котором совершается этот процесс, называется карбюратором.

Фракционный состав и испаряющаяся способность бензина определяется методом дистилляции в специальном приборе. В этом случае отмечается нижеследующее: 1) начало кипения бензина (н.к.), <sup>0</sup>С; 2) температура кипения 10%-ной фракции (для автомобильных бензинов 70-79<sup>0</sup>С, для авиационных бензинов 75-88<sup>0</sup>С); 3) температура кипения 50%-ной фракции (для автомобильных бензинов 115<sup>0</sup>С, для авиационных - 105<sup>0</sup>С); 4) температура кипения 90%-ной фракции (для автомобильных бензинов 180<sup>0</sup>С, для авиационных - 145<sup>0</sup>С); 5) температура кипения 97,5%-ной фракции (для автомобильных бензинов 205<sup>0</sup>С, для авиационных - 180<sup>0</sup>С).

Температура начала кипения указывает на наличие только легкой фракции и характеризует способность к приводу двигателя в рабочее состояние. Вторая фракция характеризует переход двигателя из одного режима в другой и устойчивость во время работы двигателя. 50%-ная фракция имеет легко испаряющийся состав, что способствует хорошей работе двигателя. Температура кипения 90%-ной фракции указывает на ее трудно испаряющийся состав. Температура кипения 97,5%-ной фракции показывает полную испаряемость топлива во всасывающей системе двигателя.

В летний и зимний период условия эксплуатации автомобильных двигателей различны и поэтому фракционный состав определяется по современным нормам, по сезонам. В бензинах, используемых в летнее время должно быть низкое парциальное давление. В их состав входят только около 30% легких компонентов (н.к. 62 или 70<sup>0</sup>С) прямой перегонки, изомеризаты, алкилаты и т.д.

В любых двигателях внутреннего сгорания используемое топливо состоит из смесей трех классов углеводородов. Окисление углеводородов кислородом воздуха является основой работы двигателей внутреннего сгорания. Полное сгорание топлива осуществляется следующим образом:



Окисление углеводородов происходит с выделением теплоты.

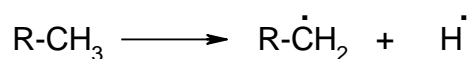
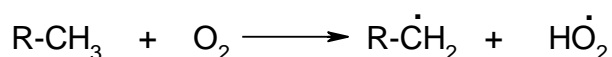
Основными показателями качества автомобильных топлив является детонационная стойкость, октановое число, сортность, фракционный состав, химическая и физическая стабильность, содержание серы. Авиационные бензины также характеризуются температурой кристаллизации, содержанием смолистых веществ, высокой теплотой сгорания.

Детонацией называется особый режим сгорания топлива в двигателе, где после воспламенения топливно-воздушной смеси сгорает только часть топлива. Остаток топливного заряда (20%) мгновенно самовоспламеняется, при этом скорость распространения пламени достигает 1500-2500 вместо 20-30м/с, а давление нарастает скачками. Резкий перепад давления приводит к образованию детонационной волны, которая ударяется о стенки цилиндра двигателя. Характерные признаки детонации – это металлический стук, появление в выхлопных газах черного дыма, резкое повышение температуры стенок цилиндра.

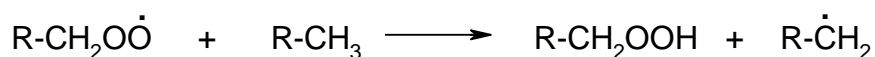
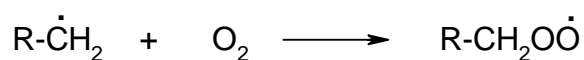
Детонационное сгорание топлива приводит к повышению удельного расхода топлива, уменьшению мощности и перегреву двигателя, прогару поршней и выхлопных клапанов и быстрому выводу двигателя из строя.

Явление детонации объясняется особенностями сгорания и окисления углеводородов топлива. Во время всасывания и сжатия углеводороды топлива начинают вступать в реакцию окисления с кислородом воздуха, образуя гидроперекиси. Последние распадаются с выделением свободных радикалов, которые реагируют с новыми молекулами углеводородов. Реакция приобретает цепной характер. Рассмотрим на примере парафиновых углеводородов:

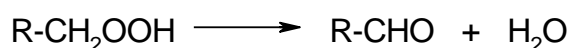
Образование радикалов:



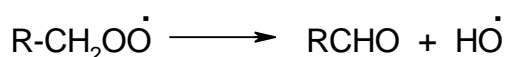
Образование гидропероксидов и свободных радикалов:



С повышением температуры гидропероксиды превращаются в альдегиды:



Также пероксидные радикалы разлагаются на альдегид и гидроксильный радикал:



Все три активных радикала служат автокатализаторами для дальнейшего окисления углеводородов.

Чем больше скорость образования перекисей в данной топливно-воздушной смеси, тем скорее будет достигнута предельная концентрация и возникнет взрывное сгорание, тем раньше нормальное распространение пламени перейдет в детонационное.

Наряду с химическим составом топлива, на развитие детонации значительное влияние оказывают конструкция самого двигателя и режим его эксплуатации. В наибольшей степени способствуют детонации увеличение



степени сжатия и повышение давления наддува, так как в обоих этих случаях растут температуры и давления. А это будет способствовать накоплению и разложению перекисей. Степень сжатия ( $\epsilon$ ) характеризуется отношением полного объёма цилиндра двигателя к объёму камеры сгорания. Чем выше степень сжатия, тем больше термический коэффициент полезного действия двигателей, в которых сгорание происходит при постоянном объёме.

В современных автомобильных двигателях  $\epsilon=6,5-8$  и имеется тенденция к её увеличению, так как это приведёт к дальнейшему повышению литровой мощности и экономичности двигателей.

Поршневые авиадвигатели с искровым зажиганием при взлёте форсируют режим с помощью наддува. Наддувом называется принудительное питание двигателя воздухом. С помощью наддува в поршневых авиационных двигателях компенсируют недостачу воздуха, связанную с понижением давления в высших слоях атмосферы. Этим же путём форсируют двигатели для достижения наибольшей мощности при взлёте и в других необходимых случаях. Ясно, что при увеличении в цилиндре двигателя количества воздуха можно подать и больше топлива. Литровая мощность при этом возрастает, причём тем больше, чем выше давление наддува.

Итак, возникло противоречие между необходимостью улучшать конструкцию двигателей с принудительным зажиганием и невозможностью эксплуатации таких двигателей без детонации. Это противоречие разрешается дальнейшим улучшением качества топлива и применением антидетонаторов.

Значительное влияние на детонацию имеет состав воздушно-топливной смеси, который характеризуется коэффициентом избытка воздуха:

$$\alpha = \frac{L}{L_0},$$

где  $L$ -действительное количество воздуха, поступающего в двигатель (в кг);  $L_0$ -теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания 1 кг топлива (в кг). Для предельных углеводородов и бензина  $L_0=15$  кг, а для ароматических  $L_0=13,5$  кг.

При обогащении смеси топливом ( $\alpha < 1$ ), как и при сильном обеднении ( $\alpha > 1$ ) детонация снижается. Наибольшая склонность к детонации проявляется при  $\alpha = 0,95 - 1,05$ , на смесях, близких к теоретическому соотношению топлива и воздуха. На практике богатыми смесями называют смеси при  $\alpha = 0,6 - 0,8$  и бедными при  $\alpha = 0,9 - 1,1$ .

Для подавления могущей возникнуть при этом детонации приходится обогащать рабочую смесь, хотя это и связано с перерасходом топлива. Автомобильные двигатели и авиационные при работе на крейсерском режиме эксплуатируются на бедных смесях.

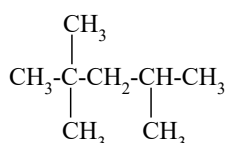
При увеличении угла опережения зажигания детонация увеличивается, так как при этом удлиняется предпламенный период окисления топлива. На детонацию оказывают влияние также конструкция камеры сгорания, число оборотов, отложения нагаров в цилиндре двигателя и другие факторы.

Оценка детонационной стойкости (ДС) или антидетонационных свойств углеводородов и топлив проводится на стационарных одноцилиндровых двигателях. В основе всех методов оценки ДС лежит принцип сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных топлив. В качестве основного эталонного топлива выбран 2,2,4-триметилпентан или *эталонный изооктан*, а за меру детонационной стойкости *октановое число*.

*Октановым числом называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объёму) содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с нормальным гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания*



н-гептан



2,2,4-триметилпентан  
(эталонный изооктан)

Октановое число самого изооктана принято равным 100, а нормального

гептана — 0. Следовательно, если испытуемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей, например, из 70 % изооктана и 30 % гептана, то его октановое число равно 70. Октановое число — нормируемый показатель детонационной стойкости автомобильных бензинов, тракторных керосинов и лигроинов, а также авиационных бензинов при работе на бедных смесях и без применения наддува.

Октановые числа определяются на специальных испытательных установках при строго стандартных условиях. Имеется несколько методов определения октановых чисел, отличающихся друг от друга режимом испытания. Обычно оценка топлив ведется по «моторному» и «исследовательскому» методам. Октановые числа бензинов, определенные по «исследовательскому» методу, всегда на несколько единиц выше. Поэтому, когда приводятся данные по октановым числам, всегда надо оговаривать метод их определения.

В зависимости от октанового числа по ГОСТу предусмотрен выпуск пяти марок автобензинов: А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95. Для первых двух марок цифры указывают октановые числа, определяемые по моторному методу, для последних — по исследовательскому.

Моторный метод лучше характеризует антидетонационные свойства бензинов при форсированном режиме работы двигателя. Исследовательский метод более точно описывает свойства топлива при исследовании в условиях города.

В связи с увеличением доли легкового транспорта в общем объеме автомобильного парка наблюдается тенденция снижения потребности в низкооктановых бензинах и увеличение потребления высокооктановых. Бензин А-72 практически не вырабатывается ввиду отсутствия техники, работающей на нём. Большой спрос имеется на бензин марки А-92.

При производстве автомобильных бензинов в качестве базовых компонентов нефти обычно используют бензины каталитического крекинга и

риформинга. В составе бензинов каталитического риформинга содержание серы и олефинов мало, имеется также большое количество ароматических углеводородов, что экологически считается ограниченным. В бензинах каталитического крекинга низкое содержание серы, а октановое число – 90-93.

Для оценки ДС авиационных бензинов при работе двигателя на богатых смесях и с применением наддува нормируемым показателем является *сортность* топлива.

Сортность топлива на богатой смеси — это характеристика, показывающая величину мощности двигателя (в процентах) при работе на испытуемом топливе по сравнению с мощностью, полученной на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100. Например, если бензин оценивается сортностью 115, это означает, что при работе на испытательной установке в условиях наддува и на богатой смеси этот бензин обеспечил максимальную мощность, на 15 % более высокую, чем при работе на чистом изооктане.

Оценка ДС авиационных топлив по двум показателям — октановому числу и сортности — необходима ввиду различия в условиях сгорания топлива на богатых смесях и с применением наддува по сравнению с работой двигателя без наддува и на бедных смесях. Практика показала, что топлива, имеющие близкие октановые числа, но различный химический состав, могут оказаться резко различными по ДС в условиях форсированного режима авиадвигателя.

ГОСТ предусматривает две марки авиационных бензинов: Б-91/115 и Б-95/130. Марка авиабензина показывает его октановое число по моторному методу, указываемое в числителе, и сортность на богатой смеси — в знаменателе дроби.

Авиационные бензины используются в поршневых авиационных двигателях. В отличие от автомобильных двигателей в авиационных во многих случаях топливо впрыскивается в систему давлением. Из-за использования авиационных бензинов в резких условиях требования, предъявляемые к их качеству, более высокие. Для авиационных бензинов базовым бензином

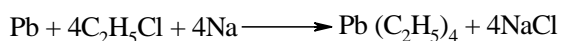
служит бензин каталитического риформинга. Высокооктановыми компонентами для них считаются алкилбензол, изооктан, изопентан и толуол.

Одним из путей повышения детонационной стойкости топлив для двигателей с зажиганием от искры является применение антидетонаторов.

Антидетонаторы — это вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0,5 % с целью значительного улучшения антидетонационных свойств.

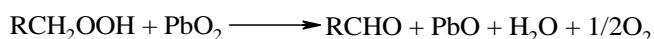
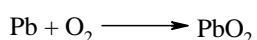
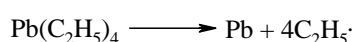
Достаточно эффективным антидетонатором является тетраэтилсвинец —  $Pb(C_2H_5)_4$ .

Тetraэтилсвинец представляет собой светло-жёлтую жидкость с температурой кипения около 200 °С. Её получают при взаимодействии хлористого этила с натрием и свинцом:



При высоких температурах в камере сгорания тетраэтилсвинец разлагается с образованием алкильных радикалов и свинца, который далее окисляется с образованием диоксида свинца. Последний вступает в реакцию с гидроперекисями, разрушая их с образованием малоактивных продуктов окисления и оксида свинца.

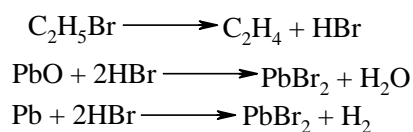
Схему процесса можно представить в следующем:



Оксид свинца окисляется с образованием активного диоксида свинца, который вновь вступает в реакцию с гидроперекисями, прерывая радикальный процесс окисления и тем самым, предотвращая детонацию.

В чистом виде ТЭС применять нельзя, так как на клапанах, свечах и стенках цилиндра накапливается свинец и окись свинца, что конечно нарушает работу двигателя. Для удаления свинцового нагара к ТЭС добавляют, так называемые, выносители свинца — различные галогеналкилы. При термическом разложении последние выделяют галогенводород или галоген.

Они образуют со свинцом и окисью свинца соли, которые при высоких температурах двигателя находятся в газообразном состоянии



В качестве альтернативы ТЭС для повышения детонационной стойкости автомобильных бензинов допущены и используются органические соединения марганца (метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца), железа (ферроцен), ароматические амины (N-метиланилин, ксилидины)

Широкое распространение при производстве высокооктановых бензинов получил метил-третичнобутиловый эфир (МТБЭ), который имеет октановые числа 115-135 по исследовательскому методу и 98-100 по моторному.

Детонационная стойкость индивидуальных углеводородов зависит от их химического состава.

**Алканы нормального строения.** Только метан, этан, пропан и бутаны имеют высокие октановые числа (порядка 100). Начиная с пентана, углеводороды этого ряда характеризуются очень низкой ДС как на бедных, так и на богатых смесях. Существует почти линейная зависимость ДС от молекулярной массы. Чем выше молекулярная масса, тем ниже ДС. Приемистость к ТЭС этих углеводородов, наоборот, достаточно велика и может достигать 20-25 единиц октанового числа.

**Алканы разветвлённого строения (изоалканы).** Разветвление молекул предельного ряда резко повышает их ДС. Так, например, у октана октановое число —20, а у 2,2,4-триметилпентана —100. Наибольшие октановые числа и сортность отмечаются для изомеров с парными метильными группами у одного углеродного атома (неогексан, триптан, эталонный изооктан), а также у других триметильных изомеров октана.

Приемистость к ТЭС у разветвленных алканов также достаточно велика.

Благодаря своим высоким антидетонационным свойствам, проявляющимся при работе как на бедных, так и на богатых смесях, изоалканы C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> весьма желательные компоненты бензинов.

**Алкены (моноолефины).** Появление двойной связи в молекуле углеводородов нормального строения вызывает значительное повышение ДС по сравнению с соответствующими предельными углеводородами. На величину октанового числа оказывает влияние также местоположение двойной связи. Чем она ближе к центру молекулы, тем октановые числа выше. Разветвление молекул ведёт к увеличению октановых чисел, но в меньшей степени, чем это отмечалось для алканов.

Приемистость к ТЭС непредельных углеводородов очень мала, а для таких углеводородов, как пентен-1, октен-2,2,2,4-триметилпентен-1, равна нулю. Это объясняется, тем, что перекиси алкенов настолько неустойчивы, что легко разлагаются даже в отсутствие ТЭС.

**Цикланы (нафтеновые углеводороды).** Первые представители рядов циклопентана и циклогексана обладают хорошей ДС; особенно это относится к циклопентану. Их приемистость к ТЭС также достаточно высока. Эти углеводороды являются ценными составными частями бензинов. Наличие боковых цепей нормального строения в молекулах как циклопентановых, так и циклогексановых углеводородов, приводит к снижению их октанового числа. При этом, чем длиннее цепь, тем ниже октановые числа. Разветвление боковых цепей и увеличение их количества повышает ДС цикланов.

**Ароматические углеводороды.** Почти все простейшие ароматические углеводороды ряда бензола при работе на бедных и, особенно, на богатых смесях обладают большой стойкостью против детонации. Октановые числа их близки к 100 или даже выше, а сортность >200. Наличие боковых цепей, особенно разветвленных, еще больше повышает ДС на богатой смеси. Исключение составляет только о-ксилол. Приемистость к ТЭС ароматических углеводородов при работе на бедных смесях очень низка. Это связывается с тем обстоятельством, что, например, бензол в условиях предпламенного окисления вообще не образует перекисей. Ароматические углеводороды и ароматизированные бензины наряду с алканами разветвленного строения, — в настоящее время лучшие компоненты высокосортных бензинов. Именно на

путях ароматизации будет решаться проблема обеспечения автомобильного парка высокооктановыми бензинами. Ограничивается содержание бензола (не более 1%), что связано с его токсичностью.

Детонационная стойкость бензинов характеризуется также дорожным октановым числом.

Автомобильные бензины выпускают марки А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95.

Тракторные топлива – это топлива, работающие по принципу карбюраторных двигателей, состоящие из лигроиновой фракции, выкипающие при 120-130<sup>0</sup>С и керосиновой, выкипающей при 150-315 <sup>0</sup>С. Эти реакции могут использоваться в карбюраторах только после нагревания.

### **Химическая стабильность бензинов**

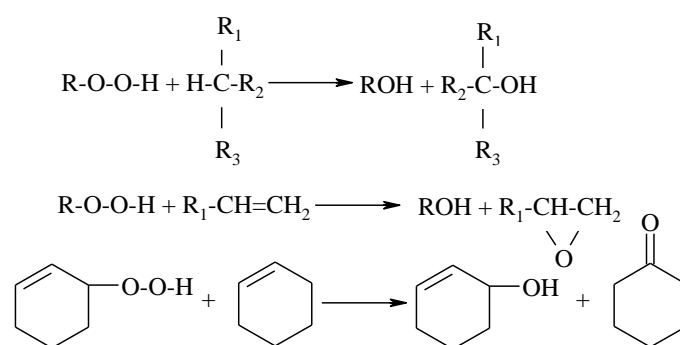
Этот показатель характеризует способность бензина сохранять свои свойства и состав при длительном хранении, перекачках, транспортировании.

Прямогонные бензины и другие нефтепродукты, не содержащие непредельных углеводородов, химически стабильны и при длительном хранении не изменяют своего состава и свойств. Иначе обстоит дело с продуктами крекинга и пиролиза. Наличие в их составе непредельных углеводородов и особенно таких реакционноспособных, как диолефины и циклоолефины, является причиной их химической нестабильности. В этих продуктах во время хранения интенсивно развиваются процессы окисления, полимеризации и конденсации, приводящие в конечном итоге к накоплению смол. Этот процесс получил название смолообразования. Накопление смол в крекинг-бензине резко ухудшает его эксплуатационные свойства, и он становится непригодным к употреблению: смолы, растворенные в бензине, оседают в топливоподающей системе и засоряют ее. Сгорание осмоленного бензина вызывает усиленное нагарообразование на деталях поршневой группы. Кроме того, в результате окисления в бензине накапливаются кислые продукты, вызывающие коррозию. Детонационная стойкость бензина при этом также понижается.

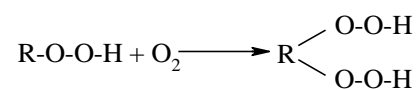


При хранении крекинг-бензинов и других дистиллятов вторичного происхождения, растворенный в них кислород окисляет наиболее нестойкие непредельные соединения. В результате образуются небольшие количества перекисей. Эти перекиси затем активируют дальнейшие процессы. Индукционный период, наблюдаемый во время хранения и при ускоренном аналитическом окислении — это время, в течение которого происходит первоначальное окисление, когда количество образовавшихся перекисей ещё недостаточно для автокатализа. В дальнейшем окисление резко ускоряется в результате развития свободно-радикального цепного процесса. Сами гидроперекиси претерпевают разнообразные дальнейшие превращения. Могут протекать следующие реакции:

1. Образование окисей, спиртов и других соединений за счёт взаимодействия углеводородов с гидроперекисями:

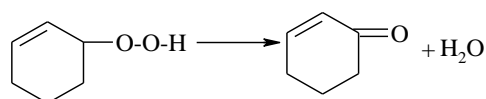


2. Дальнейшее окисление гидроперекисей с образованием новых гидроперекисных групп

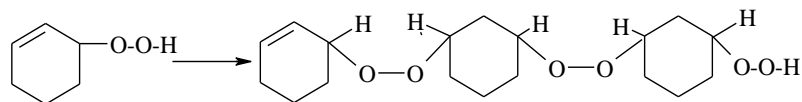
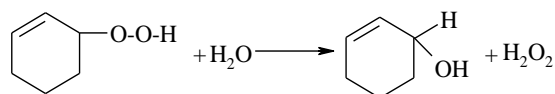


Многоатомные гидроперекиси очень нестабильны и быстро распадаются, причем распад может идти и по связям С-С. В результате распада образуются кислоты, кетокислоты, альдегиды, кетоны, спирты, т. е. самые различные кислородсодержащие вещества.

3. Полимеризация ненасыщенных гидроперекисей с разрушением и сохранением перекисной группы и многие другие превращения.



На более поздней стадии образуется спирт



Получаются димеры и тримеры, легко расщепляющиеся под действием воды с образованием спиртов, кетокислот и кетоспиртов. Все эти соединения в дальнейшем реагируют друг с другом, образуя смолообразные вещества типа кислых эфиров. Другие углеводороды, например, тетралин, через гидроперекись окисляются до кетонов, diketонов и альдегидокислот.

Альдегидокислоты затем легко превращаются в смесь оксикислот и двухосновных кислот. Все эти кислоты склонны к уплотнению путем конденсации, что в конечном итоге и приводит к образованию смолообразных конечных продуктов окисления,

Химическая стабильность светлых нефтепродуктов против окисления в условиях хранения — их важная эксплуатационная характеристика. Нормируемыми показателями стабильности служат:

- 1) содержание фактических смол (мг/100 мл) при выпаривании образца топлива в струе воздуха;
- 2) длительность индукционного периода (в мин) при ускоренном окислении в бомбе под давлением кислорода 7 кг/см<sup>2</sup> при температуре 100 °С.

По количеству фактических смол можно судить о кондиционности продукта в момент определения. Для продуктов различного происхождения и назначения по техническим нормам устанавливается предельно допустимое количество фактических смол (например, для автобензинов — не более 10 мг на 100 мл бензина).

Индукционным периодом называется время (в мин.), в течение которого

бензин в условиях испытания практически не поглощает кислород. Об этом судят по кривой давления кислорода в бомбе во время испытания. По окончании индукционного периода скорость окисления резко возрастает, кислород начинает расходоваться, а давление в бомбе — снижаться. Нормами на автобензины предусматривается длительность индукционного периода не менее 360-800 мин для разных сортов. Для химической стабилизации крекинг-бензинов их подвергают очистке и добавляют к ним антиокислительные присадки.

Химическая стабильность бензинов в определённой степени может быть охарактеризована «йодным числом», которое является показателем наличия в бензине непредельных углеводородов. Йодное число нормируется для авиационных бензинов, так как вовлечение в их состав нестабильных бензинов недопустимо.

Химическая стабильность этилированных бензинов зависит также от содержания в них этиловой жидкости, так как ТЭС при хранении подвергается окислению с образованием нерастворимого осадка.

Авиационные бензины практически не содержат непредельных углеводородов, но содержание в них ТЭС значительно выше, чем в автомобильных бензинах. Поэтому их химическая стабильность характеризуется «периодом стабильности» и определяется в основном наличием ТЭС.

Для повышения химической стабильности к топливам добавляют антиокислительные присадки: ФГ-16, ионол, агидол и др.

Повышение химической стабильности бензиновых фракций достигается также процессами облагораживания бензинов, которое достигается: олигомеризационной очисткой с последующей гидроочисткой, крекингом нестабильных бензинов в смеси с вакуумными газойлями; специальной гидроочисткой.

### **Коррозионная активность бензинов**

Коррозионная активность бензинов обуславливается наличием в них неуглеводородных примесей, в первую очередь, сернистых и кислородных

соединений и водорастворимых кислот и щелочей. При квалификационных испытаниях она оценивается кислотностью, общим содержанием серы, содержанием меркаптановой серы, испытанием на медной пластинке и содержанием водорастворимых кислот и щелочей. Из них более чувствительным и характеризующим действительную коррозионную активность бензинов является проба на медную пластинку. Содержание, так называемой, "меркаптановой" серы в товарных бензинах не должно превышать 0,01 %. При её большем содержании бензины следует подвергать демеркаптанизации (щёлочная экстракция и каталитическая регенерация раствора меркаптида натрия кислородом воздуха).

В технических условиях на автомобильные бензины регламентируется только общее содержание серы.

Эффективным средством защиты от коррозии топливной аппаратуры является добавление в бензины специальных антикоррозионных или многофункциональных присадок.

### **Характеристики автомобильных и авиационных бензинов**

В настоящее время производят автобензины: А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95 (табл. 21.2); Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95, Супер-98 (табл. 21.3) и Бензин-регуляр (Регуляр Евро-92), Премиальный бензин (Премиум Евро-95 и Супер Евро-98) (табл.).

В порядке испытаний в некоторых регионах производят бензины с ферроценовым антидетонатором. В большинстве стран мира, как правило, выпускают два сорта автобензина: регулярный с ОЧИМ 85-86 и премиальный с ОЧИМ не ниже 97, а также в небольшом объёме наиболее высокооктановый Super с >100.

В последние годы в США и западно-европейских странах начали выпускать более экологичные неэтилированные автобензины с ограниченным содержанием суммарной ароматики (менее 25 %), бензола (менее 1 %), олефинов (менее 6,5 %) и серы (менее 0,01 %), так называемые, реформулированные бензины.

Авиационные бензины выпускают двух марок: Б-91/115 и Б-95/130. Они отличаются от автобензинов главным образом по содержанию ТЭС, давлению насыщенных паров и дополнительными требованиями на некоторые другие показатели их качества.

### **Альтернативные моторные топлива**

Непрерывный рост потребности в жидких моторных топливах и ограниченность ресурсов нефти обуславливают необходимость поисков новых видов топлив, получаемых из ненефтяного сырья. Одним из перспективных направлений является получение моторных топлив из таких альтернативных источников сырья, как уголь, сланец, тяжёлые нефти и природные битумы, торф, биомасса и природный газ. С помощью той или иной технологии они могут быть переработаны в синтетические моторные топлива типа бензина, керосина, дизельного топлива или в кислородсодержащие углеводороды — спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, которые могут стать заменителем нефтяного топлива или служить в качестве добавок, улучшающих основные эксплуатационные свойства топлив, например, антидетонационные. К настоящему времени разработаны многие технологии производства синтетических моторных топлив. Ведутся исследования по получению моторных топлив из угля (прямым его ожижением или путем предварительной газификации в синтез-газ) в рамках специальной комплексной программы.

Исключительно перспективным является прямое использование природного газа в транспортных и энергетических установках. Появляется все больше автомобилей, рассчитанных на использование газового топлива в сжатом или сжиженном состоянии.

Мировой парк автомобилей, эксплуатируемых в настоящее время на газовых топливах оценивается в 5,0 млн. шт. На автомобилях сжатый природный газ, состоящий преимущественно из метана, хранят и эксплуатируют в баллонах при давлении до 20 МПа. Природный газ обладает высокими антидетонационными свойствами (ОЧИМ около 110), что позволяет

существенно повысить степень сжатия двигателя и тем самым литровую мощность двигателя, снизить удельный расход топлива.

При работе двигателя на сжатом природном газе (СПГ) межремонтный пробег в 2 раза выше, чем на бензине, и существенно меньше расход масла. Недостатком СПГ является необходимость использования специальных толстостенных баллонов. Сжиженные нефтяные газы (СНГ), содержащие преимущественно пропан и бутан, в качестве автомобильных топлив имеют ряд преимуществ перед сжатыми газами, и поэтому в настоящее время находят более широкое применение. СНГ — качественное углеводородное топливо с высокими антидетонационными свойствами (ОЧИМ около 110), широкими пределами воспламенения, хорошо перемешивается с воздухом и практически полностью сгорает в цилиндрах. В результате автомобиль на СНГ имеет в 4-5 раз меньшую токсичность в сравнении с бензиновым. При работе на СНГ полностью исключается конденсация паров топлива в цилиндрах двигателя, в результате не происходит сжижения картерной смазки. Образование нагара крайне незначительно. К недостаткам СНГ следует отнести высокую их летучесть и большую взрывоопасность.

В связи с удорожанием нефти и ограничением применения ТЭС в последние годы во многих странах мира наметилась тенденция к возрастающему использованию кислородсодержащих соединений в товарных высокооктановых автобензинах. Среди них достаточно широкое применение находят метиловый (МС), этиловый (ЭС) и третбутиловый (ТБС) спирты и, особенно, метилтретбутиловый эфир (МТБЭ), обладающие (табл.21.4) высокими октановыми числами, низкими температурами кипения, что позволяет повысить ОЧ головных фракций и тем самым улучшить коэффициент распределения ДС, а также достаточно высокой теплотой сгорания. Из спиртов наиболее широкими сырьевыми ресурсами обладает метанол. Его можно производить из газа, угля, древесины, биомассы и различного рода отходов. Безводный метанол хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, однако малейшее попадание воды вызывает

расслаивание смеси. У метанола ниже теплота сгорания, чем у бензина, он более токсичен. Тем не менее, метанол рассматривают как топливо будущего. Ведутся также исследования по непрямому использованию метанола в качестве моторных топлив. Так, разработаны процессы получения бензина из метанола на цеолитах типа ZSM.

Среди кислородсодержащих высокооктановых компонентов наиболее перспективными и ныне широко применяемыми оксигенатами в составе зарубежных автобензинов являются эфиры. Обладая высокими антидетонационными свойствами, они хорошо смешиваются с бензинами, практически не вызывают коррозии и не требуют переделок в системах питания автомобилей. Они имеют меньшую плотность, соизмеримую с углеводородами теплоту испарения, преимущественно повышают детонационную стойкость головных фракций автобензинов. Среди эфиров по ресурсам производства наиболее перспективным является метилтретбутиловый эфир (МТБЭ). На основании положительных государственных испытаний в России разрешено производство и применение автобензинов с содержанием МТБЭ до 11 % масс.

## **ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА**

Дизельные двигатели являются разновидностью двигателей внутреннего сгорания. В дизельных двигателях тепловая энергия преобразуется в механическую посредством передачи на поршень работы расширения газообразных продуктов сгорания топлива с участием кислорода воздуха.

В дизельных двигателях в отличие от карбюраторных, в камере сгорания впрыскиваемое жидкое топливо самовоспламеняется вследствие достаточно высокой температуры в конце предшествующего цикла сжатия.

Дизельные двигатели классифицируют по средней скорости хода поршня. К тихоходным относятся двигатели со средней скоростью поршня менее 6,5 м/с, к быстроходным – более 6,5 м/с.

К свойствам дизельных топлив, определяющих их качество сгорания, относятся температура самовоспламенения и индукционный период самовоспламенения, фракционный состав, вязкость, температуры застывания и помутнения, коррозионная активность, пожароопасность, фильтруемость.

Температура самовоспламенения топлива зависит от его состава и особенно от сгорания входящих в него углеводородов. Топлива, имеющие слишком высокую температуру самовоспламенения, не пригодны для дизельных двигателей. Чем более ароматизировано топливо, чем меньше боковых парафиновых цепей содержат ароматические углеводороды и чем короче эти цепи, тем выше температура его самовоспламенения. Температура самовоспламенения понижается при увеличении концентрации кислорода в воздухе и повышении давления в цилиндре.

Индукционный период самовоспламенения зависит от химического состава топлива. Топлива, состоящие из парафиновых, а также из нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными парафиновыми цепями, имеют наименьший индукционный период.

Ароматические топлива в отличие от парафинистых топлив самовоспламеняются после длительного индукционного периода и сгорают мгновенно с образованием большого количества газов, вызывающих ударные нагрузки на поршень и разрушения двигателей.

Антидетонационные свойства дизельных топлив можно оценивать по химическому составу.

Эталонными топливами в этом случае могут быть углеводороды парафинового и ароматического рядов. Ими являются цетан и  $\alpha$ -метилнафталин. Показателем дизельных топлив является цетановое число. Это процентное содержание цетана в смеси его с  $\alpha$ -метилнафталеном. Степень парафинистости нефтяных фракций определяется плотностью и анилиновой точкой и для оценки качества дизельных топлив пользуются дизельным индексом:

$$ДИ = t_{ан} \cdot \rho / 100$$



В отличие от бензинов в состав дизельных топлив входят ВМ парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие высокие температуры плавления. При понижении температуры эти углеводороды выпадают в осадок в виде кристаллов и топливо мутнеет. При дальнейшем понижении топливо теряет текучесть. Для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив применяются три способа:

- 1) Адсорбционная или карбамидная депарафинизация
- 2) Снижение конца температуры кипения топлива
- 3) Добавление к топливам депрессорных присадок, снижающих температуру застывания

Коррозионная активность дизельных топлив также зависит от наличия серо- и кислородсодержащих. Она оценивается общим содержанием серы, меркаптановой серы, сероводорода. Поэтому выпускают малосернистые топлива и применяют различные присадки.

Дизельные топлива характеризуются сравнительно низкой пожароопасностью.

Пожароопасность дизельных топлив оценивают по температуре вспышки в закрытом тигле.

Для быстроходных дизелей установлены следующие марки топлив: Л – летние, З – зимние, А – арктические. Для тихоходных дизелей выпускаются две марки топлива ДТ и ДМ. ДТ – это смесь дистиллятных и остаточных продуктов. ДМ рекомендуется для тихоходных судовых дизелей.

## **РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА**

В авиации применяют воздушно-реактивные двигатели, в которых в качестве окислителя для топлива используется кислород набегающего потока атмосферного воздуха.

Воздушно-реактивные авиационные двигатели на 2 большие группы: бескомпрессорные и компрессорные. В бескомпрессорных двигателях воздух, входящий в зону горения, сжимается исключительно за счет скоростного

напора набегающего потока воздуха при полете. Разновидностью этой системы являются прямоточные воздушно-реактивные двигатели. Они являются эффективными и экономичными при сверхзвуковых скоростях.

Современная транспортная авиация работает на газотурбинных компрессорных двигателях. Они делятся на турбореактивные и турбовинтовые двигатели. Турбореактивные двигатели могут быть осевыми и центробежными компрессорами.

Разновидностью турбореактивных двигателей являются турбовинтовые. У турбовинтового двигателя тяга в основном создается воздушным винтом и частично газами, истекающими через реактивное сопло в атмосферу.

Процесс сгорания топлива в реактивных двигателях происходит в газоздушном потоке в камерах сгорания. Воздух в большом избытке подается компрессором. Часть воздуха подается в зону горения, а другая часть расходуется для охлаждения газовой турбины. Как и в дизелях топливо впрыскивается в сжатый воздух, но поджигается электрической искрой. В этом случае происходит непрерывность как подачи воздуха и топлива и сгорания топлива и образования струи горячих газов, т.е. все стадии протекают в одном потоке, который подразделяется на 3 зоны:

- 1) Смесеобразования
- 2) Горения
- 3) Смещения продуктов сгорания с охлаждающим воздухом, где происходит сгорание топлива.

К реактивным топливам предъявляются следующие требования:

- топливо должно полностью испаряться, легко воспламеняться и быстро сгорать в двигателе без срыва пламени, не образуя паровых пробок в системе питания, нагара и др. отложений;
- объемная теплота сгорания топлива должна быть высокой;
- топливо должно легко прокачиваться по системе питания при любой экстремальной температуре его эксплуатации;

- топливо и продукты его сгорания не должны вызывать коррозию деталей двигателя;
- топливо должно быть стабильным и менее пожароопасным при хранении и применении.

Первый тип реактивных топлив, который наиболее распространен, - керосины с пределами выкипания 135-150 и 250-280<sup>0</sup>С. К ним относятся топлива Т-1, ТС-1 и РТ, зарубежные – JR-5. Второй тип – это топливо широкого фракционного состава (60-280<sup>0</sup>С) являющиеся смесью бензиновой и керосиновой фракции. К ним относятся Т-2, зарубежные - JR-4. Третий тип – реактивное топливо для сверхзвуковых самолетов: утяжеленная керосино-газойлевая фракция с пределом выкипания 195-315<sup>0</sup>С (Т-6, зарубежные - JR-6).

Горючесть является важным эксплуатационным свойством реактивных топлив. Она оценивается такими показателями как удельная теплота сгорания, плотность, высотой некоптящего пламени, люминометрическим числом и содержанием ароматической углеводородов.

Важнейшими из них для реактивных топлив являются теплота сгорания и плотность. Теплота сгорания наивысокая среди углеводородов у алканов, далее циклоалканов, а затем ароматических. Поэтому в настоящее время используют индивидуальные углеводороды, обладающие необходимым комплексом свойств.

Плотность реактивного топлива определяет дальность полета, поэтому имеется необходимость получения топлив с максимально высокой плотностью.

Высота некоптящего пламени – показатель, указывающий на склонность топлива к нагарообразованию. Этот показатель зависит от содержания ароматических углеводородов и фракционного состава.

Люминометрическое число характеризует интенсивность теплового излучения пламени при сгорании топлива, является также косвенным показателем склонности топлива и нагарообразованию. Склонность топлива к

нагарообразованию в сильной степени зависит от содержания ароматических углеводородов. Люминометрическое число как и октановое число определяется сравнительным методом эталонного топлива. В качестве эталона в этом случае используется тетралин и октан, люминометрическое число которых равно соответственно 0 и 100.

Прокачиваемость реактивных топлив оценивают такими показателями, как кинематическая вязкость, температура начала кристаллизации, содержание мыл нафтеновых кислот.

Для воздушно-реактивных двигателей топлива готовят преимущественно из дистиллятных прямогонных фракций, они практически не содержат алкенов и имеют низкие йодные числа, следовательно обладают достаточно высокой химической стабильностью. Для повышения химической стабильности гидроочищенных топлив добавляют антиокислительные присадки (типа ионола).

Химическая стабильность реактивных топлив оценивается по йодным числам и содержанию фактических смол.

Термоокислительная стабильность характеризует склонность реактивных топлив к окислению при повышенных температурах с образованием осадков и смолистых отложений.

Коррозионная активность оценивается содержанием общей серы, сероводорода и меркаптановой серы, содержанием водорастворимых кислот и щелочей, кислотностью и испытанием на медной пластинке. Топлива должны выдерживать испытание на медной пластинке, а также в них должны отсутствовать сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи.

Электрические свойства – топлива определяют пожароопасность процесса заправки им топливозаправщиков и летательных аппаратов и работу топливоизмерительной аппаратуры. Электропроводность реактивных топлив не является постоянной величиной, зависит от температуры и увеличивается ее ростом.

Выпускаются следующие марки реактивных топлив Т-1, ТС-1, Т-2 и РТ для дозвуковой авиации, Т-6 – для сверхзвуковых самолетов. Т-1 – это прямогонная керосиновая фракция малосернистых нефтей, который производится в очень малых количествах. Т-2 – это топливо широкого фракционного состава, в настоящее время не производится. Наиболее массовым являются топлива ТС-1, РТ. ТС-1 – это прямогонная фракция сернистых нефтей, отличается от Т-1 более легким фракционным составом. Топливо РТ разработано взамен Т-1 и ТС-1. Для улучшения эксплуатационных свойств в топливо РТ вводят противоизносные присадки, антиокислительные, антистатические, антикристаллизующие и т.д.

Реактивное топливо Т-6 является глубокогидроочищенной утяжеленной керосино-газойлевой фракцией прямой перегонки нефти. В ней низкое содержание серы, смол, ароматических углеводородов, обладает высокой термической стабильностью, малокоррозионной активностью.

## **ГАЗОТУРБИННЫЕ И КОТЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА**

Газотурбинные двигатели в отличие от поршневых имеют малые габариты, быстрый запуск и простоту управления, возможность работать на КПД.

К газотурбинным топливам в сравнении с реактивными предъявляются сравнительно низкие требования к качеству.

Наиболее важной требование к ним – низкое содержание ванадия, натрия и калия. Выпускаются две марки газотурбинных топлив. А – для газотурбинных установок и Б – для судовых и энергетических установок. Эффективным средством борьбы с ванадиевой коррозией является введение присадок на основе солей меди, цинка, магния, кобальта и т.д. Практическое применение нашли магниевые соли синтетических жирных кислот  $C_{19}$ - $C_{20}$  и т.д.

Котельные топлива являются наиболее массовым нефтепродуктом.

Выпускаются следующие марки котельных топлив:

- 1) Флотские мазуты марки Ф-5 и Ф-12. Ф-5 получается смешиванием мазута и гудрона сернистых нефтей с дистиллятными фракциями прямой перегонки и вторичных процессов.
- 2) Топочные мазуты 40 и 100 предназначаются для всех котельных и нагревательных установок
- 3) Топлива для мартеновских печей

### **Лекция 15.**

#### **Смазочные масла и присадки**

При работе трущихся частей механизмов между ними возникает трение. При этом происходит износ поверхности движущихся частей двигателей, станков, машин, и увеличиваются энергетические затраты на преодоление сухого трения. Чтобы предотвратить это применяются смазочные масла. При наличии масляной смазки сухое трение металлических поверхностей заменяется трением слоёв вязкой жидкости между собой. Сила сцепления между молекулами масла и материала смазываемой поверхности превышает силу взаимного сцепления молекул масла, вследствие чего на поверхности металла образуется прочный слой смазывающего материала. Наличие такого слоя исключает возможность сухого трения, а так как коэффициент трения между слоями жидкой смазки в несколько десятков раз ниже коэффициента сухого трения, то энергетические затраты на преодоление сил трения при использовании смазки значительно снижаются.

По химическому составу нефтяные масла представляют собой смесь углеводородов молекулярной массой 300-750, содержащих в составе молекул 20-60 атомов углерода. Базовые масла состоят из групп изопарафиновых, нафтено-парафиновых, нафтено-ароматических и ароматических углеводородов различной степени цикличности, а также гетероорганических соединений, содержащих кислород, серу и азот. Именно элементарноорганические соединения (в основном кислородсодержащие) являются основой смол, содержащихся в базовых маслах. Химический состав базовых масел и структура входящих в их состав углеводородов определяются как природой перерабатываемого сырья, так и технологией его переработки.

Условно все входящие в состав масляной фракции группы углеводородов и соединений можно разделить на желательные и нежелательные в составе масла.

Желательные компоненты: изопарафиновые, нафтено-парафиновые, моно- и бициклические ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями; именно содержание в масле этих групп углеводородов обеспечивает оптимальное сочетание эксплуатационных

свойств и хорошую стабильность в процессе эксплуатации.

Нежелательные компоненты: твёрдые парафиновые углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, смолистые и асфальто-смолистые соединения.

По фракционному составу масла представляют собой высококипящие продукты, так как их вырабатывают из нефтяных фракций, выкипающих при температуре выше 300 °С.

Основной объём масел вырабатывают с применением экстракционных процессов разделения сырья (дистиллятов и гудронов): селективной очистки растворителем (фенолом, фурфуролом или N-метил-пирролидоном), деасфальтизации гудронов пропаном и сольвентной депарафинизацией рафинатов селективной очистки в кетонсодержащем растворителе.

По назначению масла делятся на смазочные и специальные. Различают следующие группы смазочных масел:

1. Моторные масла (для поршневых и реактивных двигателей).
2. Индустриальные масла.
3. Трансмиссионные и гидравлические масла.
4. Энергетические масла.

#### **Моторные масла (для поршневых и реактивных двигателей)**

Важную группу смазочных масел составляют моторные масла для карбюраторных, автотракторных, дизельных и авиационных двигателей. В зависимости от вязкости моторные масла делят на классы (табл.).

Таблица

**Классы вязкости моторных масел**

Класс вязкости	Пределы вязкости мм <sup>2</sup> /с, при 100 °С		Максимальное значение вязкости при -18 °С, мм <sup>2</sup> /с	Класс вязкости	Пределы вязкости, мм <sup>2</sup> /с, при 100 °С		Максимальное значение вязкости при -18 °С, мм <sup>2</sup> /с
	не менее	не более			не менее	не более	
1	2	3	4	5	6	7	8
Зз	3,8	–	1250	16	15,0	18,0	–
4з	4,1	–	2 600	20	18,0	23,0	–
5з	5,6	–	6 000	Зз/8	7,0	9,5	1250
6з	5,6	–	10 400	4з/6	5,6	7,0	2 600
6	5,6	7,0	–	4з/8	7,0	9,5	2 600
8	7,0	9,5	–	4з/10	9,5	11,5	2 600
10	9,5	11,5	–	5з/14	13,0	15,0	6 000
12	11,5	13,0	–	6з/10	9,5	11,5	10 400
14	13,0	15,0	–	6з/16	15,0	18,0	10 400

В марке масла указывают значение кинематической вязкости при 100 °С, а для загущенных масел существует двойная маркировка: в числителе приводят вязкость при -18 °С, в знаменателе —

вязкость при 100 °С, индекс «з» указывает на присутствие загущающей присадки.

### **Индустриальные масла**

Индустриальные масла предназначены для смазывания различного промышленного оборудования. В марках всех индустриальных масел цифра показывает значение кинематической вязкости при 50 °С. Основные группы индустриальных масел (табл.) охарактеризованы ниже:

1) масла общего назначения серии И (И-5А, И-8А, И-12А и т.д.) применяют для смазки текстильных машин, металлорежущих станков, подшипников, контрольно-измерительных приборов; используют в качестве рабочих жидкостей в гидравлических системах станочного оборудования и автоматических линий, а также для технологических нужд (жирование кож, изготовление пластичных смазок, косметических кремов и т.д.); эти масла не содержат присадок, их вязкость колеблется от 4-5 (И-5А) до 90-118 (И-100А) мм<sup>2</sup>/с;

2) масла для высокоскоростных механизмов (ИГП-4, ИГП-6 и др.) применяют для смазки различного станочного оборудования, зубчатых, червячных и винтовых передач; они содержат различные присадки (антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные);

3) масла для гидравлических систем промышленного оборудования (ИГП-18, ИГП-30, ИГП-72, ИГП-91) используют для обеспечения надежной работы станков, автоматических линий, прессов, редукторов;

4) масла серий ИРп и ИСп служат для смазывания зубчатых передач и червячных механизмов, а масла серии ИТП — для смазывания тяжело нагруженных редукторов и коробок скоростей;

5) масла серий ИНСп и ИГНСп используют для направляющих скольжения;

6) телеграфное масло и сепараторные масла Л и Т применяют в специфических областях.

Масла для прокатных станков предназначены для смазываний зубчатых передач и подшипников жидкостного трения. Выпускают масла для прокатных станков марок П-28, ПС-28, П-8П (цифры — вязкость при 100 °С в мм<sup>2</sup>/с).

Масла вакуумные применяют в качестве рабочих жидкостей вакуумных насосов; они отличаются узким фракционным составом, малой испаряемостью и низким давлением насыщенных паров; вырабатываются марки ВМ-1, ВМ-3, ВМ-4, ВМ-5, ВМ-6.

Масла цилиндры предназначены для смазывания горячих частей паровых машин. В машинах, работающих с использованием насыщенного пара, применяют лёгкие масла И-24, а в машинах, где рабочим телом является перегретый пар, — тяжёлые масла 38 и 52 (цифры — средняя вязкость при 100 °С в мм<sup>2</sup>/с).



## Энергетические масла

Энергетические масла подразделяют на:

а) турбинные масла, предназначенные для смазывания и охлаждения подшипников паровых, гидравлических и газовых турбин, турбонасосов, турбокомпрессоров, для систем регулирования турбоагрегатов; смена отработанного масла в этих машинах является сложной операцией, поэтому турбинные масла должны обладать повышенной стойкостью против окисления, не выделять продуктов коррозии и окисления; выпускают масла Тп-22, Тп-30, Тп-46, Т<sub>2</sub>2, Т<sub>3</sub>0, Т46, Т57 (цифры — вязкость при 50 °С в мм<sup>2</sup>/с, буква «п» — присадка)

б) компрессорные масла, служащие для смазки цилиндров и клапанов компрессорных машин и в качестве уплотнительной среды для герметизации камеры сжатия; масла К-8з, К-12, К-19, К.С-19, К-28 применяют в поршневых и ротационных машинах, а масла ХА (фригус), ХА-23, ХА-30, ХФ-12-16 и др.— для холодильных компрессоров; получают глубокой очисткой нефтяных фракций;

в) электроизоляционные масла, обеспечивающие изоляцию токонесущих частей электрооборудования, служат теплоотводящей средой; в эту группу входят трансформаторные масла Т-750, Т-1500, ТК.п; кабельные КМ-25, МН-4; конденсаторное (табл.).

## Трансмиссионные и гидравлические масла

Трансмиссионные масла используют в зубчатых зацеплениях коробки передач, зацеплениях картера, заднего моста и рулевого управления транспортных машин; они работают в условиях трения, более жестких, чем трение в других механизмах, в широком интервале температур (от -50 до 150 °С и выше). Выпускают трансмиссионные масла без присадок (ТС-14,5), с противоизносными (ТЭп-14,5) и противозадирными (ТСп-10, ТСЗп-8) присадками.

Осевые масла служат для смазывания осей колесных пар железнодорожных вагонов и тепловозов, подшипников и других узлов трения. Осевые масла представляют собой неочищенные мазуты. Выпускают осевые масла марок Л (летнее), З (зимнее), С (северное).

Приборные масла предназначены для смазывания контрольно-измерительных приборов (масло МВП), счетно-аналитических машин (ПАРФ-1), микроэлектродвигателей, часовых механизмов.

Рабочие жидкости для гидравлических систем (гидравлические масла) подразделяют по назначению на жидкости для гидросистем летательных аппаратов (МГЕ-4А, РМ, ЛЗ-МГ-2), подвижной наземной (ВМГЗ) и корабельной (АУП) техники, гидротормозные и амортизаторные жидкости. Гидравлические масла могут выпускаться без присадок, с добавлением загущающих присадок, ингибиторов коррозии и окисления.

К специальным маслам относятся рабочие жидкости в тормозных системах, пароструйных насосах и гидравлических устройствах, в трансформаторах, конденсаторах, маслonaполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды. К ним относятся также парфюмерные и медицинские масла, представляющие собой бесцветные продукты без запаха.

Вязкость парфюмерного масла при 50<sup>0</sup>С равна 16-24 мм<sup>2</sup>/с. Эти масла, называемые «белыми», получают путём глубокой серноокислотной очистки масляных фракций беспарафинистых нефтей.

### **Пластичные смазки**

Пластичные смазки применяют для смазки узлов трения в случаях, когда невозможно использовать масла из-за отсутствия герметизации или сложности пополнения смазываемого узла смазочным материалом. Смазки также используют для защиты металлических поверхностей от атмосферной коррозии, для уплотнения подвижных и неподвижных соединений (резьбовых, сальниковых и др.). В состав пластичных смазок входят основа, загуститель и уплотнитель. Основой служат нефтяные масла, хлор-, фтор- или кремнийорганические соединения, сложные эфиры или смеси этих соединений. В зависимости от типа загустителей смазки подразделяют на углеводородные (загуститель — парафин или церезин), на неорганические загустители (силикагелевые, бентонитовые), кальциевые, комплексные кальциевые, натриевые, натриево-кальциевые, литиевые, бариевые, алюминиевые. В качестве наполнителя используют краситель, графит и др. Для улучшения вязкостных и адгезионных свойств, термоокислительной стабильности в смазки добавляют различные присадки.

По консистенции смазки классифицируют на твёрдые, пластичные, полужидкие; по назначению — на антифрикционные (солидолы, униолы, дисперсол, литол, графитол, аэрол и др.), консервационные или защитные (ПВК, ВНИИСТ-2, ЗЭС, АМС, мовиль, НГ-216 и др.), уплотнительные (ЛЗ-162, Р-416, Р-113, ЛЗ-ГАЗ-41 и др.) и канатные (торсиолы, КФ-10 и др.). Выпускают свыше 140 видов смазок, различающихся вязкостью, пределом прочности, пенетрацией, температурой каплепадения, испаряемостью, стабильностью против окисления и другими свойствами.

### **Эксплуатационные свойства смазочных масел**

Основными эксплуатационными характеристиками нефтяных смазочных масел являются вязкостно-температурные свойства, устойчивость против окисления, смазывающая способность, низкотемпературные свойства.

### **Вязкостные свойства масел**

Вязкость является важнейшей эксплуатационной характеристикой масел. Она

непосредственно связана с температурой кипения данной масляной фракции, её средней молекулярной массой, с групповым химическим составом и строением углеводородов.

В масляных фракциях, полученных перегонкой из одной нефти, вязкость увеличивается с повышением температур начала и конца кипения фракции; одновременно возрастают плотность и молекулярная масса. Вязкость масляных фракций различных нефтей, выкипающих в одних и тех же пределах, или даже соответствующих фракций, полученных из одной нефти, но подвергавшихся очистке различными методами, может оказаться неодинаковой. Это зависит от химического состава нефтей, из которых получены масла, или отношения входящих в состав масла углеводородов и других соединений к реагентам, применяемым при очистке.

По уровню вязкости масла можно разделить на маловязкие (3-4 мм<sup>2</sup>/с при 100 °С), средневязкие (4-6мм<sup>2</sup>/с при 100 °С) и вязкие (8-96 мм<sup>2</sup>/с при 100 °С и выше).

Из всех углеводородов нефти парафиновые характеризуются наименьшей вязкостью. Вязкость высокоплавких парафиновых углеводородов с 20-25 углеродными атомами в молекуле чрезвычайно низка (10-12 сст при 38 °С), поэтому добавка их к маслу заметно снижает его вязкость. При удалении парафиновых углеводородов из масла вязкость его, соответственно, повышается.

Различие в строении нормальных и изопарафиновых углеводородов сравнительно мало сказывается на величине вязкости. При разветвлении цепи вязкость парафиновых углеводородов несколько повышается при умеренных температурах (38-50 °С) и снижается при более высокой температуре (100 °С).

Вязкость циклических углеводородов (нафтеновых, ароматических) значительно выше, чем парафиновых. Поэтому основное влияние на абсолютное значение вязкости оказывают циклические углеводороды и их алкилпроизводные.

Вязкость нафтеновых и ароматических углеводородов одинаковой структуры различна. Это различие обусловлено особенностями их строения.

На повышение вязкости циклических углеводородов влияют следующие факторы:

1. увеличение числа колец в молекулах углеводородов;
2. увеличение длины цепи;
3. увеличение числа алкильных цепей;
4. степень разветвления боковых цепей.

Сравнивая уровень вязкости ароматических и нафтеновых углеводородов одинакового строения на основании современных представлений можно констатировать следующие положения:

1. В рядах гомологов бензола, циклогексана и циклопентана одного и того же строения наиболее высокую вязкость имеют гомологи циклогексана, наименьшую — гомологи

бензола; среднее положение занимают гомологи циклопентана;

2. Вязкость полициклических нафтеновых и ароматических углеводородов характеризуется, исходя из следующих положений: вязкость алкилпроизводных декалина выше вязкости соответствующих производных нафталина.

Для масел, работающих в широком диапазоне температур, в частности моторных, большое значение имеют вязкостно-температурные свойства. Необходимо, чтобы вязкость масел с уменьшением температуры повышалась не резко, т.е. чтобы кривая зависимости вязкости от температуры была по возможности более пологой.

Для оценки вязкостно-температурных свойств применяют два показателя: коэффициент вязкости и индекс вязкости. Коэффициент вязкости представляет собой отношение кинематических вязкостей масла при 50 и 100 °С.

Общепринятой является оценка вязкостно-температурных свойств масел по индексу вязкости (ИВ). Этот показатель предложен У. Дином и Т. Девисом, его определяют сравнением вязкости испытуемого масла с вязкостью эталонных масел. Наиболее пологую кривую зависимости вязкости от температуры имеют нормальные алканы, ИВ у них превышает 200. У алканов с разветвлённой цепью он ниже и уменьшается с увеличением степени разветвлённости. Для циклических аренов и циклоалканов характерны следующие особенности:

1. Вязкостно-температурные свойства улучшаются с увеличением отношения углеродных атомов в боковых алкильных цепях к числу углеродных атомов в циклической части молекул;

2. ИВ снижается при увеличении числа колец в молекуле углеводорода;

3. ИВ алкилзамещённых бензола, циклогексана, нафталина и декалина растёт почти пропорционально числу углеродных атомов в молекуле;

4. Циклоалканы имеют лучшие вязкостно-температурные свойства, чем арены.

Чтобы получить масла с высокими вязкостно-температурными свойствами, необходимо максимально удалить из масляных фракций смолисто-асфальтеновые вещества, извлечь (но не полностью) полициклические арены с короткими боковыми цепями. В масле должны быть полностью сохранены алкилзамещённые циклоалканы, арены и циклоалканоарены с большим числом углеродных атомов в боковой цепи.

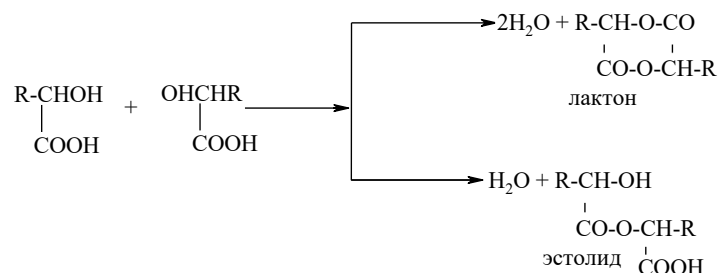
### **Устойчивость масел против окисления**

Важнейший качественный показатель нефтяных масел — их химическая стабильность по отношению к кислороду воздуха. Это относится к моторным, турбинным, компрессорным, трансформаторным и некоторым другим маслам, которые эксплуатируются в условиях циркуляционной смазки, т. е. многократно прокачиваются

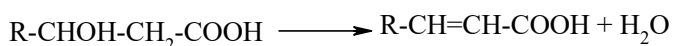
через узлы трения. В рабочих условиях масло находится под воздействием ряда факторов, резко ускоряющих процессы окисления, а именно: повышенной температуры, каталитического влияния различных металлов, контакта с воздухом, автокаталитического воздействия продуктов окисления. Окисление масла происходит либо во всём его объёме или, как говорят, в толстом слое, либо в тонком слое, когда масло прокачивается через цилиндрово-поршневые узлы трения. В последнем случае углеводороды масла находятся в особо тяжёлых условиях температуры и контакта с кислородом воздуха и металлом. При этом говорят о термоокислительной стабильности масел.

Окисление компонентов масла — исключительно сложный процесс, развитие которого в различных направлениях определяется как конкретными условиями эксплуатации, так и химическим составом масла. Первичными продуктами окисления углеводородов являются гидроперекиси. Процесс развивается по радикально-цепному механизму, и, таким образом, его можно считать автокаталитическим. Гидроперекиси в дальнейшем разлагаются и превращаются в другие кислородсодержащие соединения. В реакции окисления вовлекаются все новые и новые углеводороды масла. Некоторые продукты окисления распадаются с разрывом углеродной цепи. Одновременно развиваются и реакции конденсации и окислительной полимеризации. Состав продуктов превращения всё время изменяется и обогащается новыми веществами. В результате в зависимости от условий и химического состава масла в окисленном масле могут накапливаться следующие продукты: низкомолекулярные и высокомолекулярные кислоты, оксикислоты, спирты, альдегиды, кетоны, фенолы и другие вещества.

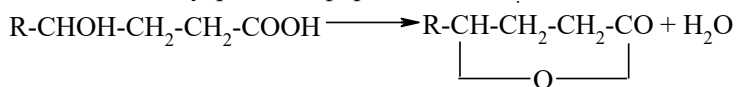
Образующиеся оксикислоты дают начало сложным эфирам и непредельным кислотам.  $\alpha$ -Оксикислоты конденсируются в лактоны или эстолиды



$\beta$ -Оксикислоты легко переходят в ненасыщенные кислоты



$\gamma$ - и  $\delta$ -Оксикислоты конденсируются в циклические внутренние эфиры - лактиды



Окислительная полимеризация фенолов и других ароматических производных и конденсация альдегидов и кетонов приводят к накоплению смол, асфальтенов, асфальтогеновых

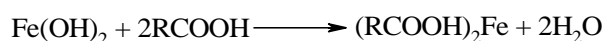
кислот и карбенов.

Наилучший групповой состав масла с точки зрения его химической стабильности отвечает смеси малоциклических нафтеновых, ароматических и гибридных углеводородов с длинными боковыми насыщенными цепями.

Накопление в масле различных продуктов окисления вызывает весьма вредные последствия. Они сводятся к следующему:

1. Низкомолекулярные кислоты интенсивно корродируют металлы и особенно цветные (свинец, кадмий и др.).

2. Высокомолекулярные кислоты в присутствии кислорода и воды реагируют с образующимся в этих условиях гидратом закиси железа:



Соли высших кислот плохо растворяются в маслах, выпадают в осадок и в виде шлама накапливаются на смазываемых поверхностях и в циркуляционной масляной системе. Кроме того, эти соли катализируют первичные реакции окисления.

3. Накопление кислот, а также воды в трансформаторном масле крайне отрицательно отражается на его основной эксплуатационной характеристике — пробивном напряжении, так как при этом растёт его электропроводность.

4. Высокомолекулярные продукты реакций (смолы, асфальтены, карбены) отлагаются в маслоподающей системе, засоряют её и являются одной из причин нагарообразования в цилиндрах двигателей и компрессоров. Нагары в двигателях весьма осложняют их нормальную работу, а в компрессорах могут быть даже причиной взрыва. Накопление углистых отложений на стенках цилиндра, поршнях, кольцах, клапанах и т. д., происходит не только за счёт продуктов окисления, но и в результате чисто термических превращений полициклических углеводородов и смолистых веществ.

5. Оксикислоты и продукты из конденсации: лактиды, эстолиды и другие также очень плохо растворяются в углеводородах. Поэтому они либо образуют углистые отложения типа нагара, либо откладываются на различных частях поршневой группы двигателя в виде тонкого и весьма прочного слоя, напоминающего по внешнему виду лаковое покрытие. На менее горячих частях оксикислоты дают липкие отложения. Образование лаковых плёнок — результат окисления масел в тонком слое. Отложение лака вызывает пригорание поршневых колец и перегрев деталей, на которых образовались эти отложения. Все это приводит к уменьшению мощности двигателя, быстрейшему его износу и увеличивает расход масла.

Даже лучшие нефтяные масла после тщательной комбинированной очистки не обладают достаточной химической и термической стабильностью в условиях работы

поршневых двигателей. Поэтому большое значение придаётся различным присадкам, способным улучшать многие качественные показатели и эксплуатационные свойства масел. К моторным и другим маслам добавляют антиокислительные присадки, тормозящие процесс окисления; антикоррозионные, — защищающие металл от вредного воздействия кислых продуктов окисления; так называемые моющие присадки, способствующие диспергированию нагара и смыванию различных отложений с поверхности поршней и цилиндров циркулирующим потоком масла.

В настоящее время устойчивость масел к воздействию молекулярного кислорода характеризуют следующие показатели:

1. Общая склонность масел к окислению — определяют путём проверки нарастания кислотности и образования осадка продувкой через слой масла кислорода или воздуха при повышенных температурах (120-175 °С) в течение определенного времени в присутствии металлов (железо, медь), служащих катализаторами процесса;

2. Увеличение вязкости масла после окисления;

3. Коррозионная агрессивность масла — определяют путём окисления его без продувки воздуха при повышенных температурах (140-150 °С) в течение определенного времени в присутствии пластинок металла, испытываемого на коррозию;

4. Склонность к лакообразованию, — испытывают в тонком слое при 250 °С и в специальном одноцилиндровом двигателе;

5. Образование осадка в двигателях внутреннего сгорания определяют так называемые дисперсионные свойства масла, т. е. способность его удерживать осадок в тонкодисперсном состоянии.

### **Смазывающая способность масла**

В тех случаях, когда масло работает при больших нагрузках и малых скоростях, даже высокая вязкость масла не может обеспечить режима жидкостной смазки. В этих условиях не удаётся получить стабильного смазывающего слоя определённой толщины, и масло может быть почти полностью выжато из-под трущихся поверхностей, важнейшей характеристикой в таких условиях становится маслянистость или смазывающая способность. Этими терминами определяется способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой. Толщина этого слоя всего лишь 0,1-1,1 мк, т. е. не превышает 50-500 молекулярных слоёв. Такой тип смазки получил название граничной смазки. Несмотря на ничтожную толщину такого слоя, износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением. Механизм граничной смазки до конца не выяснен. Считается, что износ материала при граничной смазке предотвращается по двум причинам. Во-первых, поверхностно-

активные компоненты масла (чаще всего они добавляются в виде специальных присадок) физически адсорбируются на поверхности металла и создают ориентированный в поле металла очень тонкий слой молекул органических веществ. Во-вторых, компоненты масла, особенно кислого характера, вступая в химические реакции с металлом, образуют вещества типа солей (мыл), которые и играют роль пограничного смазывающего слоя. Тщательно очищенные масла обладают плохой «маслянистостью», так как при очистке из масла удаляются такие поверхностно-активные вещества, как фенолы, кислоты, смолы и др.

Для улучшения смазывающей способности масел к ним добавляются противоизносные и противозадирные присадки.

### **Низкотемпературные свойства масел**

Ко многим сортам смазочных масел предъявляются жёсткие требования по их прокачиваемости при низких температурах. Масла для холодильных машин, приборные, моторные и некоторые другие должны по условиям эксплуатации не терять подвижности при температурах от  $-30$  до  $-60$  °С. В технических нормах это качество масла контролируется определением их температуры застывания. Величина температуры застывания зависит от присутствия в маслах твёрдых парафинов и церезинов. При низких температурах они кристаллизуются. Создаётся кристаллическая сетка, в которой заключены жидкие углеводороды, и вся система теряет подвижность. «Застывание» масла при низких температурах может произойти и по другой причине. Высокомолекулярные углеводороды с высоким уровнем вязкости при низких температурах склонны к ассоциации молекул, а это, в свою очередь, влечёт за собой резкое увеличение вязкости. Так, например, кинематическая вязкость авиамасла при  $+50$  °С, равная 2 ст, повышается при  $0$  °С до 130 ст, а при  $-25$  °С до 3500 ст. При такой большой вязкости масло теряет подвижность и для его прокачивания необходимо затратить очень большую энергию. С целью улучшения низкотемпературных свойств нефтяных и синтетических масел к ним добавляются специальные присадки, понижающие температуру застывания (депрессоры).

### **Присадки к топливам и маслам**

Современные топлива и смазочные масла, выпускаемые нефтеперерабатывающими заводами, в ряде случаев не соответствуют жёстким условиям эксплуатации двигателей и машин. Проблема решается применением специальных добавок (присадок), значительно улучшающих эксплуатационные свойства топлив и масел.

Присадки к топливам и маслам по их назначению делят на следующие группы:

- 1) Антидетонаторы — улучшающие процесс сгорания в двигателях
- 2) Антиокислительные
- 3) Антикоррозионные



- 4) Моющие и диспергирующие
- 5) Понижающие температуру застывания масел
- 6) Антиобледенительные
- 7) Антистатические
- 8) Улучшающие вязкостные свойства масел
- 9) Антиизносные и антизадирные
- 10) Антипенные

### Антидетонаторы

Для улучшения процесса сгорания бензинов применяется тетраэтилсвинец в виде этиловой жидкости. При высоких температурах в камере сгорания двигателей происходит разложение ТЭС на свободные свинцовые и этильные радикалы, которые вступают в реакции с образующимися при окислении углеводородов перекисями и разрушают их. При этом предотвращается взрывной характер сгорания топлива.

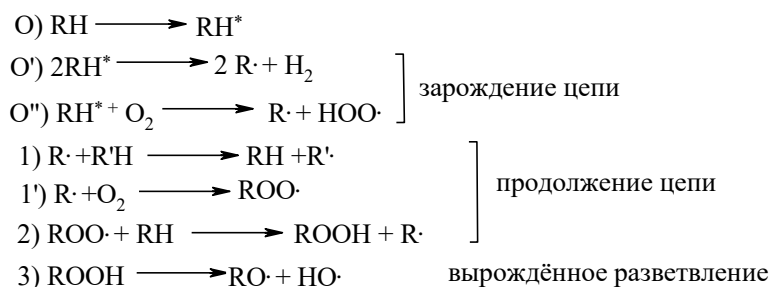
До недавнего времени ТЭС широко применялся в авиационных и автомобильных бензинах. Но установлено, что при использовании этилированных бензинов происходит загрязнение воздушного бассейна продуктами неполного сгорания топлив и соединениями свинца. Поэтому применение ТЭС в составе автомобильных бензинов запрещено во многих странах.

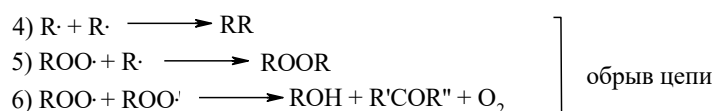
В целях обеспечения требуемого уровня детонационных свойств к авиационным бензинам добавляют ТЭС (от 1,0 до 3,1 г на 1 кг бензина) в виде этиловой жидкости. Для стабилизации этиловой жидкости при хранении авиабензинов добавляется антиокислитель 4-оксидифениламин или Агидол-1.

Для улучшения процесса сгорания дизельных топлив можно применять органические нитраты (изопропил-, амил-, циклогексилнитраты), однако в массовом масштабе их не применяют.

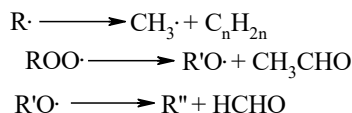
### Антиокислители. Механизм действия антиоксидантов

Процесс окисления углеводородов газообразным кислородом протекает по цепному механизму и состоит из следующих стадий: возбуждение молекул, зарождение активных центров, продолжения цепи и обрыв цепи:



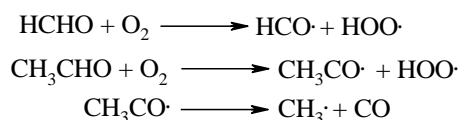


В условиях высоких температур образующиеся свободные радикалы оказываются нестабильными и подвергаются разложению до того, как они прореагируют с молекулой углеводорода. Поэтому становятся возможными следующие реакции продолжения цепи:



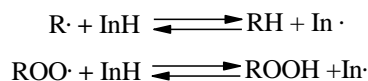
При этом распад алифатических радикалов приводит к образованию непредельных углеводородов ( $C_nH_{2n}$ ).

Основными веществами, ответственными за реакции вырожденного разветвления цепей, становятся альдегиды:



Температура, давление, состав смеси и химические свойства углеводородов оказывают определяющее влияние на стабильность образующихся свободных радикалов и направление окислительного процесса в целом.

Чтобы противоокислитель мог предохранять топливо или масло от окисления, его действие должно быть направлено на обрыв реакционной цепи путём уменьшения количества образующихся радикалов. Предполагают, что такой ингибитор (InH), будучи веществом активным, легко отдаёт свой водород радикалам основного окисляющегося вещества, переводя их, таким образом, в неактивное состояние и заменяя их радикалами In·, не способными в силу своей относительно малой активности регенерировать радикалы и продолжать цепь:

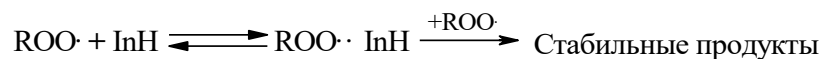


Действие таких ингибиторов будет в основном направлено на то, чтобы препятствовать образованию первичных продуктов окисления — пероксидов.

Противоокислитель может также воздействовать и на образовавшийся пероксид, переводя его в различные неактивные соединения и не допуская распада пероксида на новые радикалы, ведущие к разветвлению цепного процесса. Противоокислительные присадки могут вести себя по-разному, эффективно влияя на стадию инициирования реакции, либо на автокаталитическую стадию процесса, или на ту и другую одновременно.

Реакция ингибитора с пероксидными радикалами может осуществляться через образование малостабильного комплекса ингибитора с радикалом при взаимодействии последнего с π-

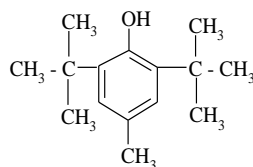
электронами противокислителя (механизм «прилипания»). Образовавшийся радикал-комплекс реагирует ещё с одним пероксидным радикалом, давая стабильные продукты, т. е. цепь обрывается:



Эффективность ингибитора окисления зависит от энергии диссоциации связи In-H. Чем слабее эта связь, тем лучше действует ингибитор. Однако если она очень слабая, то ингибитор начинает интенсивно взаимодействовать с кислородом и быстро расходуется.

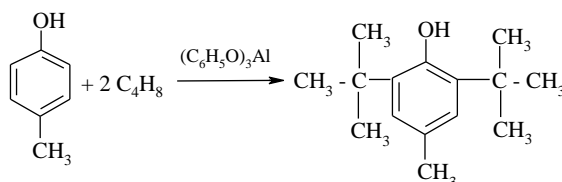
### Антиоксиданты фенольного типа

Широкое применение в качестве антиокислителей к топливам и маслам получили соединения фенольного типа, в основном пространственно экранированные фенолы. Наилучшими противокислительными свойствами обладают алкилфенолы, имеющие третичные бутильные радикалы в положении 2 и 6 по отношению к гидроксильной группе и алкильный радикал в положении 4:



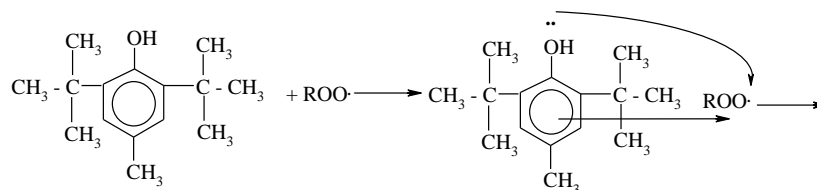
4-метил-2,6-ди-третбутилфенол (ионол)

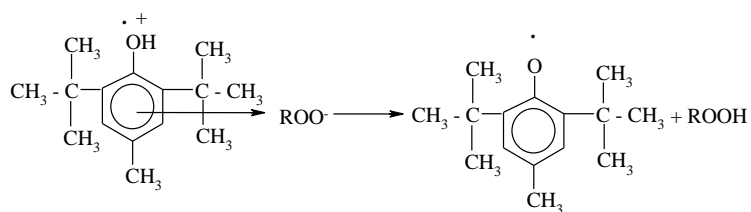
Ионол получают алкилированием п-крезола изобутиленом



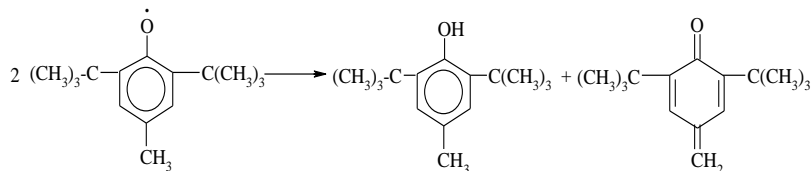
Ионол применяется в качестве противокислительной присадки к реактивным топливам, бензинам, гидравлическим, трансформаторным и другим маслам.

Механизм действия ионола следующий: свободные радикалы «прилипают» к поверхности молекулы 2,6-дитретбутил-4-метилфенола, образуя промежуточный ион-радикальный комплекс, при разложении которого образуется гидрооксид и стабильный феноксильный радикал.





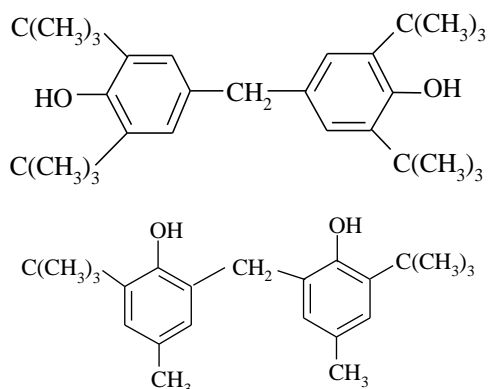
Два феноксильных радикала рекомбинируют, образуя молекулу ионола и дитретбутилметиленихинон, который также обладает антиокислительными свойствами:



Таким образом, антиоксидант всё время регенерируется, и поэтому расходуется в минимальном количестве. Для повышения химической стабильности реактивных топлив применяется антиокислительная присадка Агидол-1 (аналогично Ионулу) в концентрации 0,003-0,004 %масс.

В качестве противоокислителей все большее распространение получают производные ионола, имеющие пространственнзатрудненную структуру молекул и являющиеся активными ингибиторами окисления. Примером соединений такого типа является 2,6-ди-трет-бутил-4-хлорфенол. В концентрации 0,2 % (масс.) он увеличивает срок службы масла в 15 раз.

Фирма Mobil Chemical выпускает товарные ингибиторы окисления Mobilad C-142 и Mobilad C-145, также являющиеся пространственно затрудненными фенолами. К пространственно затрудненным фенолам относятся и некоторые ингибиторы бис-фенольного характера: 4,4'-метиленис(2,6-ди-трет-бутилфенол) и 2,2'-метиленис(6-трет-бутил-4-метилфенол):

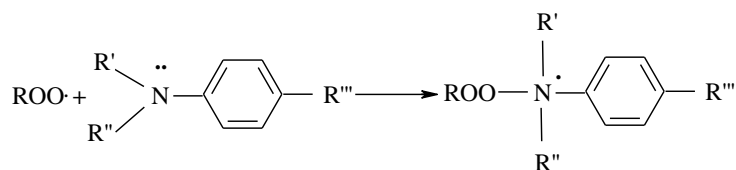


#### Азотсодержащие антиоксиданты

Значительного внимания в качестве противоокислителей заслуживают некоторые азотсодержащие соединения, главным образом ароматические амины. Эффективными

присадками являются:  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламины,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фенилнафтиламины, производные фенилендиамина, например, N,N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамин, известный под техническим названием Топанол М, дифениламин и его производные, дифенилгидразин и др.

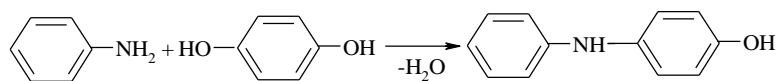
Третичные амины, не имеющие свободных водородов у атома азота, являются достаточно эффективными противокислителями. Высказывается предположение, что в этом случае первичной реакцией между радикалом  $\text{ROO}\cdot$  или  $\text{R}\cdot$  и молекулой амина является присоединение этого радикала к атому азота, имеющему пару свободных электронов:



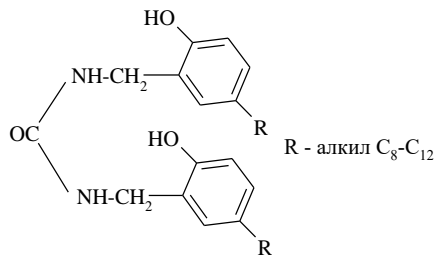
Этот сложный радикал реагирует с другим радикалом  $\text{ROO}\cdot$  или  $\text{R}\cdot$ , образуя стабильные продукты, что ведет, таким образом, к обрыву окислительной цепи.

Достаточно широкое распространение в качестве противокислителей получили соединения, содержащие в своём составе одновременно азот и кислород. Практическое использование получили п-гидроксидифениламин, бензил-п-аминофенол и некоторые другие соединения, содержащие фенольные и аминные группы.

п-Гидроксидифениламин получается взаимодействием анилина с гидрохиноном



А. М. Кулиев с сотрудниками синтезировал и изучил противокислительные свойства моно- и диалкилпроизводных карбамида. Продукт совместной конденсации карбамида и технического алкилфенола с формальдегидом (присадка АзНИИ-11) представляет собой соединение, имеющее следующую формулу:



Добавленный в количестве 0,05-0,1 % к трансформаторному маслу или к маслам типа МК-8 при 120, 150 и 170 °С этот ингибитор близок по эффективности к ионолу и даже превосходит его.

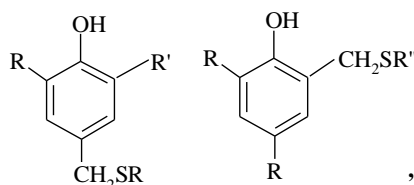
Эффективными антиоксидантами масел являются некоторые органические соединения серы, в частности сульфиды, содержащие по крайней мере, одну

алифатическую группу у атома серы, например, фенилацетилсульфид. Эффективность действия сульфидов зависит от их способности реагировать с пероксидами и образовывать сульфоксиды, которые в дальнейшем окисляются до сульфонов.

К активным ингибиторам окисления масел относятся некоторые производные тиофана: нафтилтиофан, дифенилтиофан, а также додецилмеркаптан и дибензилдисульфид.

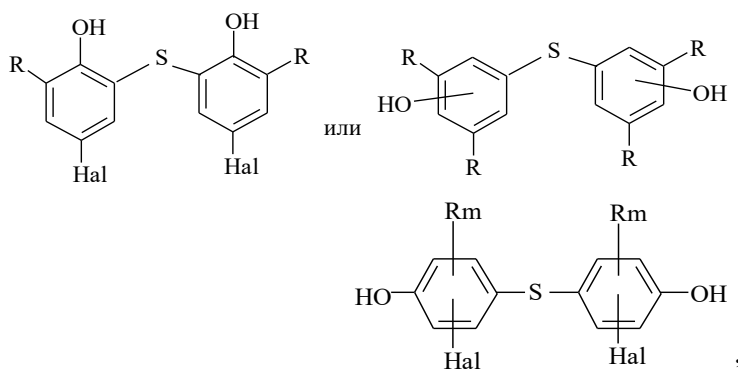
Изучение окисляемости масел, полученных из сернистых нефтей, приводит многих исследователей к мысли о том, что чрезмерное обессеривание масел даже таких, как трансформаторное, не говоря уже о турбинных, моторных и других, вряд ли можно считать целесообразным. Наоборот, по некоторым данным, содержание в трансформаторных и турбинных маслах до 0,5 % серы (особенно сульфидной) оказывается полезным, так как увеличивает противоокислительную стабильность масла, снижает его коррозионную агрессивность и повышает смазочную способность. Следует отметить, что для масел различного назначения существует свой оптимум содержания сернистых соединений. Для трансформаторных и турбинных масел он равен примерно 0,5 % (в пересчёте на серу), для моторных масел этот оптимум значительно выше — 1-1,2 %, а для трансмиссионных ещё выше.

В качестве противокоррозионных и антиокислительных присадок исследованы замещенные алкилфенолы:



где R и R' = алкил или циклоалкил C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; R'' = алкил, арил, оксиалкил, циклоалкил или аралкил (где алкил C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>).

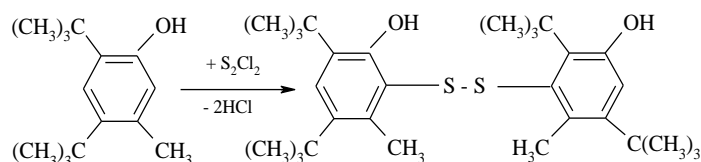
Эффективное антиокислительное и противокоррозионное действие оказывают моно- и дисульфиды галоидалкилфенолов:



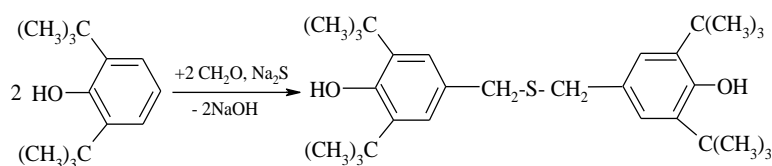
где R = трет-алкил C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>; m ≥ 1

Как антиокислительные присадки испытаны 2,2'-дитиобис(3-метил-4,6-ди-трет-

бутилфенол), синтезируемый по следующей схеме:



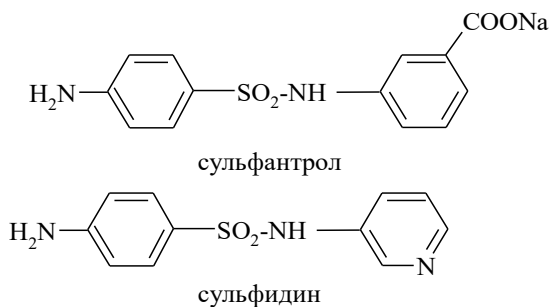
4,4'-тиобис(2-метил-6-трет-бутилфенол), образующийся при обработке 2-метил-6-трет-бутилфенола хлоридом серы(II), а также  $\alpha,\alpha'$ -тиобис(2,6-ди-трет-бутил-п-крезол), получаемый следующим образом:



### Антиоксиданты, содержащие серу, фосфор и азот

Из веществ, содержащих в молекуле одновременно серу и азот и обладающих весьма эффективными противоокислительными свойствами, следует отметить большую группу сульфаниламидных соединений. Проверка нескольких десятков этих соединений в качестве присадок к маслам показала, что они весьма эффективны не только в свежих маслах, но в отработавших и регенерированных.

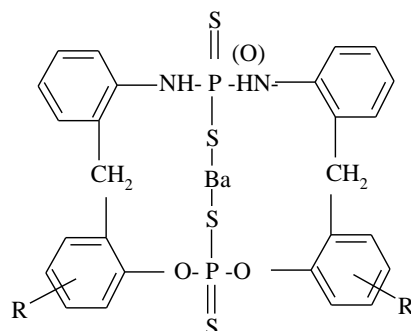
Особенно эффективными оказались о-сульфаниламинобензоат натрия (сульфантрол) и 2-п-аминобензолсульфамидопиридин (сульфидин):



Эти присадки оказываются эффективными и в тех случаях, когда п-гидроксидифениламин оказывается практически недейственным или малоактивным. Недостатком сульфаниламидных соединений как присадок является их плохая растворимость в маслах. Однако опыт показывает, что при использовании этих веществ даже во взвешенном (гетерогенном) состоянии в маслах эффективность их чрезвычайно велика. Присадки, нанесённые на адсорбент (силикагель, активный оксид алюминия), через который циркулирует масло, часто оказывают значительно больший стабилизирующий эффект, чем присадки, растворённые в масле. Совместным применением адсорбента и присадки

удавалось более чем в 15 раз увеличить срок службы масла.

К присадкам, содержащим серу, азот и фосфор и обладающим противоокислительными свойствами, можно отнести присадки ИНХП-21 и ИНХП-25:

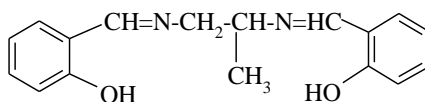


Обе присадки зольные (18-20 % золы), содержат значительное количество бария (9-14 %) и фактически являются не только противоокислительными, но и многофункциональными. Присадка ИНХП-21 стабильна до 300 °С и может быть использована как противоокислитель в композиции присадок к маслам для форсированных двигателей.

Большая часть рассмотренных противоокислительных присадок достаточно эффективна при относительно невысоких температурах (до 150-175 °С). Уже при 175-180 °С такие присадки как ионол оказываются малоэффективными, и для достижения необходимого эффекта требуется применять их в больших количествах (1,5-2 % и более).

### Деактиваторы металлов

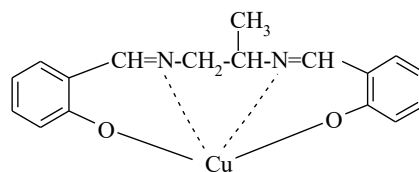
При длительном хранении, а также во время нахождения в топливной системе двигателей, моторные топлива соприкасаются с металлами. Бензины из сернистых нефтей, подвергнутые очистке с помощью солей меди, содержат ионы меди в растворённом состоянии. Некоторые из металлов, особенно медь, бронза, ванадий, свинец являются активными катализаторами окисления углеводородов топлива. В условиях воздействия таких металлов применение чисто антиокислительных присадок является недостаточным, так как антиокислитель слишком быстро расходуется. Оказалось необходимым разработать присадки, подавляющие каталитическое воздействие металлов. Такие присадки получили название деактиваторы металлов. Их совместное применение с антиокислителями значительно повышает общий стабилизирующий эффект. Из большого числа предложенных веществ практическое применение получили продукты конденсации салицилового альдегида с аминами, например, NN'-дисалицил-1,2-пропандиамин (дисалицилиденпропилендиамин)



Деактиваторы металлов связывают ионы металлов в растворах в виде стабильных



хелатных соединений. Например, связанная в хелатном соединении медь полностью лишена каталитической активности в реакциях окисления.



Применение деактиваторов металлов в сочетании с антиокислителем является часто наиболее экономичным способом стабилизации бензинов. Необходимая дозировка деактиватора обычно изменяется в пределах 0,7-8,5 г на 1 м<sup>3</sup> бензина.

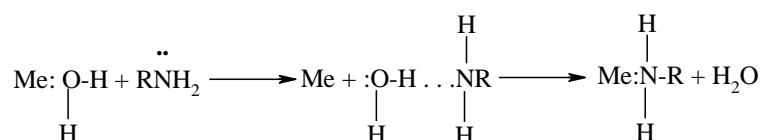
### Антикоррозионные присадки

В моторных топливах и маслах могут находиться и накапливаться примеси, корродирующие топливо- и маслопроводы, насосы, цистерны и т. п. Особенно опасна коррозия вкладышей подшипников из цветных металлов, которая может вызываться кислотными продуктами окисления, сернистыми соединениями. Резко усиливается коррозия в присутствии влаги. При сгорании сернистого топлива и при наличии влаги образуются агрессивные сернистая и серная кислоты. Продукты сгорания сернистого топлива могут попадать и в циркулирующее смазочное масло. В присутствии воды и растворенного в топливе воздуха железная аппаратура подвергается ржавлению.

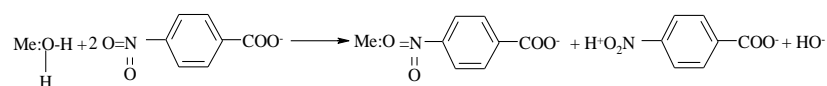
Когда на поверхности металла находится связанная или адсорбированная пленка воды, то малополярные среды, к которым относятся нефтепродукты, будут плохо смачивать металлическую поверхность. Введение в углеводородные среды ПАВ должно, таким образом, в первую очередь увеличить смачиваемость ими металлов в системе нефтепродукт—вода и создавать условия для проявления ингибиторами (или защитными присадками) основного функционального свойства.

Смачивающая способность поверхностно-активных веществ может проявляться за счёт образования прочных водородных связей ПАВ с водой и вытеснения воды с поверхности металла.

Амины, например, вытесняют воду с поверхности металла по следующему механизму:



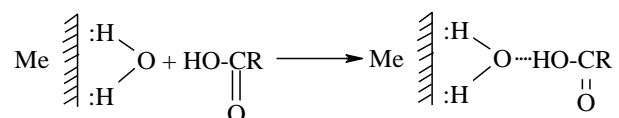
Применительно к нитробензоатам органических аминов предложена следующая схема:



Вытеснение воды с поверхности металла может происходить в результате её связывания: за счёт сольватации катионами металлов, включения в состав гидратных

оболочек гидрофильных составляющих присадок, а также за счёт солюбилизации или эмульгирования и стабилизации в виде эмульсий вода — нефтепродукт.

Смачивающая способность ПАВ может улучшаться за счет образования ассоциатов ПАВ с водой без её отрыва от поверхности металла:



При этом активность молекул воды, адсорбированных на поверхности металла, будет значительно снижена.

Наконец, может происходить растворение компонентов защитных присадок в воде и торможение коррозии металлов в электролитах по электрохимическому механизму. В этом случае компоненты присадок будут выступать в роли водорастворимых ингибиторов коррозии. По этому механизму действуют многие ингибиторы атмосферной коррозии металлов.

В целях борьбы с коррозией к топливам и маслам добавляются специальные присадки. Антикоррозионные присадки в основном представляют собой полярные вещества, легко адсорбирующиеся на металлических поверхностях. Механизм их действия заключается в создании на металле защитного мономолекулярного слоя, препятствующего воздействию на металл кислых и других активных агентов. К такого рода веществам относятся: высокомолекулярные жирные кислоты, соли жирных и нафтеновых кислот, оксикислоты, амины и т. п. Перечисленные вещества хорошо растворимы в углеводородах и полярны. Поэтому они и выбраны в качестве присадок к моторным топливам.

Присадками к моторным маслам являются: осернённые масла, осернённые эфиры рицинолевой и олеиновой кислот, сульфиды алкилфенолов, эфиры фосфористой кислоты (фосфиты), а также тиофосфорные присадки, содержащие одновременно серу и фосфор. Все эти вещества легко создают защитную пленку на металле.

Для защиты от коррозии, вызываемой продуктами сгорания сернистых топлив, к топливам и к маслам добавляются в качестве антикоррозионных присадок нейтрализующие вещества: нафтенат цинка, нитраты, карбонаты, алкилфеноляты щелочных металлов и др.

К этому же типу присадок следует отнести ингибиторы ржавления. Эти вещества добавляются к маслам, предназначенным не для смазки, а для защиты от коррозии, например, машин и двигателей при их длительной консервации.

Совместное действие кислорода воздуха и воды, присутствующей в смазочном масле, вызывает ржавление вала паровой турбины, коленчатого вала, стенок гильз, цилиндров двигателя внутреннего сгорания и т. д. Коррозия особенно усиливается после остановки

двигателя, так как при его охлаждении на деталях конденсируется влага, смазочное масло, стекая со смазываемой поверхности, не способно защитить металл от коррозии. В связи с этим в масла стали вводить присадки, называемые ингибиторами ржавления.

Наиболее активными присадками этого типа являются поверхностно-активные соединения, такие, как натриевые соли нефтяных сульфокислот, эфиры стеариновой и других жирных кислот, а также двусловных жирных кислот, некоторые азот- и фосфорсодержащие соединения (например, соединения типа  $RSO_2NHCOOC_4H_9$ , нитрит дициклогексиламина и др.).

Очень эффективны присадки МНИ-5 и МНИ-7, получаемые окислением церезина и петролатума, содержащие в составе сложные и внутренние эфиры. Их добавляют к маслам и смазкам для повышения антикоррозионных, противоржавейных и других свойств.

Антикоррозионная активность кислот, эфиров и солей кислот связана с их способностью ориентироваться на поверхности масло–вода так, что гидрофильные группы прочно связываются с водой, а углеводородный радикал остается в масле. При этом активность ингибиторов тем больше, чем больше углеводородных атомов содержит радикал.

### **Моющие и диспергирующие присадки**

Масла для двигателей внутреннего сгорания эксплуатируются в условиях, способствующих их глубокому окислению и термическому разложению, что в конечном итоге приводит к отложениям различного рода осадков, нагаров и образованию лаковых пленок на деталях двигателей.

Многие поверхностно-активные вещества оказались хорошими присадками, снижающими отложения нагаров и лакообразование на поверхности поршней. Такие присадки получили название моющих, антинагарных, диспергирующих.

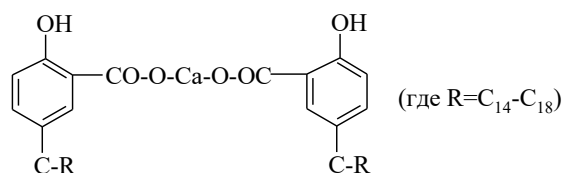
Следует отметить, что ни один из этих терминов не отражает правильного действия присадок этого типа. Ни предотвратить накопление углистых частиц в масле, ни смыть с металлических поверхностей или размельчить (диспергировать) их — присадки не могут. Однако, поскольку внешний эффект их действия заключается в том, что поршни двигателей после эксплуатации на масле с моющей присадкой остаются чистыми и поршневые кольца вследствие этого не пригорают, в то время как эксплуатация двигателя на том же масле, но без присадки, приводит к загрязнению поршней, образованию лаковых пленок и пригоранию колец — за этими присадками укоренилось название «моющие». О механизме действия моющих присадок имеются различные представления. Одной из главных их функций является «диспергирующая» способность, заключающаяся в том, что они сохраняют образующиеся в масле углеродистые частички в мелкодисперсном состоянии. Укрупнению частичек нагара препятствует адсорбция молекул присадки на их поверхности. Таким образом, система масло

— частички нагара представляет собой стабильную суспензию. Глубже всего процессы окисления и нагарообразования протекают в канавках для поршневых колец. Именно здесь образуются высокоуглеродистые соединения, которые отлагаются в канавках в виде плёнок. Поршневые кольца истирают эти плёнки, моющие присадки способствуют при этом сверхтонкому измельчению нагара, а циркулирующее масло затем смывает измельченные частички.

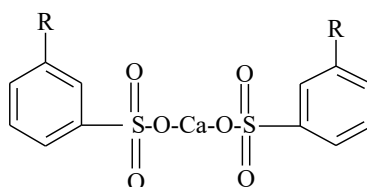
Вещества, применяемые в качестве моющих присадок, представляют собой соли органических кислот, феноляты металлов, различные тиофосфорные соединения и некоторые другие поверхностно-активные соединения.

Практическое применение имеют следующие присадки:

#### Алкилсалицинат кальция



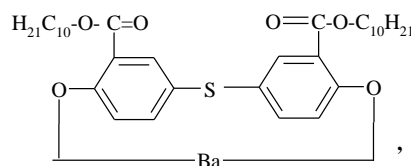
#### Алкиларилсульфонат кальция



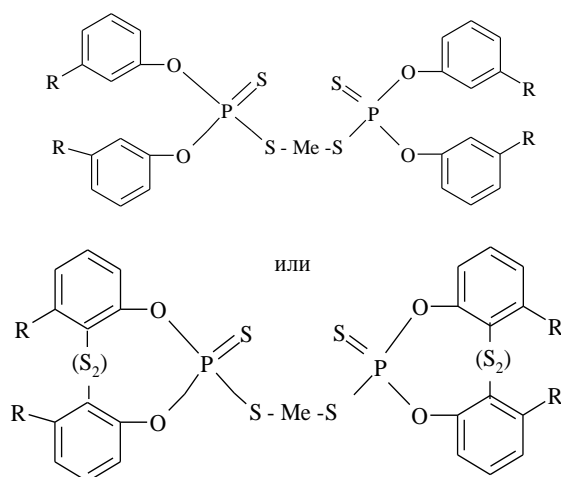
Сульфонаты бария и кальция (СБ-3, СК-3) – бариевые и кальциевые соли ароматических сульфокислот, полученных при сульфировании очищенного дизельного топлива.

Следует отметить, что моющие присадки чаще всего обладают способностью улучшать и другие качественные показатели масел (антикоррозионные, антиизносные и т.п.). И наоборот, большинство многофункциональных присадок обладают моющими свойствами.

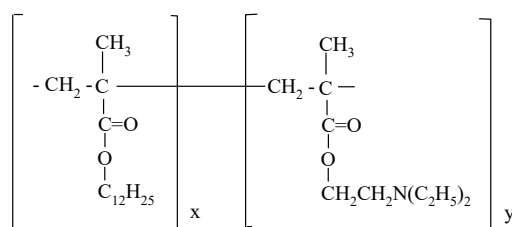
Кроме присадок этого типа, используют производные эфиров тиосалициловой кислоты, например:



а также многочисленные соединения, содержащие фосфор, серу и щёлочноземельный металл. Такие присадки получают, например, при реакции алкилфенола с пентасернистым фосфором и солями кальция, бария и др. Эти соединения имеют формулу:

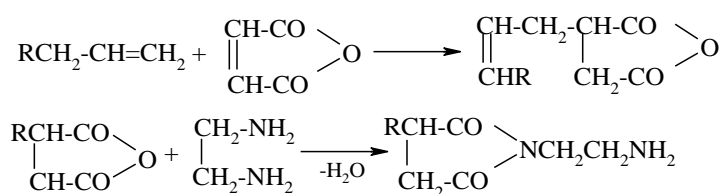


Применяют также беззольные моющие присадки. К их числу относятся, например, основные алкилметакрилаты, получаемые сополимеризацией лаурил- и диэтиламиноэтилметакрилатов:



К беззольным диспергирующим присадкам относятся сукцинимиды и высокомолекулярные основания Манниха.

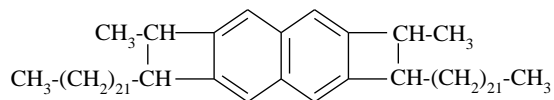
Сукцинидные присадки получают конденсацией полиизобутиленов молекулярной массы 1000-2500 или их галогенпроизводных с малеиновым ангидридом и дальнейшей обработкой полученных производных янтарного ангидрида аминами различного состава и строения.



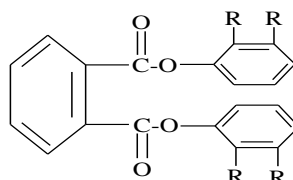
### Присадки, понижающие температуру застывания масел

При низких температурах нефтяные масла застывают и теряют подвижность. Это затрудняет транспортировку масел в зимних условиях, ухудшает их прокачиваемость по маслопроводящей системе, а также является причиной износа трущихся частей в двигателях при запуске их на холоду. Причина застывания масел — образование кристаллической решетки твёрдых углеводородов и резкое повышение вязкости при низких температурах. Выпадение кристаллов парафиновых углеводородов при низких температурах в реактивных и дизельных топливах затрудняет фильтрацию этих топлив, что может вызвать серьезные затруднения с подачей топлива в двигатель. Для снижения температуры застывания и улучшения

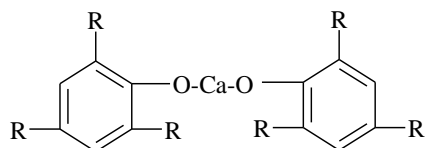
прокачиваемости некоторых сортов дизельных и реактивных топлив, а главное различных нефтяных масел к ним добавляются присадки, получившие название депрессоров или депрессаторов. Наиболее употребительные присадки следующие:



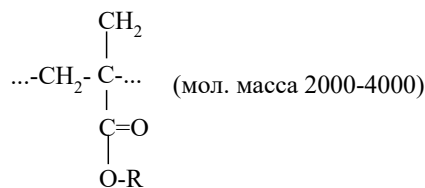
Парафлоу, депрессатор АзНИИ (Алкилнафталины)



Сантопур



Триалкилфенолят кальция



Полиметакрилаты

Добавка указанных присадок к топливам и маслам позволяет снижать их температуры застывания на 20-30 °С.

### Антиобледенительные присадки

Вследствие гигроскопичности авиационных и реактивных топлив, особенно содержащих повышенное количество ароматических углеводородов, в них накапливается влага. При низких температурах в топливе в баках самолётов образуются кристаллики льда. Это может вызвать забивание фильтров и, следовательно, опасность аварии.

При низких температурах и большой влажности воздуха иногда наблюдается обледенение карбюраторов автомобильных двигателей. Это приводит к временной или даже полной остановке двигателя. Борьба с этим вредным явлением ведётся путём добавления к автотопливу присадок, которые получили название антиобледенительных.

Они представляют собой различные спирты, гликоли и их эфиры. Эти вещества либо, растворяясь в воде, снижают её температуру застывания, либо, адсорбируясь на мелких кристалликах льда, препятствуют их объединению в сплошную корку льда.

В качестве таких присадок к реактивным топливам широко используют этилцеллозольв, тетрагидрофуриловый спирт и их 50 %-ные смеси с метанолом. Их вводят в количестве до 0,3 % в зависимости от температуры топлива.

#### **Антистатические присадки**

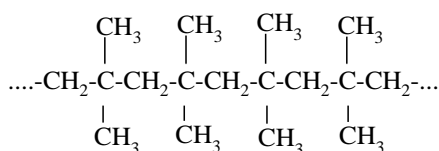
Вследствие весьма низкой электропроводности нефтяных топлив накопление в них зарядов статического электричества очень опасно. По этой причине неоднократно происходили взрывы и пожары. Заряды значительной силы возникают при перекачках, использовании бензинов для отмытки тканей и тому подобных операциях. Единственной защитой в этих случаях должно быть увеличение проводимости топлива, чтобы электрические заряды переходили на заземленные металлические части резервуаров или аппаратуры. Для увеличения проводимости топлив к ним добавляют специальные присадки, например, соли органических кислот. Так, импортная «антистатическая» присадка фирмы «Шелл» представляет собой смесь растворов двух солей: кальциевой соли ди-(2-этилгексил)сульфосукциниловой кислоты и хромовых солей — моно- и диалкилсалициловых кислот с длиной боковых цепей до C<sub>18</sub>.

К реактивным топливам в настоящее время добавляется антистатическая присадка Сигбол (до 0,01 % масс.), представляющая собой комплексное соединение на основе соли органической кислоты и полимерного компонента в растворе толуола или ксилола.

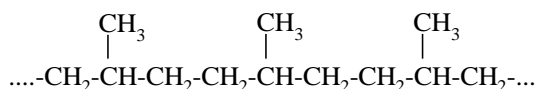
#### **Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел**

Вязкостными присадками называются такие вещества, которые при смешении с маловязкими маслами значительно увеличивают их вязкость при положительных температурах и не оказывают существенного влияния при отрицательных. Следовательно, добавление присадок позволяет получать из маловязких масел высоковязкие, характеризующиеся к тому же пологой температурной кривой вязкости.

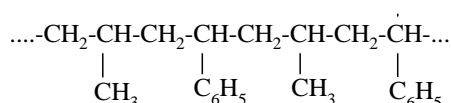
В качестве вязкостных присадок используются разнообразные полимеры, обладающие весьма большой вязкостью. Наибольшее распространение получили полиизобутилены (опанол, эксанол — в США, суперол — в России). Полиизобутилены, применяемые в качестве присадки, имеют молекулярную массу от 15 000 до 25 000. Молекулы полимера такой молекулярной массы имеют лучшую растворимость в маслах и большую термическую стабильность, чем более высокомолекулярные образцы. Полимеризацию изобутилена ведут при очень низких температурах (-105 °С) над различными катализаторами. При полимеризации над хлористым алюминием полимер получается наиболее разветвленного строения:



При полимеризации над катализатором Циглера-Натта (смесь  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  с  $\text{TiCl}_4$ ) получается полимер строения:



А.М. Кулиевым предложен сополимер изобутилена со стиролом (ИНХП-20). Его синтез осуществляется при температуре от  $-50$  до  $-70$  °С. Строение сополимера следующее:

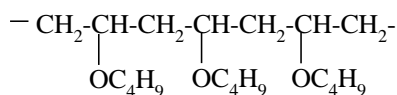


Разработан синтез полибутиленов из буган-бутиленовой фракции с молекулярной массой 3000-4000.

Этот полимер оказался вполне пригодным в качестве присадки для специальных масел.

Помимо полиизобутиленов в качестве вязкостных присадок предложены и используются:

1. Полимеры винилбутилового эфира (виниполы). Их молекулярная масса 9000 -12000.



2. Полимеры эфиров метакриловой кислоты  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}]$ . Существует много разновидностей полимеров этого типа в зависимости от длины углеродной цепи спиртовой части молекулы мономера (R). Эти присадки выпускаются за рубежом под названиями: акрилоиды, полиакрилаты, вископлексы и др.

3. Полиалкилстиролы и другие полимеры.

### Антиизносные и антизадирные присадки

Одним из основных эксплуатационных свойств, характеризующих смазочные масла, является их смазывающая способность. Масла должны обладать высокой смазывающей способностью и высокой поверхностной активностью, чтобы создавать на поверхности трущихся деталей прочную плёнку, способную предотвращать или уменьшать их износ при рабочих нагрузках и скоростях.

В развитии смазочной техники большую роль сыграла гидродинамическая теория смазки, на основании которой появилась возможность теоретически обосновать и сформулировать ряд требований к качеству смазочных масел, в частности впервые было



обращено внимание на смазывающую способность масел. Если при жидкостной смазке, в соответствии с гидродинамической теорией, смазывающее действие определяется в основном вязкостью масла, то при граничной смазке вязкость уже не имеет сколько-нибудь решающего значения, а смазывающее действие определяется в основном поверхностно-активными свойствами масла.

Смазывающую способность граничных плёнок оценивают маслянистостью, т.е. способностью смазки обеспечивать снижение коэффициента трения.

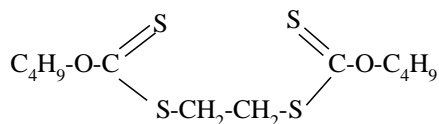
При граничном трении в результате адсорбции поверхностно-активных компонентов масел активными центрами твердой поверхности на металле образуется граничная плёнка, которая разделяет трущиеся поверхности и препятствует непосредственному их контакту. Такие адсорбционные пленки способны защищать металлические поверхности от трения и износа только при сравнительно невысоких температурах и нагрузках; при повышении этих параметров пленки десорбируются, вследствие чего теряется смазочная способность масла. Поэтому для снижения трения и защиты поверхностей от износа при высоких удельных нагрузках и высоких местных температурах на трущихся поверхностях следует создавать прочные граничные плёнки путём применения различных химически активных соединений — присадок. Присадки, вводимые в масла, взаимодействуют с трущимися поверхностями, образуя более прочные граничные пленки.

Противоизносные присадки предотвращают интенсивный износ трущихся поверхностей при нормальных режимах трения без заедания. В условиях умеренных нагрузок и температур противоизносными присадками могут служить многие ПАВ. Однако при трении соприкасающиеся поверхности значительно нагреваются и адсорбционная способность смазки уменьшается. Поэтому в качестве противоизносных присадок применяют лишь те ПАВ, которые при повышении температуры способны реагировать с поверхностями металла и образовывать плёнки, препятствующие схватыванию поверхностей. Такими веществами являются некоторые соединения, содержащие неактивную серу, а также эфиры кислот фосфора. Противозадирные присадки способствуют образованию плёнок, повышающих критическую нагрузку, снижающих интенсивный износ и в значительной степени предотвращающих заедание при сверхвысоких нагрузках. Действие противозадирных присадок заключается в химическом взаимодействии продуктов их разложения с металлом при высоких температурах трения. В результате образуются соединения с металлом, имеющие меньшее сопротивление среза и более низкую температуру плавления, чем чистые металлы, вследствие чего предотвращается заедание и схватывание соприкасающихся поверхностей. В большинстве противозадирных присадок в основном содержатся сера, фосфор и галогены, наиболее

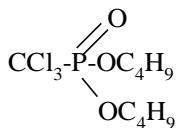
часто хлор. Известны также присадки, содержащие свинец, сурьму и молибден (обычно в сочетании с серой или фосфором). Присадки, содержащие только один активный элемент, применяются очень редко вследствие их малой эффективности. Наиболее сильные противозадирные присадки, используемые в трансмиссионных маслах, содержат серу и фосфор, хлор и фосфор, серу и хлор или все три элемента одновременно.

Из кислородсодержащих соединений в качестве противоизносных присадок нашли распространение высшие жирные кислоты: олеиновая, стеариновая и другие; естественные жиры и масла; высокомолекулярные кетоны с арил-алкильными радикалами. Синтезированы диэфиры ксантогеновых кислот, которые применяются в качестве противозадирных присадок к трансмиссионным маслам:

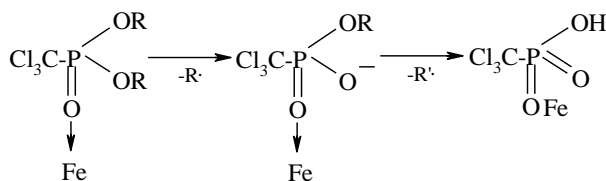
дибутилксантогенат этилена



Синтезирован дибутиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты, названный присадкой хлорэф-40



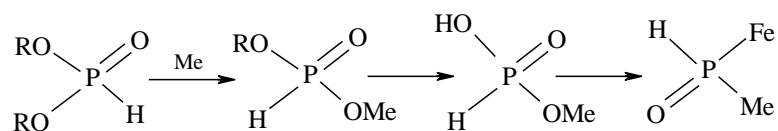
Процесс взаимодействия эфиров трихлорметилфосфиновых кислот с металлом складывается из нескольких стадий, где первоначальным актом является хемосорбция. Считается, что процесс хемосорбции присадки на металле играет самостоятельную положительную роль, экранируя ювенильный металл при не слишком тяжёлых режимах трения. Присутствие в молекуле эфира сильного электроноакцептора — трихлорметильной группы — вызывает значительную поляризацию молекулы и некоторое ослабление связи С-О. Кроме того, эта связь ослабляется в результате хемосорбции эфира. Ослабление связи С-О приводит к её разрыву, отщеплению органического радикала и присоединению остальной части молекулы к железу:



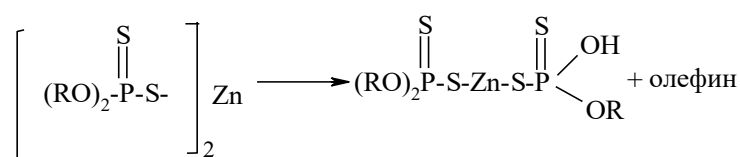
Отщепившийся углеводородный радикал атакует затем трихлорметильную группу и образует алкилгалогенид, а основная часть молекулы присадки за счёт свободных валентностей формирует на ювенильной поверхности металла полимерный продукт. Вместе с тем не исключен ионный механизм процесса, инициируемого ионом железа. Кроме того, при тяжёлых режимах

граничного трения вероятно также образование более простых соединений — фосфидов и хлоридов железа.

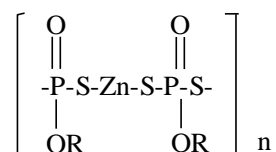
Противоизносное действие диалкилфосфатов также связано с их адсорбцией на металле и частичным гидролизом. Протекающие при этом превращения можно записать такой примерной схемой:



Механизм действия дитиофосфатов цинка связан с их термическим разложением и образованием на поверхности трения полимерной пленки. Разложение дитиофосфата может проходить как по радикальному, так и по ионному механизму:



При дальнейших превращениях образуется такой полимерный продукт:



Не исключен также распад молекул дитиофосфата цинка по связи P-S-Zn. В процессе дальнейшего разложения образуется O,S,S-три-п-алкилтритиофосфат, взаимодействие которого с продуктами распада приводит к образованию дисульфида.

В последние годы особый интерес приобретают такие добавки к смазочным маслам, которые могут снижать не только износ, но и трение сопряжённых пар. Такое сочетание свойств имеет большое значение, поскольку благоприятно сказывается на энергетических показателях двигателя, что, в конечном счёте, позволяет сократить расход топлива за счёт снижения потерь мощности на трение. За рубежом соединения такого типа получили название модификаторов трения или присадок, снижающих трение; их также называют высокотемпературными антифрикционными присадками.

В качестве модификаторов трения применяют коллоидные дисперсии не растворяющихся в масле соединений (дисульфид молибдена, графит). Однако наибольшие перспективы применения (вследствие образования более стабильных растворов) имеют малорастворимые соединения, среди которых наивысшую эффективность проявляют маслорастворимые соединения молибдена (МСМ).

### Антипенные присадки

Стабильные масляные пены могут образоваться как в авиационных двигателях при работе на больших высотах, так и в автомобильных двигателях при очень больших

скоростях. Сильное вспенивание масла по ряду технических причин недопустимо. Для борьбы с этим нежелательным явлением применяются антипенные присадки, которые могут не только предупреждать образование пены, но и разрушать эту воздушно-масляную коллоидную систему. Механизм действия антипенных присадок заключается в снижении прочности поверхностных масляных пленок вследствие адсорбции на них молекул присадок. Лучшими присадками этого типа являются кремнийорганические соединения — силиконы или полисилоксаны. Добавляют их к маслам в очень незначительных количествах (0,001-0,005 % масс.).

### Лекция 23

#### Синтетические смазочные масла

В связи с непрерывным ростом форсирования работы двигателей и повышением их теплонапряжённости нефтяные смазочные масла по некоторым своим показателям не удовлетворяют высоким требованиям современной техники. Эта проблема решается производством синтетических смазочных масел. Основными преимуществами синтетических масел перед нефтяными являются высокая термоокислительная стабильность, улучшенная смазывающая способность, меньшая испаряемость при работе в двигателях, более пологая вязкостно-температурная кривая, низкая температура застывания.

Созданные после второй мировой войны синтетические смазочные масла получили наименование «масла первого поколения». Их основу составили диэфиры алифатических спиртов и дикарбоновых кислот. Для их получения исследовано большое число двухосновных кислот, но наиболее пригодными оказались кислоты с 4-10 атомами углерода: янтарная, азелаиновая, себациновая, адипиновая, а также смесь синтетических жирных кислот (СЖК)  $C_4-C_{10}$  и  $C_9-C_{15}$ .

Масла первого поколения работают при температуре до  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Но, несмотря на хорошие качества, их высокая стоимость является серьёзным препятствием для широкого распространения, особенно в гражданской авиации.

Работы над маслами второго поколения были начаты в конце 50-х годов в связи с увеличением скоростей полётов в реактивной авиации. В таких условиях диэфирные масла уже не могли удовлетворить ужесточившихся требований. Поэтому в основу масел второго поколения были положены «неопентиловые эфиры» — продукты этерификации пентаэритрола, дипентаэритрола или триметилпропана монокарбоновыми жирными кислотами  $C_5-C_{12}$ . Такие эфиры обладают хорошими вязкостно-температурными свойствами, имеют хорошую термоокислительную стабильность при  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , малую испаряемость и слабую коррозионную агрессивность.

Синтетические смазочные масла третьего поколения работоспособны при  $250-260\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Испытаны почти все классы органических соединений, но лишь три из них перспективны для этого направления использования: углеводороды (диалкилароматические, поли- $\alpha$ -олефины, полиизобутилены), органические полигликолевые эфиры, гетероорганические соединения (галогензамещённые углеводороды, сложные эфиры фосфорной кислоты, силиконы).

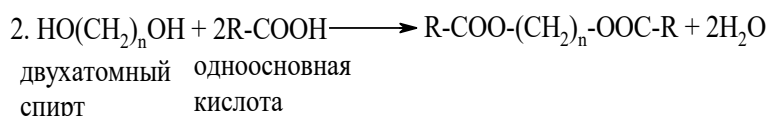
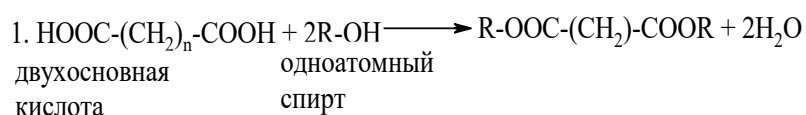
### Поли- $\alpha$ -олефиновые масла

Полиальфаолефиновые масла — синтетические базовые жидкости, получают каталитической олигомеризацией высших альфаолефинов, главным образом фракции C<sub>10</sub>, с последующим гидрированием продуктов синтеза. По химическому составу полиальфаолефиновые масла представляют собой преимущественно алифатические углеводороды с длинноцепочечной разветвленностью. Полиальфаолефиновые масла различаются молекулярно-массовым распределением и вязкостью. Для них характерна пологая зависимость вязкости от температуры, низкая температура застывания, улучшенная низкотемпературная реология, повышенная термическая стабильность. Полиальфаолефиновые масла полностью совместимы с нефтяными маслами, имеют хорошую приемистость к большинству присадок, применяемых в нефтяных маслах, гидролитически и химически стабильны, экологически безопасны. Их применяют как основы или как базовые компоненты моторных, авиационных, трансмиссионных, холодильных, вакуумных, белых масел, пластичных смазок.

### Сложно-эфирные синтетические масла

1. Эфиры двухосновных кислот: адипиновой [COOH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH], азелаиновой [COOH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH], себаценовой [COOH(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>COOH] и одноатомных спиртов C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> разветвлённого строения.

2. Эфиры многоатомных спиртов: гликолей, пентаэритрита [(HOCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>] и одноосновных карбоновых преимущественно изогексановых кислот. Реакция этерификации осуществляется при 140-225 °C присутствии катализаторов: окиси цинка, катионообменной смолы и др. В общем виде реакции протекают по уравнениям:



Наиболее известно применение эфиров адипиновой, азелаиновой и себаценовой кислот. Эфиры этих кислот обладают весьма пологой кривой зависимости вязкости от температуры в интервале +100...-60 °C, соответственно, низкой температурой

застывания, весьма малой испаряемостью, высокими термическими и термоокислительной стабильностями, не вызывают коррозию различных металлов и по этим показателям значительно превосходят минеральные масла. Поэтому сложные эфиры нашли широкое применение в качестве основ и компонентов авиационных синтетических масел и гидравлических жидкостей.

Сложные эфиры дикарбоновых кислот применяют также в качестве гидротормозных жидкостей, белых масел для текстильной промышленности, компонентов для различных ответственных консистентных смазок и приборных масел, работающих в широком диапазоне температур — от +100...200 до -40...-60 °С.

Наиболее характерным представителем этого класса соединений является ди-2-этилгексилловый эфир себаценовой кислоты (ДОС). Выпускают две марки ДОС: ДОС как пластификатор и ДОС термостабильный как основу авиационных масел.

### **Эфиры фосфорной кислоты**

Эфиры фосфорной кислоты — синтетические продукты, полученные этерификацией хлорокси фосфора алифатическими спиртами или фенолами. Среди них наибольшее применение находят трибутилфосфат (ТБФ), трикрезилфосфат (ТКФ), дибутилфенилфосфат (ДБФФ), дифенил-п-трет-бутилфенилфосфат (ДФИБФФ), триксиленилфосфат (турбинное масло ОМТИ) и другие арилфосфаты и алкиларилфосфаты.

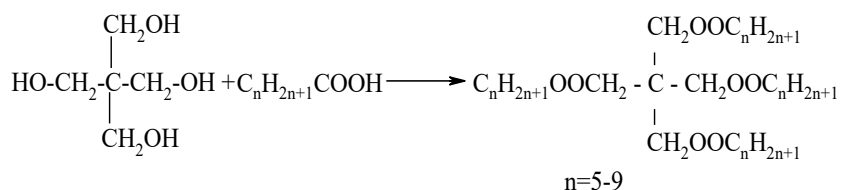
Отличительной особенностью фосфатов является их высокая огнестойкость. Температура воспламенения многих фосфатов выше 500 °С, они медленно горят в пламени, не поддерживая горение и не распространяя пламя. Фосфаты обладают достаточной термической и окислительной стабильностью, высокой смазочной способностью, хорошими вязкостно-температурными свойствами.

Фосфаты находят широкое применение как основы и компоненты огнестойких гидравлических авиационных жидкостей, промышленных масел, турбинных масел, пластификаторов полимеров, а также как противоизносные присадки к минеральным и синтетическим маслам и смазкам. Жидкие фосфаты являются хорошими растворителями для многих неметаллических материалов, что необходимо учитывать и пользоваться резиотехническими изделиями, специально рекомендованными для контактирования с фосфатами.

### **Сложные эфиры неопентиловых спиртов**

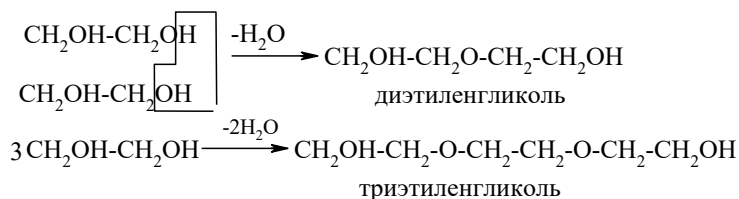
Этот класс соединений является весьма перспективным в качестве основ высокотемпературных масел, обладающих высокой термической и термоокислительной стабильностью, хорошими вязкостными свойствами при низких температурах, высоким индексом вязкости, очень низкой летучестью и хорошими смазывающими свойствами.

К этому классу соединений относят сложные эфиры одноосновных кислот и неопентиловых полиспиртов: неопентилгликоля, триметилолэтана, триметилолпропана (этриола) и пентаэритрита. Высокая термическая стабильность этих эфиров обусловлена своеобразной структурой углеводородного скелета. Наиболее характерным представителем этого класса соединений является эфир пентаэритрита и смеси одноатомных жирных кислот C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> (СЖК C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>). Получается реакцией этерификации многоатомного спирта — пентаэритрита монокарбоновыми кислотами в присутствии катализатора.



### Полиалкиленгликоли

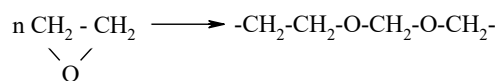
Полиалкиленгликоли (полигликоли) можно представить как производные двух или нескольких молекул этиленгликоля (CH<sub>2</sub>OH-CH<sub>2</sub>OH), получившиеся при отщеплении молекул воды:



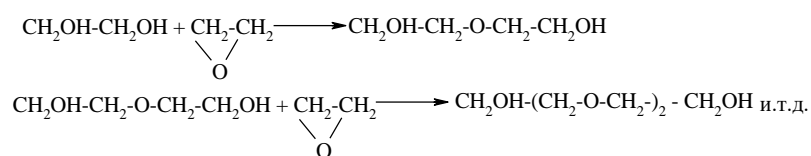
Дегидратация этиленгликоля — один из методов получения полиалкиленгликолей.

Вещества этого типа обладают многими технически-ценными свойствами: теплостойкостью, хорошей растворяющей способностью, низкой температурой застывания, хорошей смазывающей способностью и др.

Получение смазочных материалов основано на полимеризации окиси этилена и окиси пропилена:



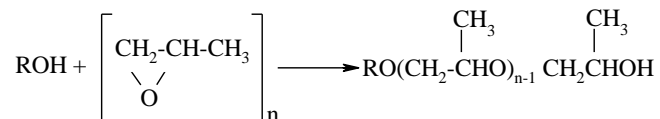
Эта реакция — каталитическая. Такие вещества как хлористый цинк, хлорное олово, гидроокись калия и другие обеспечивают в среднем степень полимеризации, равную 50. Особенно активно хлорное олово, в присутствии которого полимеризацию ведут при 20 °С. Полиэтиленгликоли легко получают также конденсацией этиленгликоля с оксидом этилена или оксидом пропилена:



Вязкость получаемых полигликолей зависит от длины молекулярной цепи и может меняться в очень больших пределах. Полигликоли, синтезированные на основе оксида пропилена, имеют более низкую температуру застывания.

Смазочные масла на основе полиалкиленгликолей применяются в условиях высоких температур. Хотя они и подвержены окислению, но это не отражается на их смазывающей способности. Продукты их окисления — либо летучие кислоты и альдегиды, либо вещества, хорошо растворяющиеся в масле. Таким образом, даже окисленное масло не содержит веществ, оседающих на деталях смазываемого агрегата.

Наряду с полиалкиленгликолями применяют и их эфиры. Полигликолевые эфиры получают конденсацией окиси этилена и окиси пропилена с соответствующим спиртом:



Полигликолевые синтетические смазочные масла обладают рядом положительных свойств:

1. Высоким уровнем вязкости и одновременно хорошими вязкостно-температурными свойствами (индекс вязкости этих масел 135 -180);
2. Подвижностью при низких температурах и низкой температурой застывания (до -65 °С);
3. Малой испаряемостью;
4. Незначительной коррозионной активностью;
5. Высокой устойчивостью к нагреванию (без доступа воздуха их можно нагревать до 230-260 °С);
6. В отличие от диэфиров эти масла не вызывают набухания резиновых деталей.

### Фтор- и хлорфторорганические соединения

Новый класс органических соединений фторуглероды — аналог углеводородов обладают многими исключительными свойствами.

Главные из них — очень высокая термическая и химическая стабильность, а также негорючесть.

Эти свойства делают их незаменимыми при изготовлении различных материалов и смазок, предназначенных для работы в особо сложных условиях, например, для смазки кислородных компрессоров.

Фторуглеродные масла получают фторированием в присутствии катализаторов керосиновых и масляных нефтяных фракций. Однако смазывающие способности этих масел



невелики. Кроме того, их большим минусом являются плохие вязкостно-температурные свойства. Фтор- и фторхлоруглеродные масла применяются в особых случаях в качестве смазочных масел, а также гидравлических и запорных жидкостей и растворителей. В частности эти масла применяются для смазки клапанов, кранов при работе с хлором и фтором.

Получены и исследованы в качестве смазочных материалов также многие частично фторированные эфиры дикарбоновых кислот. Исследования показали, что эфиры, полученные из обычных углеводородных двухосновных кислот и фтороспиртов, имеют преимущество перед нефторированными эфирами. Они более устойчивы к окислению при высоких температурах, труднее воспламеняются и не гидролизуются.

### Полиорганосилоксаны

Полиорганосилоксановые жидкости обладают уникальными физико-химическими свойствами: низкой температурой застывания, пологой вязкостно-температурной кривой, высокой термоокислительной и термической стабильностью, низкой упругостью пара и др. Поэтому они нашли применение в качестве основ и компонентов высокотемпературных авиационных масел и гидрожидкостей, приборных масел, жидкостей для микрокриогенной техники, а также дисперсионных сред пластичных смазок. Однако недостаточная смазочная способность и высокая стоимость ограничивают широкое применение этих жидкостей.

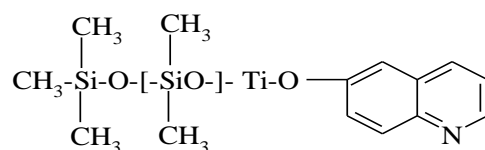
Наиболее часто применяют полиметил- и полиэтилсилоксановые жидкости, а также полигалогенсилосилоксаны, обладающие лучшей смазывающей способностью.

К свободным боковым связям кремния могут быть присоединены различные органические радикалы. В качестве синтетических смазочных масел применяются метилсиликоны и этилсиликоны, а также метилфенил- и этилфенилсиликоны. Более длинные боковые углеродные цепи резко снижают термическую стабильность силиконовых масел.

Синтез силиконов основан на получении галогенкремнийорганических соединений из кремния и галогеналкилов и дальнейшего гидролиза их до алкилполисилоксанов.

Наличие силоксановой группировки  $(\text{SiO})_n$  в структуре этих соединений предопределяет их высокие качества как смазочных материалов

С целью увеличения термической стабильности полиорганосилоксанов предложено вводить в основную цепь их олигомеры общей формулы:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В., Дробкин Л.Ч., Неручев С.Г., Проскуряков В.А., Розенталь Д.А., Рудин М.Г., Сыроежко А.М. Химия нефти и газа. Учебник для вузов. Москва: Химия, 1995, 448 с.
2. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. Ленинград: Химия, 1984, 360 с.
3. Ал. А. Петров. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984, 263 с.
4. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Ленинград: Химия. 1975, 367 с.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Учебник для вузов. Москва: Химия, 1988, 592 с.
6. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффер. Нефтехимия. Москва. 2007, 482 с.
7. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Ленинград: Химия, 1985, 311 с.