

**А.М. МАГЕРРАМОВ, Р.А. АХМЕДОВА,
Н.Ф. АХМЕДОВА**

*Посвящается 90-летию образования
Бакинского Государственного Университета*

Рецензенты: академик, проф. **Фарзалиев В.М.**
профессор **Гусейнов К.З.**

Редактор: академик **Рустамов М.И.**

Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баки Университети», 2009, 660 с.

В книге показано значение нефти в современном мире, приведены сведения о ресурсах, добыче и прогнозах использования нефти. Излагаются методы исследования состава нефти, разделения её на компоненты, применение углеводородов нефти в нефтехимическом синтезе. Рассмотрены основные технологические процессы переработки нефти для получения различных видов топлив и смазочных масел, а также их эксплуатационные характеристики. Имеются сведения о присадках к топливам и маслам, методах их синтеза и механизма действия.

Книга предусмотрена в качестве учебника для студентов химических специальностей высшей школы, а также может служить полезным пособием для научных работников.

$M \frac{2804020200 - 02}{M - 658(07) - 002} - 002 - 2009$

© *Издательство «Баки Университети», 2009*

НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА

**УЧЕБНИК ДЛЯ СТУДЕНТОВ ХИМИЧЕСКИХ
СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ**

*Одобрено Министерством образования
Азербайджанской Республики
(приказ №29 от 13.01.2009)*

БАКУ-2009

ВВЕДЕНИЕ

МИРОВЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Для существования и развития человеческого общества необходимы источники энергии. Решающая роль в развитии мировой энергетики принадлежит ресурсам энергии, выяснению вопроса о том, какими геологическими и разведанными запасами различных источников энергии и, в частности, нефти и газа, располагает человечество, каков энергетический потенциал нашей планеты.

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.

Солнечная энергия

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 источни-

ка: 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.

Энергия ветра

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.

Энергия приливов и отливов

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. Наиболее важными из них являются: два смежных залива — Фанди (Канада) и Пассамукуодди (США); французское побережье вдоль Ла-Манша, где станция на Ранс успешно действует уже много лет, в Ирландском море эстуарии рек Англии, Белое море (Россия) и побережье Кимберли (Австралия). 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.

Гидроэнергия

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.

Геотермальная энергия

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.

Атомная энергия

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.

Горючие ископаемые

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 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.

ЧАСТЬ I

НЕФТЕХИМИЯ

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАЗВИТИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

1.1. Исторические сведения о нефтедобыче

Технический прогресс выдвигает на первое место тот или иной вид энергии. В начале XX века на первом месте как источник энергии был каменный уголь. На его долю приходилось около 80 % всей вырабатываемой энергии. Но с течением времени уголь стал вытесняться нефтью, и с 50-х годов 20 века в промышленном масштабе стала применяться нефть. Это связано не только со значительно большей теплотой сгорания, но и с меньшими затратами труда как на производство, так и на транспортировку нефти. Добыча нефти обходится в 10-12 раз дешевле угля, она легко транспортируется по нефтепроводам. Кроме того, это безотходное производство. В настоящее время нефть является основой современной мировой экономики. Трудно представить современную жизнь без топлива, энергии, различных продуктов, получаемых на основе нефти. Нефть и газ определяют не только экономику и технический потенциал, но, часто, и политику государства. Потребление нефти в мире особенно бурно возросло в XX веке. Так, по сравнению с началом века в 1950 году оно выросло в 2 раза. Следующее удвоение произошло в 1975 году. В настоящее время доля нефти и газа в топливном балансе мира составляет 2/3 части всей вырабатываемой энергии.

Многие тысячелетия нефть известна человеку, и он давно использует её в качестве топлива, для освещения, для лечения кожных болезней. Об этом пишет древнегре-

ческий историк Плутарх, описавший походы Александра Македонского. Издавна известен человеку и природный газ, выходящий на земную поверхность в нефтяных районах. «Неугасимые огни» казались сверхъестественным явлением и во многих местах, в частности на Абшеронском полуострове, превращались в храмы огнепоклонников. Нефть являлась составной частью зажигательного средства «греческого огня» и применялась для освещения жилищ. Смешанная с песком, она служила покрытием для крыш (кир).

Имеется много письменных свидетельств о том, что в VIII веке нефть в Баку не только добывалась и использовалась в очагах для приготовления пищи, но и вывозилась в соседние страны. Сведения об абшеронской нефти имеют тысячелетнюю историю, о бакинской нефти упоминают историки и путешественники. В 915 году Масуди пишет о «белой» нефти Баку, способах её добычи и перевозки. В XII веке Марко Поло, путешествуя по Шелковому пути, также упоминает о существовании нефти и использовании её как топлива.

С конца XIII века большое значение приобретает международная торговля через Каспийское море по оси Азия-Европа, где Баку начинает играть ведущую роль как торговый порт, а нефть — как экспортная продукция.

До середины XIX нефть добывалась в ограниченных количествах и примитивным способом. Основным способом добычи было вычерпывание её из колодцев. Первые нефтяные колодцы были построены в Балаханах близ Баку в XVI веке. Это были круглые ямы в виде обращённого конуса глубиной около 5 м, стены которых со дна обшивали деревом или застраивали камнем. Нефть просачивалась со дна и боков через оставленные в стенах колодца отверстия; её вычерпывали кожаными мешками. Уже в первой половине XIX в. нефтедобыча совершенствуется. В 1844 году было предложено углублять нефтяные колодцы при помощи бура. Тогда же на Биби-Эйбате (Баку) была пробурена

первая в мире нефтяная скважина с хорошим дебитом. Нефть методом бурения в Азербайджане стала добываться на 15 лет раньше, чем в США (Пенсильвания) в 1859 году. В дальнейшем метод бурения усовершенствовался, на нефтепромыслах стали применять механизированный штанговый метод, началось применение паровых машин (1873 год), и уже в 1898-1901 годах Азербайджан давал более половины мировой добычи нефти, опередив США. В развитие нефтяной промышленности Азербайджана существенный вклад внесли выдающиеся учёные и инженеры Г.Абих, Д.И.Менделеев, Д.Голубятников, В.Зглиницкий, известные азербайджанские миллионеры: Г.З.Тагиев, М.Нагиев, Ш.Асадуллаев, М. Мухтаров и другие.

Начиная с 70-х годов XIX века в нефтяной бизнес Азербайджана включилась семья Нобелей, а с 1892 года — семья Ротшильдов. Важную роль в этот период вплоть до 1917 года играли и британские нефтяные компании.

Впервые в мире в 1924 году в Баку на Сураханских промыслах при бурении нефтяных скважин был применён турбобур русского инженера М.А.Капелюшникова, открывшего новый этап в развитии техники бурения, а с 1925 года стали использовать электродвигатель, который заменил паровой двигатель.

Основа нефтеперерабатывающей промышленности Азербайджана была заложена ещё в 1859 году, когда в селении Сураханы был создан первый нефтеперегонный завод. В 1902 году в Баку действовал 91 нефтеперегонный завод. Нефтеперегонные заводы появились и в других странах в 40-х годах XIX века: России, в Англии в 1848 году (Д. Юнг), в Пенсильвании в 1849 году (С. Кир), во Франции в 1854 году (А.Г. Гирн). В 1866 году Д. Юнг получил патент на способ получения керосина из тяжёлых нефтей перегонкой под давлением, названный крекингом. В 1883 году на заводе братьев Нобель в Баку была осуществлена непрерывная перегонка нефти в кубовых батареях, разработанная А.А. Тавризовым. В 1891 году В.Г. Шухов и

С.М. Гаврилов впервые предложили нагревать нефть не в кубовых батареях, а в трубах печей. Это был прообраз современных трубчатых печей. В 1915-1918 годах У.М. Бартон в США создал установку крекинга. На этих заводах нефть нагревали и разделяли на фракции: бензиновую, керосиновую и мазут. В течение почти 30 лет из всех продуктов, получаемых при перегонке нефти, широкое применение имел лишь керосин, который использовали для освещения и в больших количествах вывозили в Россию. Поэтому начальный период развития нефтяной промышленности называют «керосиновым» или «осветительным» периодом. Другие нефтяные фракции и остаток от перегонки — мазут не находили квалифицированного применения и обычно сжигались в топках паровых двигателей. Но вскоре было установлено, что мазут в качестве топлива имеет более высокую теплотворную способность, чем уголь (на 30-40 %). Особое значение это имело для военно-морского флота, который в результате перехода работы паровых котлов с угля на мазут получил большую способность к маневрированию в условиях морской войны без захода в порты для снабжения топливом.

В 80-х годах XIX века по предложению Д.И. Менделеева было организовано производство смазочных масел путём вакуумной перегонки мазута. Эти масла очень быстро вытеснили ранее применявшиеся растительные масла и стали вывозиться за границу. В 1876 году русский инженер В.Г. Шухов изобрёл форсунки, в которых мазут стали применять как топливо для паровых котлов. Самая лёгкая нефтяная фракция — бензин в первый период развития нефтяной промышленности не использовался совсем и в то же время представлял большую пожарную опасность. Поэтому бензин сливали в овраги или вывозили на баржах в открытое море и выливали за борт. Но вскоре это положение в корне изменилось. На рубеже XIX и XX веков появляются двигатели внутреннего сгорания, для которых топливом служил бензин; и с этого времени он становится дефицит-

ным. В дальнейшем значение нефти непрерывно возрастало, её стали использовать почти все виды транспорта.

1.2. Значение нефти

Из нефти получают: авиационное, автомобильное, дизельное, реактивное, печное и котельное топлива, смазочные масла. Это топливное направление переработки нефти. В этом направлении используется 90 % всей добываемой нефти. Особенно много требуется светлых нефтепродуктов — бензина, дизельного топлива, керосина. Уже в годы первой мировой войны бензина, получаемого прямой перегонкой нефти (15 %), стало не хватать. Чтобы увеличить его количество, был разработан процесс термического крекинга, при котором высококипящие фракции нефти при высокой температуре (400-500 °С) расщепляются и в результате образуются молекулы газообразных и жидких углеводородов меньшей молекулярной массы. Таким путём удалось увеличить количество светлых нефтепродуктов, получаемых из нефти. Но бензин, получаемый при термическом крекинге, содержал большое количество непредельных и нормальных парафиновых углеводородов, вследствие чего был нестабильным и низкооктановым. Совершенствование двигателей внутреннего сгорания, особенно повышение степени сжатия карбюраторных двигателей требовало высокооктановых бензинов, качественных дизельных, реактивных и других топлив. В результате в нефтеперерабатывающей промышленности всё большее значение стали приобретать вторичные методы переработки нефти, преимущественно каталитические. Из числа таких процессов следует отметить: каталитический крекинг, каталитический риформинг (платформинг), гидрокрекинг, гидроочистку; такие каталитические процессы, как полимеризация, алкилирование, изомеризация, ароматизация и другие.

Начиная с середины XX века, возникла новая область использования нефти — нефтехимия. Если в первой поло-

вине XX века промышленность органического синтеза и полимерных материалов базировалась в основном на растительном сырье и продуктах переработки угля, то в настоящее время преобладающим видом сырья являются углеводороды нефти и природного газа. Возник и начал быстро развиваться раздел химии, заложивший научные основы химической, а не топливной переработки нефти.

Нефтехимия — это раздел органической химии, посвящённый переработке нефти и газа в продукты, стоимость которых является причиной большей рентабельности нефтехимических производств: они окупаются за 2-3 года, тогда как заводы нефтепереработки за 10-12 лет.

Предметом нефтехимии являются процессы получения нефтепродуктов и конечных химических продуктов, а также материалов. Под химическими продуктами подразумеваются функциональные производные углеводородов — спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, галоид- и нитропроизводные, а также неорганические материалы — аммиак, водород. Материалы — это пластмассы, каучуки, волокна, моющие средства, душистые вещества, лекарства, средства борьбы с сельскохозяйственными вредителями. В настоящее время сырьём для нефтехимии служит 10 % от перерабатываемой нефти. Но по прогнозам эта цифра должна возрасти. Общеизвестна крылатая фраза Д.И. Менделеева о нефти — «топить можно и ассигнациями». Он считал, что нефть является ценным сырьём для изготовления дорогих органических продуктов, а не топливом.

Производство нефтехимической продукции возросло в 2000 году на 25 %.

Возникновению современной нефтехимии предшествовало углублённое изучение состава, строения и свойств углеводородов и гетероатомных компонентов нефти. Исследования эти связаны с именами таких учёных, как Д.И. Менделеев, В.В. Марковников, М.И. Коновалов, Н.М. Кижнер, Н.Л. Демьянов, Н.Д. Зелинский и его школа, Н.Н. Лебедев, А.Н. Несмеянов и др. Большой вклад в развитие нефтехимии внесли азербайджан-

ские химики — Ю.Г. Мамедалиев, М.Ф. Нагиев, А.М. Кулиев, В.С. Алиев, С.Д. Мехтиев, М.И. Рустамов, М.А. Далин.

Важную роль нефтехимия играет в решении проблемы питания. По данным ООН сегодня около 50 % населения земного шара не получает достаточного питания. Необходима отрасль, темпы развития которой могли бы обеспечить необходимый прирост производства продуктов питания. Такой отраслью является нефтехимия. Прежде всего, без развития нефтехимии невозможна химизация сельского хозяйства. Основа всех азотистых удобрений — аммиак, 75% его производится на базе водорода, получаемого из нефтехимического сырья. Большинство средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями получают на основе полупродуктов нефтехимии. Исключительно важное значение имеют открытые ещё в 1957 году микробиологические превращения парафиновых углеводородов нефти в кормовые концентраты, основу которых составляют белки, содержащие 11 незаменимых для живых организмов аминокислот и ряд витаминов группы В. Это так называемые белково-витаминные концентраты (БВК). Использование для микробиологического синтеза белка 2 % мировой добычи нефти может обеспечить рацион 2 млрд. человек. Сейчас такой метод получения кормового белка получил широкое распространение в мире. Добавление аминокислот в корма, в частности метионина, компенсирует их недостаток в белке зерна, потребляемого в пищу.

Сейчас примерно 80 % всех органических химических продуктов получается на основе нефти и газа. В ближайшие 20-25 лет нефтехимическая промышленность во всем мире будет развиваться опережающими темпами по сравнению с другими отраслями промышленности.

1.3. 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 246 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. м³ 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.м³. По разведанным запасам первое место в мире занимает Россия — 31 %. Одна треть общемировых запасов приходится на Ближний и Средний Вос-

ток, 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. м³. 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. м³ 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. м³ 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 азербай-

джанском 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 возрастет 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 се-

ры, 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 CO₂ 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 CO₂ 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 °С.

Учёные предсказывают, что повышение температуры на 2-10 °С 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 угле-

родом, 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 CO₂. Для концентрирования предлагается использовать топливные элементы.

1.4. Методы добычи нефти

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 которой 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 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 внутрислоевого горения. Но всё же добыть более 50 % нефти из залежи не удаётся. Оставшаяся там тяжёлая нефть — это потенциальные ресурсы, для извлечения которых нужны новые технологии.

1.5. Подготовка нефти к переработке

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ — 50-100 м³/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. 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_2 , CaCl_2 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.

Чистая нефть, не содержащая неуглеводородных 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%.

СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ

2.1. Фракционный и химический состав нефти

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: С₁-С₄ — газы, С₅-С₁₅ — жидкие, С₁₆-С₆₀ — 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).

2.2. Классификация нефтей

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-асфальтеновых 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-нафтенновые, нафтенновые, парафиново-нафтенново-ароматические, нафтенново-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-асфальтеновых 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 2.1

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 ³ :								
до 830 – особо лёгкая	0 (0 _с)							
830,1- 850,0 – лёгкая	1 (1 _с)							
850,1-870,0 – средняя	2 (2 _с)							
870,1-895,0 – тяжёлая	3 (3 _с)							
более 895,0 – битумозная	4 (4 _с)							
Массовая доля воды, % не более			0,5	0,5	1,0			
Концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более			100	300	900			
Содержание механических примесей, % мас., не более			0,05	0,05	0,05			
Давление насыщенных паров: кПа,								
мм рт. ст.			66,7	66,7	66,7			
			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 2,2_э,1,2 означает, что она сернистая, поставляется на экспорт, средней плотности, по качеству промысловой подготовки соответствует первой группе и по содержанию сероводорода и лёгких меркаптанов – 2-му виду.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

Вопрос о происхождении нефти является одним из самых сложных и важных вопросов современной жизни. По словам видного учёного-нефтяника И.Н.Губкина «верная разгадка происхождения нефти в природе имеет для нас не только научно-практический интерес, но и перво-степенное значение».

К вопросу о происхождении нефти в природе можно подходить с двух точек зрения — химической и геологической. С химической точки зрения — из различного сырья под действием физико-химических превращений в лаборатории можно получить нефтеподобное вещество. Однако чисто химические возможности не равноценны с геологической точки зрения. Изучая условия залегания нефтей в различных месторождениях земного шара, геология установила ряд основных требований, которым должна удовлетворять любая теория происхождения нефти. Это следующие положения:

1. Все нефтяные месторождения приурочены к осадочным породам, образовавшимся в морских бассейнах.

2. Образование нефти происходило во все геологические периоды, за исключением архейского, когда не было растительного и животного мира.

3. Образование нефти происходило при высоких давлениях и температурах не выше 200⁰С.

4. В большинстве случаев нефть встречается в местах первичного залегания; нефтеносные свиты образуются чередованием непроницаемых глинистых пород с пропитанными нефтью песками и известняком.

5. Нетронутая нефтяная залежь занимает замкнутое со всех сторон пространство, в котором должны находиться все конечные продукты нефтеобразования.

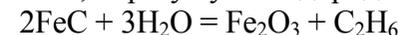
Первые гипотезы о происхождении нефти возникли

ещё во второй половине XVIII в., когда гениальный учёный М.В. Ломоносов выдвинул идею образования нефти из захороненных торфяных отложений.

При рассмотрении вопроса о происхождении нефти химическая наука выдвигает две теории: неорганическую и органическую.

3.1. Гипотезы неорганического происхождения нефти

Неорганическая гипотеза происхождения нефти связана, прежде всего, с именем Д.И. Менделеева (1877г.). Он предложил карбидную гипотезу происхождения нефти, согласно которой материнским веществом нефти является углеродистое железо, значительные количества которого должны быть сосредоточены в глубинах земли. По трещинам, глубина которых должна достигать нескольких десятков километров, проникала вода, которая реагировала с карбидами металлов, образуя углеводороды.



Действительно, при взаимодействии карбидов металлов с водой наблюдается образование углеводородов, сходных по внешнему виду и запаху с нефтью, но они содержат в основном метан, этилен и ацетилен. По представлению Менделеева, углеводороды под действием высоких температур испарялись и поднимались в область меньших давлений — в наружную оболочку земли, сложенную осадочными породами. Здесь и должны были формироваться промышленные залежи нефти и газа.

Гипотеза Менделеева вызывает следующие возражения:

1. По современным представлениям нефть состоит из огромного числа сложных углеводородов, которые нельзя получить при реакциях карбидов с водой;

2. Не доказано существование в недрах земли большого количества карбидов и проникновение к ним воды, если бы они там находились. Это обусловлено существованием ба-

зальтового слоя земли, который вследствие высокой температуры должен находиться в пластическом состоянии, исключая существование трещин.

Одним из вариантов гипотезы неорганического происхождения нефти является космическая теория Соколова (1892), переносящая образование углеводородов нефти из углерода и водорода в эпоху формирования Земли. Ранее образовавшиеся углеводороды при консолидации Земли поглощались магмой, а впоследствии при охлаждении её по трещинам и разломам проникли в осадочные породы земной коры. Космическая гипотеза не опирается ни на какие факты, если не считать наличие метана в атмосфере некоторых планет.

К неорганическим относится и гипотеза Кудрявцева, назвавшего её магматической. Согласно этой гипотезе жидкая нефть изначально содержится или образуется в магме в незначительных концентрациях и по трещинам и разломам проникает в осадочные породы, заполняя пористые песчаники. Считается, что углеводороды синтезируются из оксида углерода и водорода по реакциям Фишера-Тропша или же из свободных радикалов CH^\cdot и CH_2^\cdot :



Ряд аргументов сторонников минерального происхождения нефти основан на термодинамических расчётах. Е.Б. Чикалюк попытался определить температуру нефтеобразования по соотношению между некоторыми изомерными углеводородами, допуская, что высокотемпературный синтез приводит к образованию термодинамически равновесных смесей. Рассчитанная таким образом температура нефтеобразования составила 450-900 °С, что соответствует температуре глубинной зоны 100-160 км в пределах верхней мантии Земли. Однако для тех же нефтей расчёт по другим изомерным параметрам даёт значения температуры, совершенно нереальные в условиях земной коры и мантии. В настоящее время доказано, что изомерные углеводороды нефтей являются неравновесными системами. С другой стороны расчёты термодинамических свойств угле-

водородов в области очень высоких давлений весьма условны из-за необходимости прибегать к сверхдальним экстраполяциям.

Неорганические теории происхождения нефти находятся в противоречии и с геологическими данными, и с современными знаниями о составе нефтей. Но главный довод против неорганической теории происхождения нефти, это вопрос об оптической активности нефти.

Как известно, получение оптически деятельных соединений связано с веществами органического (растительного или животного) происхождения. Все попытки синтезировать оптически деятельное соединение, исходя из оптически недейтельного приводят либо к оптически недейтельному веществу, либо к рацемическому соединению.

При минеральном синтезе углеводородов возникают рацемические смеси, не обладающие оптической активностью, поскольку они содержат равное количество лево- и правовращающих молекул, что выгодно с позиций термодинамики (такая смесь характеризуется максимумом энтропии). Для живой природы характерна зеркальная симметрия: все биогенные аминокислоты — левые, сахара — правые зеркальные изомеры. Оптическая асимметрия органических молекул — достаточное условие для утверждения о наличии преобразованного органического вещества. Оптическая активность нефтей связана главным образом с углеводородами типа стеранов и тритерпанов.

3.2. Органическая теория происхождения нефти

В настоящее время принята органическая теория происхождения нефти. Она основана на большом сходстве химических и геологических показателей многих углеводородных и неуглеводородных соединений нефти с аналогичными компонентами живого вещества организмов и биогенного органического вещества современных осадков и древних осадочных пород.

Гениальная догадка М.В. Ломоносова об образовании нефти в результате воздействия повышенной температуры на биогенное органическое вещество осадочных пород начала получать подтверждение в конце XIX — начале XX веков при проведении экспериментальных химических и геологических исследований. В 1888 году Энглер при перегонке сельдевого жира получил коричневого цвета масла, горючие газы и воду. В лёгкой фракции масел содержались углеводороды от C_5 до C_9 , во фракции выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ — парафины, нафтены, олефины и ароматические углеводороды.

В 1919 году Н.Д. Зелинский подвергнул перегонке озерный сапропельный ил, состоявший из растительного материала — остатков планктонных водорослей, с высоким содержанием липидов; при этом были получены кокс, смолы, газ и вода. Газ состоял из CH_4 , CO_2 , H_2 , и H_2S . Смола содержала бензин, керосин и тяжёлые смолистые вещества. В бензине содержались алканы, нафтены и арены, в керосине преобладали полициклические нафтены. Полученная смесь была во многом похожа на нефть и обладала оптической активностью.

Начиная с работ Г.А. Архангельского (1927 год) и П.Д. Траска (1926-1932 годы), развернулись исследования органического вещества современных осадков и древних осадочных пород. Значительное влияние на направление исследований оказал И.М. Губкин. Он подчёркивал, что широкое региональное распространение месторождений нефти в осадочных породах заставляет считать, что источником нефти может быть только широко распространённое в осадочных породах органическое вещество растительно-животного происхождения. Исследования выявили всё большие черты сходства между углеводородами рассеянного органического вещества осадочных пород, названных Н.Б. Вассоевичем микронептью, и нефтями из месторождений.

Особое значение имело открытие в нефтях биомолекул, унаследованных от животных и растительных орга-

низмов. Это — реликтовые вещества нефти. Их называют биологическими метками нефти (биомаркерами). Важными биомаркерами являются изопреноидные углеводороды, стераны и тритерпаны, порфирины и нормальные алканы. Суммарное количество унаследованных от живого вещества биогенных молекулярных структур иногда достигает в нефтях 30 % от их массы.

Таким образом, все химические, геохимические и геологические данные с несомненностью свидетельствуют об органическом происхождении нефти.

3.3. Образование и развитие нефтяных месторождений

Повышенное содержание более сложных соединений, типа ароматики и нафтеннов указывает на более молодой возраст нефти. Здесь речь идет даже не о возрасте, а о сохранении свойств молодой нефти. Нефтяная залежь живёт и развивается в процессе движения, то есть когда она постепенно вместе с окружающими породами опускается в глубь земли. В этом случае в породах меняются температура и давление, что вызывает и изменение соединений, составляющих нефть. Если залежь нефти не погружается, то развитие её как бы консервируется. Наступает своеобразный анабиоз, когда все реакции взаимопревращений затухают.

В этом отношении нефти Западной Сибири являются менее изменёнными, в них первичный состав более сохранен, чем в нефтях Татарии и Кавказа.

Нефть — жидкость. Она легче воды. И это определяет условия её залегания в недрах земли, методику поисков крупных её скоплений. Без знаний геологических условий, в которых находится нефть, невозможно реконструировать историю возникновения и жизнь месторождения.

Нефть находится в подземных ловушках в порах и пустотах горных пород (песчаников, известняков и др.). Песчаники — это мелкие обломки различных пород и минералов. Они не могут соприкасаться между собой всей

поверхностью сразу. В результате между отдельными зернами появляются пустоты. Геологи называют их порами. Количество пор в песчаниках достигает 20-30 % от общего объема песчаника. Нефть находится под землей не в виде озёр, как часто думают многие, а заполняет поровое пространство песков или известняков.

Если мысленно расщечь поверхность земли в нефтеносном районе, то видно бесчисленное чередование слоёв песков, глин, известняков и других пород осадочного происхождения. Эти породы накапливались в течение миллионов лет в водных, речных и морских условиях. В основании осадочной толщи находится поверхность фундамента, состоящего из гранитов и других магматических пород.

Когда-то, ещё в догеологический этап развития нашей планеты осадочных пород не было. На месте современных равнин были горы. Но земная поверхность не оставалась в покое. Одни участки её поднимались, другие опускались. Горные сооружения под действием воды, ветра, резкой смены температур разрушались. Тот участок земной поверхности, в котором происходило опускание, заполнялся водами Мирового океана. В этот водный бассейн с окружающей суши сносились обломки пород, они захоронялись на дне моря. В воде растворялись различные соли, которые при изменении их концентрации выпадали в осадок на дно моря. Так слой за слоем шло накопление осадочных пород. Вместе с обломками пород и солевыми осадками, захоронялись остатки животного и растительного мира, которые в последующем дали начало нефти. Практически на современных континентах нет ни одного участка, где бы не существовала в прошлом морская обстановка. Любой слой осадочных пород, на какой бы глубине он сейчас ни залегал, когда-то был на поверхности и постепенно за долгие миллионы лет опустился вниз. Это очень важно понять для изучения жизни нефтяного месторождения.

После возникновения нефти вместе с окружающими

породами также опускается. И это является одной из основных причин разнообразия природных нефтей, ибо вместе с опусканием в нефтяной залежи возникают химические реакции, изменяющие первоначальный её состав.

На рис. 3.1. изображён геологический разрез земной поверхности нефтегазоносного района. Видно, как изогнуты слои песков, глин, известняков. Внизу рисунка под волнистой поверхностью, указывающей на древний размыв пород, залегает фундамент, состоящий из гранитов и других кристаллических пород вулканического происхождения. В них нефть или газ образовываться не могут, но иногда месторождения в таких породах всё же имеются. Это происходит следующим образом. Газ или нефть, образовавшись в осадочных породах, по трещинам проникает в породы фундамента и образует залежь.

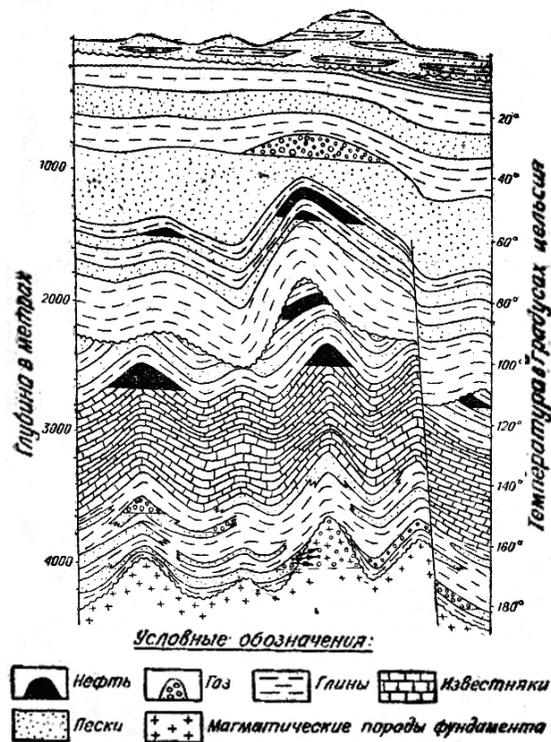


Рис. 3.1. Геологический разрез земной поверхности.

Выше фундамента залегают осадочные породы, которые в водной среде постепенно накапливались в течение миллионов лет. В наиболее приподнятых участках перегибов слоёв показаны залежи нефти и газа. Но они имеются не во всех перегибах. Ловушек для нефти и газа в десятки и сотни раз больше, чем месторождений. В этом сложность поисков нефти. Слой в виде холма называется антиклиналью, а в виде понижения — синклиналью. Один и тот же слой от синклинали к антиклинали меняет глубину залегания на сотни и даже тысячи метров. Нефть легче воды, и она будет всегда стремиться занять самое высокое положение в подземной ловушке. Ловушкой в недрах земли служит изогнутый в виде антиклинали пласт песков, который сверху и снизу ограничивается непроницаемыми для воды и нефти пластами глин. В антиклинали пласт песков всегда выше, чем в синклинали, поэтому нефть скапливается в самой приподнятой части антиклинали.

Преобразование органических остатков согласно органической теории происхождения нефти, источник её образования — органические остатки преимущественно низших растительных и животных организмов, обитавших как в толще воды (планктон), так и на дне водоёмов (сапропель).

Большую роль в разложении отмерших организмов играли бактерии. Это неизбежная стадия преобразования их в нефть.

Органическое вещество отмерших организмов фито- и зоопланктона, а также и более организованных форм, в водной толще и в донных илах испытывает интенсивные преобразования. Интенсивная микробиологическая деятельность сопровождается распадом первичного субстрата и образованием бактериальной биомассы. В результате содержание белковоподобных соединений уменьшается в 100-200 раз, свободных аминокислот в 10-20 раз, углеводов в 12-20 раз, липидов в 4-8 раз. Одновременно с этим совершаются процессы поликонденсации, полимеризации

непредельных соединений и др. Возникают несвойственные биологическим системам вещества, составляющие основу органической части нефти — керогена. Происходит полимеризация жирных кислот, гидроксикислот и непредельных соединений с переходом образующихся продуктов уплотнения в нерастворимые циклическую и алициклическую формы керогена. Возникают вещества, составляющие основу сапропелевой части керогена. Предполагается, что этот процесс протекает по механизму Дильса–Альдера или же посредством сшивания образующихся гидроксикислот, как это предполагал Добрянский. Небольшая, наиболее устойчивая часть липидов, включая углеводороды, остаётся незаполимеризованной, составляя растворимую в органических растворителях фракцию керогена. В эту же фракцию входят и образовавшиеся асфальтено-смолистые вещества.

Установлено, что с возрастанием интенсивности окислительных процессов в керогене снижается содержание водорода от 8-10 до 3-4 % (масс), и небольшие концентрации его переходят в сорбированную форму с породой, образуя органо-минеральный комплекс. Процесс окисления органического вещества сопровождается его осернением иногда до 8-10 % (масс).

По мере погружения осадка (до глубины 100-200 м) анаэробные бактериальные (диагенетические) процессы постепенно затухают и окисление органического вещества прекращается. На этом заканчиваются диагенетические преобразования органического вещества и осадка в целом. Кероген вступает в стадию катагенетических (физико-химических) преобразований, определяемых температурой и давлением в недрах.

На начальной стадии погружения осадков (обычно 1,5-2,0 км) при росте температур до 50-60 °С полимерная структура керогена испытывает сравнительно небольшие изменения. Они сводятся преимущественно к декарбонизированию и дегидратации, отрыву периферических функ-

циональных групп за счёт выделения в основном H_2O , CO_2 , NH_3 , H_2S и CH_4 . В битумоидной фракции органического вещества несколько возрастает содержание углеводов. В составе керогена постепенно повышается содержание углерода и водорода и снижается содержание гетероэлементов. При погружении на глубину 2000-3500 м и возрастании температур в недрах до 80-170 °С начинается активная деструкция соединений, слагающих основную структуру керогена, сопровождающаяся образованием большего количества подвижных битуминозных веществ — до 30-40% (масс.) исходного керогена сапропелевого типа. Образующиеся битуминозные вещества (битумоиды) содержат уже практически весь комплекс алкано-циклоалканов и аренов от низко- до высокомолекулярных их представителей, а также значительное количество сложных гетероциклических соединений и асфальтено-смолистых веществ. Содержание битуминозных компонентов в органическом веществе возрастает в несколько раз. Эта стадия деструкции значительной части керогена с образованием преобладающей массы нефтяных углеводородов получила наименование главной фазы нефтеобразования (ГФН).

Одновременно с генерацией большого количества нефтяных углеводородов начинается их десорбция и первично-миграционный вынос вместе с газом и водой из глинистых и карбонатно-глинистых уплотняющихся осадков в проницаемые песчаные пласты-резервуары за счёт значительного перепада давлений. В начале ГФН скорость генерации углеводородов ещё преобладает над скоростью их миграции в резервуары, в результате чего с ростом глубины наблюдается значительное обогащение органического вещества битуминозными компонентами, в частности, углеводородами. При дальнейшем погружении пород процесс генерации углеводородов постепенно затухает вследствие израсходования основной части керогена, а скорость миграции углеводородов возрастает. В результате при дальнейшем росте глубины погружения нефтематеринских

пород наблюдается значительное истощение органического вещества битумоидами и углеводородами, и главная фаза нефтеобразования завершается.

Погружение осадков после завершения ГФН на большие глубины (до 4000-6000 м) также сопровождается дальнейшим преобразованием керогена, которое уже происходит при 200-250 °С, достигая коксовой (К), более высокой стадии карбонизации. При этом происходит значительная потеря керогеном водорода, за счёт чего активизируется процесс образования углеводородного газа и осуществляется главная фаза газообразования (ГФГ). После её завершения кероген содержит уже до 85-90 % углерода и всего лишь 1,5-3,0 % водорода и при дальнейшем погружении и повышении температуры в недрах изменяется медленно и слабо, постепенно обуглероживаясь и теряя лишь незначительное количество газообразных продуктов. При условиях высоких температур и давлений дисперсное органическое вещество, подобно углям, достигает антрацитовый стадии преобразования состава.

3.4 Образование углеводородов нефти

Согласно органической теории, источником углеводородов нефти являлись компоненты дисперсного органического вещества сапропелевой природы. Процесс происходил в главную фазу нефтеобразования (ГФН) на глубине, при 100-200 °С, термически или термokatалитически под воздействием глин. Глины, являясь природными алюмосиликатными катализаторами, стимулируют реакции дегидратации спиртов и декарбоксилирования кислот в углеводороды, изомеризации и полимеризации алкенов, деструкции и перераспределения (диспропорционирования) водорода и многие другие.

Анализ современных данных свидетельствует, что нефть, при многообразии её состава, представляет сочетание единых по генезису двух групп соединений. К первой относятся

соединения с унаследованной структурой молекул исходного органического вещества, которые претерпели лишь небольшие превращения — потерю тех или иных функциональных групп или радикалов, но сохранившие основной скелет биомолекул. Вторую группу составляют соединения, образовавшиеся в результате глубоких и необратимых процессов превращения органического вещества и возникновения на этой основе соединений, не свойственных биологическим системам. К последним относятся главным образом циклоалканы, арены и смешанные циклоалканарены.

Алканы

В составе алканов (метановых углеводородов) нефти наиболее широко представлены соединения нормального строения и монометилзамещённые с различным положением метильной группы в цепи. Значительно меньше ди-, три- и тетраметилалканов, а также углеводородов изопреноидного строения и некоторых других.

Нормальные алканы. Общее содержание их в нефтях разного типа меняется в широких пределах — от долей процента до 30 % и более. Такие колебания зависят от многих причин, однако наиболее важны следующие:

1. влияние исходного органического вещества и степени метаморфического его преобразования,

2. физическая дифференциация углеводородов в процессе первичной миграции при формировании и переформировании залежей нефти,

3. воздействие на нефть катагенных и гипергенных (окислительных) факторов в сформированной залежи нефти.

Зависимость содержания алканов нормального строения в нефтях от исходного органического вещества определяется тем, что нефти, генетически связанные с морским сапропелевым органическим веществом, относительно бедны высокомолекулярными алканами, тогда как нефти, связанные с сапропелево-гумусовым органическим веществом

континентально-лагунных фаций, содержат их в значительно большем количестве.

Катагенетические процессы в нефтематеринских породах и в залежах до известных пределов способствуют повышению содержания в нефтях высокомолекулярных алканов нормального строения. Однако дальнейшие превращения влекут деструкцию их с образованием низкомолекулярных алканов вплоть до газообразных их гомологов.

Гипергенные процессы под воздействием на нефть подземной микрофлоры приводят к уменьшению содержания алканов нормального строения вплоть до полного их исчезновения. Сорбционные процессы способствуют облегчению нефти и уменьшению в её составе их высокомолекулярных гомологов.

Возможны три источника образования нормальных алканов в битумоидах:

а) нормальные алканы восков и неомыляемой части липидов,

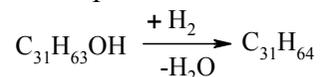
б) высокомолекулярные одноатомные алифатические спирты, являющиеся составной частью восков,

в) высшие одноосновные жирные кислоты липидов.

Первый источник вполне реален и не может вызывать сомнений. Высокомолекулярные алканы составляют несколько процентов в растительных восках неомыляемой фракции зоопланктона и липидов водорослей. Например, в воске карнаубской пальмы они составляют ~10 %. Биосинтез алканов нормального строения в живой природе приводит к образованию соединений с нечётным числом углеродных атомов в молекуле, чем, возможно, и объясняется резкое преобладание «нечётных» соединений над «чётными» в составе алканов битуминозной части илов и современных морских и особенно лагунно-озерных осадков.

Процесс образования алканов из других источников, кроме живого вещества, значительно более сложен, чем это может показаться. Во многом способствует пониманию моделирование этих процессов в условиях лабораторного

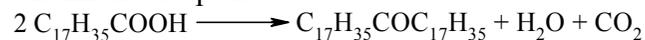
опыта. Так, при нагревании с глиной гентриаконтанола до 200 °С был получен гентриаконтан:



Этими опытами устанавливается предполагаемая вероятность участия второго источника в образовании нормальных алканов за счет высокомолекулярных спиртов, являющихся составной частью воска.

Однако главным и основным источником образования алканов, так же как и других углеводородов нефти, являются жирные кислоты — основные составляющие липидов морской растительности и зоопланктона. Не вызывает сомнений, что реакция декарбоксилирования действительно протекает при контакте насыщенных жирных кислот с глинами. Это доказано в опытах со стеариновой и бегеновой кислотами. Однако в этих, наиболее простых, примерах кроме обычного декарбоксилирования протекают и другие реакции, следствием чего является образование не только нормальных алканов, имеющих на один атом углерода меньше, чем исходная кислота, но и образование целой серии алканов большей и меньшей молекулярной массы. Образуются углеводороды и других классов.

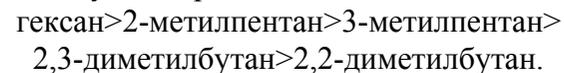
Углеводороды с большим числом атомов углерода появляются, видимо, в результате кетонизации части кислоты с образованием стеарона:



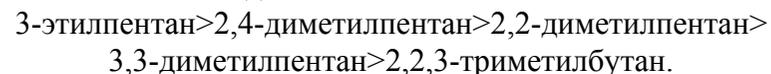
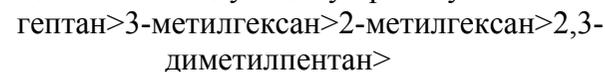
В дальнейшем протекает восстановление стеарона с получением пентатриаконтана. Образование алканов в этом случае осуществляется без внешнего источника водорода, а только в результате реакций перераспределения водорода, находящегося в системе реагирующих веществ. Реакция протекает в присутствии природных алюмосиликатов. Кетоны образуются из высших жирных кислот, являющихся основной частью липидов.

Разветвлённые алканы. Эти соединения довольно широко представлены в нефтях, однако среди них хорошо изу-

чены лишь низкомолекулярные C₄-C₁₀. Для подавляющего большинства нефтей метанового и нефтено-метанового типа изомеры гексана по относительному их содержанию распределяются в следующий ряд:



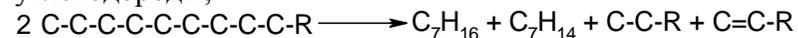
Среди гептанов указанных типов нефтей также преобладают нормальные изомеры. Однако, в отличие от гексановой фракции, в разветвлённых гептанах преобладает не 2-замещённый, а 3-замещённый изомер. Последовательность распределения изомеров гептана, в большинстве случаев, подчиняется следующему правилу:



В распределении изомеров октана, нонана и декана существуют довольно устойчивые закономерности. Общим для них является уменьшение отношения суммы монозамещённых к сумме дизамещённых с ростом молекулярной массы.

Образование разветвленных алканов битумоидов и нефтей в химическом отношении более сложный процесс, чем образование нормальных алканов, хотя оба эти процесса взаимосвязаны.

Превращение липидов сопровождается интенсивными реакциями их деструкции. В этих реакциях с равной вероятностью получают как насыщенные, так и ненасыщенные углеводороды;



Образуется статистически равновероятная смесь нормальных алканов и алкенов различной молекулярной массы (в зависимости от места разрыва цепи).

Таблица 3.1

Состав равновесных смесей изомеров гексана и гексена в расчете на сумму изомеров, в % (масс.)

Изомеры	Изогексаны в нефтях	Равновесные смеси при 225 °С	
		изогексенов	изогексанов
Метилзамещенные	78,3	80,0	41,4
2-метил-	44,1	45,2	27,6
3-метил-	34,2	34,8	13,8
Диметилзамещенные	21,7	20,0	58,6
2,3-диметил-	15,9	17,6	12,1
2,2-диметил-	6,8	2,4	46,5

В дальнейшем судьба этих углеводородов неодинакова. В то время как алканы непосредственно переходят в нефть, алкены претерпевают под каталитическим воздействием ряд превращений, дающих начало разветвлённым алканам. Вследствие этого соотношение между лёгкими нефтяными углеводородами разветвлённого строения определяется больше равновесными соотношениями между алкенами, чем равновесием соответствующих алканов.

Рассмотренный путь образования разветвленных алканов в нефтях — не единственно возможный. Так, повышенные концентрации в нефтях 2,3-диметилгептана — следствие отрыва алкильного радикала от углеводородов стероидного строения.

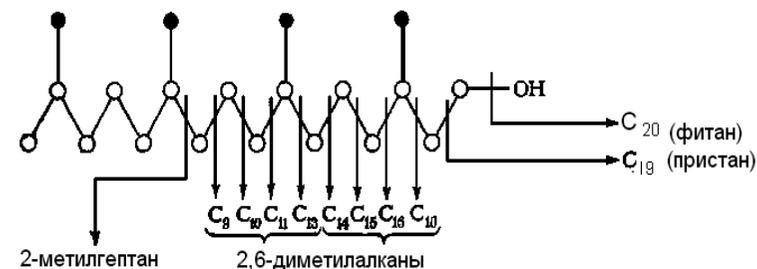
Изопреноидные углеводороды. Наиболее важным открытием в области химии и геохимии нефти было обнаружение в нефтях алифатических изопреноидных углеводородов. Первые публикации об этом относятся к 1961-1962 гг. Затем изопреноидные углеводороды были обнаружены в различных нефтях, бурых углях и сланцах, в современных осадках и в битумоидах дисперсного органического вещества осадочных пород различного возраста.

Число публикаций о содержании изопреноидных углеводородов в различных каустобиолитах растёт из года в год. Благодаря особому строению, характерному для насыщенной регулярной цепи полиизопрена, эти соеди-

нения получили название биологических меток или биологических маркирующих соединений. Действительно, особенности их строения и высокая концентрация в различных нефтях убедительно свидетельствуют в пользу биогенной природы последних. Методами капиллярной газожидкостной хроматографии и химической масс-спектрометрии обнаружены все 25 теоретически возможных углеводородов изопреноидного строения, каждый из которых определен количественно.

Нефти метанового типа с высоким содержанием нормальных алканов характеризуются также большим содержанием и изопреноидных углеводородов. Концентрация последних достигает 3-4 % в расчете на нефть, а иногда значительно превышает эту величину. Окисленные нефти нафтенового основания содержат значительно меньше изопреноидных углеводородов, а иногда они и вовсе отсутствуют. Основным источником изопреноидов в нефтях, как и в других горючих ископаемых, считается непредельный спирт фитол, который в свою очередь является составной частью молекулы хлорофилла.

Предполагаемый механизм превращения фитола таков. Первой стадией, очевидно, является дегидратация спирта и образование фитадиена. Далее происходит насыщение диена за счет диспропорционирования водорода и образование фитана. Параллельно протекают и другие реакции, связанные с деструкцией цепи и образованием различных изопреноидных углеводородов меньшей молекулярной массы:



Из этой схемы видно, что образование C_{12} (2,6-диметилдекана) и углеводорода C_{17} (2,6,10-триметилтетрадекана) маловероятно, так как разрыв цепи должен был бы происходить по двум углерод-углеродным связям. Эта теоретически предполагаемая схема деструкции фитола блестяще подтверждается данными по составу нефтей. Указанные изопреноидные углеводороды в нефтях обнаруживаются в минимальных количествах или совершенно отсутствуют.

Приведенная выше схема деструкции фитола — не единственно возможная. В природе всё происходит значительно сложнее. Возможна циклодимеризация фитадиена по реакции Дильса-Альдера и образование на этой основе метилзамещенных циклоалканов и других углеводородов. Это подтверждается лабораторными опытами по превращению фитола в присутствии глины.

Дополнительным источником изопреноидных углеводородов могут служить изопреноидные кислоты, присутствующие в нефтях. Превращение их может происходить по схемам превращения жирных кислот, рассмотренным выше. Высокие концентрации пристана связывают иногда с наличием этого соединения в составе липидов зоопланктона.

Циклоалканы

Циклоалканы (нафтены) относятся к наиболее сложному по химическому строению классу нефтяных углеводородов и придают нефти те характерные черты, которые определяют особое её место среди других природных ископаемых. Термин нафтеносы углеводороды был введен Марковниковым, и ему принадлежит честь открытия этого класса углеводородов в составе нефтей.

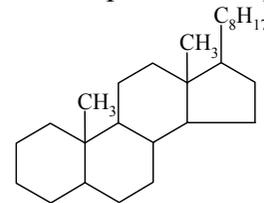
Из всех теоретически возможных моноциклических циклоалканов наиболее устойчивы циклопентаны и циклогексаны, именно они преимущественно и представляют этот класс соединений в нефтях.

Средние и высшие циклоалканы представлены катаконденсированными структурами, построенными по типу

декалина, гидриндана или пенталана. Кроме этого, в нефти в значительном количестве присутствуют различные мостиковые структуры, многие из которых находятся в сочленении с ароматическими ядрами, образуя недегидрируемые формы циклоалканоаренов.

Значительный интерес представляют полициклические углеводороды ряда адамантана, открытые Ланда в чехословацкой нефти месторождения Годонин, а также гидрированные стеринны и тритерпены, генетически связанные со стероидами.

Образование циклоалканов протекало, видимо, двумя путями. Один из этих путей не сопровождался слишком глубокими преобразованиями исходных молекул нефтематеринского вещества. В результате потери некоторых функциональных групп и реакций диспропорционирования водорода образовались углеводороды, сохранившие черты строения исходных веществ с реликтовым характером. В качестве примера можно отметить холестеран, образовавшийся из циклического спирта холестерина:

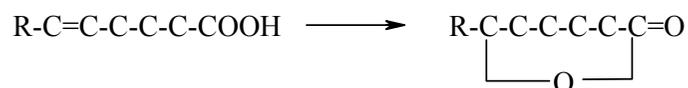


По такому же принципу образовались и другие углеводороды C_{27} - C_{35} — стеринны и тритерпены. Предшественниками их являются стероиды, широко распространенные в живой природе как в свободном виде, так и в виде эфиров жирных кислот.

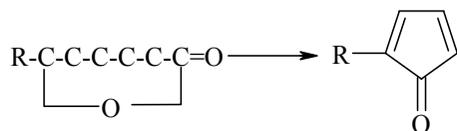
Однако большая часть циклоалканов образовалась иными путями, о чем свидетельствуют исследования механизма дегидратационной циклизации непредельных жирных кислот и получаемых при этом насыщенных циклических углеводородов. Так, при нагревании олеиновой кислоты как с протонным, так и с апротонным алюмосиликатным катализатором при $200\text{ }^\circ\text{C}$ получены углеводороды

различной молекулярной массы от C_5 до C_{40} . Полученные углеводороды были представлены соединениями алифатического, алициклического и ароматического рядов и по типу своего строения оказались весьма близкими к соответствующим нефтяным углеводородам. Полученная масса углеводородов имела высокоциклический характер, содержала сравнительно мало легкокипящих углеводородов и по свойствам и составу напоминала нефтяную нефть. Среди циклоалканов, как и в природных нефтях, содержались изомеры с пяти- и шестичленными кольцами и мостикового типа. Образуются также би- и трициклические циклоалканы, содержащие как конденсированные кольца, так и кольца мостикового типа. Их строение определяется механизмом превращения ненасыщенных жирных кислот, который был проверен на более простых кислотах — ундециленовой и др.

Согласно этой схеме первоначально непредельная кислота изомеризуется с перемещением двойной связи в γ , δ -положение, благоприятное для образования соответствующего лактона:

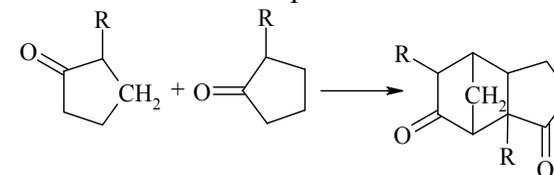


Далее лактон испытывает внутримолекулярное ацилирование, сопровождающееся потерей молекулы воды. Получается кетон, в котором заложены все возможности для образования различных форм циклоалканов и циклоалкано-аренов:

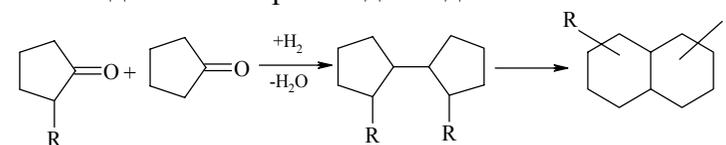


Например, конденсация двух молекул такого кетона по реакции Дильса-Альдера приводит к образованию трициклического дикетона ряда трициклодекана мостикового строения, из которого затем могут образоваться углеводороды ряда пенталана, гидриндана, адамантана и различных

циклоалканов мостикового строения:



В дальнейшем дикетон может превращаться непосредственно в конденсированный углеводород, содержащий пяти- и шестичленные кольца, или — через ряд этапов — в другие углеводороды. В более простых случаях в результате диспропорционирования водорода кетон из непредельного становится предельным. Предельные кетоны в процессе кротоновой конденсации и последующих реакций превращаются в бициклический неконденсированный циклоалкан и далее — в производный декалина:



В результате как простых, так и более сложных реакций образуются циклоалканы различного состава и строения.

Арены

Содержание аренов (ароматических углеводородов) в тканях растительных и животных организмов ограничено. Лишь лигнин содержит производные гидроксифенилпропана и некоторые аминокислоты, входящие в структуру белков, имеют ароматическое кольцо. Углеводы и жиры не содержат аренов. Относительно бедны аренами и микрокомпоненты живой природы. Так, некоторые природные смолы и бальзамы содержат ароматические спирты и альдегиды, а стероиды имеют структуру, из которой могут образоваться полициклические арены и смешанные циклоалкано-арены. Вместе с тем нефти и битумоиды дисперсного органического вещества содержат значительное количество не только гомологов бензола, но и производных нафталина, фенантре-

на и других полициклических аренов, не свойственных биологическим системам.

Образование высокомолекулярных аренов происходит уже после отмирания организмов — в водной толще и илах. Источником их являются полиеновые соединения типа каротиноидов. Частично полициклические системы образуются и из стероидных соединений. Однако основная масса аренов, как и других углеводородов, образуется в главной фазе нефтеобразования при термической и термокаталитической деструкции сапропелевого органического вещества. Химическую основу процесса составляют реакция полимеризации непредельных жирных кислот и других непредельных соединений, о чём свидетельствуют наблюдения в природной обстановке и опыты по лабораторному моделированию этих реакций. Например, в опытах по термокатализу жирных кислот и термолизу керогена сланцев при низких температурах образуется смесь углеводородов, в которой содержатся различные арены в количестве от 15 до 40 % (масс.); при этом идентифицированы все классы аренов, входящих в состав битумоидов и нефтей.

Таким образом, приведённые данные устанавливают непосредственную связь компонентов нефти с исходным органическим веществом и являются неопровержимым доказательством её органического происхождения.

Глава 4

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.

4.1. Плотность

Плотностью вещества называется его масса в единице объёма

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

где ρ — плотность вещества, M — масса вещества, V — занимаемый объём. Её размерность в системе СИ кг/м^3 , применяются и другие единицы плотности — г/см^3 , г/мл .

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

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

где ρ — плотность вещества, M — масса нефтепродукта, M_1 — масса воды.

Так как численные значения объёма и массы воды при температуре её наибольшей плотности (+4 °С) совпадают, то за единицу плотности принимают массу 1 мл чистой воды при +4 °С.

Для большинства нефтей и нефтепродуктов в интервалах температур от 0 до 50 °С зависимость плотности от температуры имеет линейный характер и выражается формулой:

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

здесь γ – при $t_2 - t_1 = 1$ представляет собой изменение плотности на 1 °С – так называемую температурную поправку. Эта формула позволяет вычислить плотность при температуре t_2 , если известно ρ_1 при t_1

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

В качестве стандартной принято определять ρ_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 химмотологическим нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства топлив и масел.

Топлива для реактивных двигателей должны иметь плотность при 20 °С не более 755-840 кг/м³, для быстро-

ходных дизелей 830-860 кг/м³, для среднеоборотных и малооборотных двигателей 930-970 кг/м³, для газотурбинных установок 935 кг/м³, для котельных установок 955-1015 кг/м³.

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 Вестфалья-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.

4.2. Вязкость

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 (Δv), расстояния между (Δh) и от молекулярных свойств жидкости η .

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

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

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

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

Динамическая вязкость жидкости определяется по формуле Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi Pr^4}{8vl} \cdot \tau.$$

Она показывает зависимость динамической вязкости от давления (P), под которым движется жидкость и объёма жидкости (v), протекающей за время τ 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 см², находящихся друг от друга на расстоянии 1 см и перемещающихся относительно друг друга со скоростью 1 см/сек, силу сопротивления, равную 1 дин. В системе СИ единица динамической вязкости имеет размерность н·с/м² или кг/м·сек.

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

Имея в виду, что величины P, r, v, L, ρ являются постоянными, можно получить упрощённую формулу кинематической вязкости, которую обычно применяют в лабораторной практике

$$\frac{\pi Pr^4}{8vL\rho} = k, \nu = k \cdot \tau$$

Кинематическая вязкость различных нефтей изменяется в довольно широких пределах от 2 до 300 мм²/с при 20 °С. В среднем вязкость (ν_{20}) большинства нефтей редко превышает 40-60 мм²/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 (ν_{50} или ν_{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 °С.

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 °С.

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

$^{\circ}\text{C}$ и 100°C к вязкости при этих температурах эталонных масел, вязкость которых при 100°C 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°C с индексом вязкости, равным 0 и имеющим при 100°C такую же кинематическую вязкость, как испытуемое масло, $\text{мм}^2/\text{с}$.

v_1 - кинематическая вязкость испытуемого масла при 40°C , $\text{мм}^2/\text{с}$.

$$v_3 = v - v_2$$

v_2 - кинематическая вязкость масла при 40°C с индексом вязкости, равным 100 и имеющим при 100°C такую же кинематическую вязкость, как испытуемое масло, $\text{мм}^2/\text{с}$ (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°C . 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 $0,65 \text{ мм}^2/\text{с}$, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью $1,0 \text{ мм}^2/\text{с}$ — 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°C в

пределах $1,5-6,0 \text{ мм}^2/\text{с}$.

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.

4.3. Молекулярная масса

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 рас-

творителя (Δt) и рассчитывают молекулярную массу по формуле:

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{C \cdot \Delta t_3},$$

где K – криоскопическая постоянная растворителя, g – вес растворённого нефтепродукта, C – вес растворителя.

В качестве растворителей нефтепродуктов чаще всего используют бензол ($K=5,12$), а для более высококипящих фракций нафталин ($K=6,9$) и камфору ($K=40,0$).

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

На точность определения этими методами сильно влияет способность молекул растворённого вещества к ассоциации в растворе, к чему особенно склонны высокомолекулярные компоненты нефти.

Для наблюдения за температурой в этих методах применяется термометр Бекмана, но недостатком при этом является сложность настройки термометра и невысокая точность. Во ВНИИ НП разработан метод определения молекулярной массы тяжёлых нефтепродуктов, основанный на применении термисторов для замера температурной депрессии.

4.4. Температура застывания

Температура, при которой нефть или нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность, называется температурой застывания. Нефть и нефтепродукты — многокомпонентные системы и поэтому они не имеют чёткой точки температуры застывания, как при кристаллизации индивидуальных веществ.

Температура застывания нефтей изменяется в довольно широких пределах: от -62 °С до $+35$ °С.

На температуру застывания существенное влияние оказывает содержание парафинов, способных при соответ-

ствующих 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 °С.

Показатели низкотемпературных свойств товарных топлив нормируют. Так, температура застывания топлива марки З (зимние) для быстроходных дизелей должна быть не выше $-(35-45)$ °С, а температура помутнения $-(25-35)$ °С). Самые жёсткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей, их температура застывания не должна превышать -55 °С.

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 — $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$.

4.5. Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения

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

ния 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 объёме.

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 углево-

дородов 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, К.

По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легковоспламеняющиеся и горючие. К легковоспламеняющимся 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.).

4.6. Оптические свойства нефти

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-асфальтовых 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 флуоресценцией, то есть способностью светиться в отражённом свете. Флуоресценция 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°C 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, α - поправочный коэффициент, равный $0,0004$ на 1°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 n-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 $200-540^{\circ}\text{C}$. Кроме показателя преломления важной характеристикой нефтепродуктов является молекулярная рефракция, которая определяется по формуле:

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

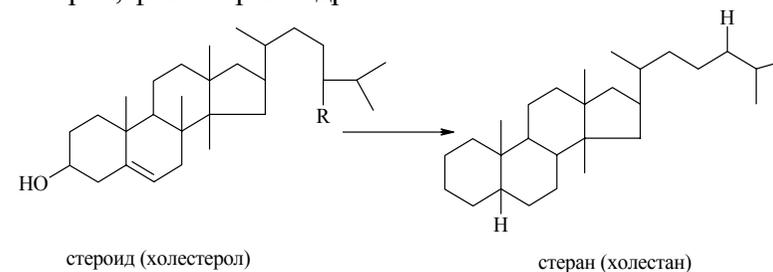
где M — молекулярная масса вещества, ρ — его плотность, n — показатель преломления.

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.

4.7. Электрические свойства нефти

Безводные нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Значение относительной диэлектрической постоянной нефтепродуктов (ϵ) колеблется около двух, что в 3-4 раза меньше ϵ 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.

4.8. Тепловые свойства нефти, теплота сгорания

Одним из основных направлений использования нефти является производство различных видов топлив. Поэтому

важной характеристикой нефти и нефтепродуктов является теплота сгорания.

Теплота сгорания определяется путём сожжения 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 нафтенов. С разветвлением углеродной цепи теплоёмкость уменьшается.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

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

Перегонка

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

5.1. Простая перегонка

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 (рис. 5.1). 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.

При этом теплота конденсации нижележащего слоя используется для испарения жидкости вышележащего слоя. Следовательно, жидкость и пар в результате многократного повторения процессов испарения и конденсации все время обмениваются компонентами. Этот процесс можно уподобить последовательному повторению процесса простой перегонки с загрузкой в колбу каждый раз отгона от предыдущей перегонки. Очевидно, что при разгонке бинарной смеси в результате ректификации пар наверху колонки, а следовательно, и отбираемый конденсат, будет сильно обогащен низкокипящим компонентом, а пар внизу колонки, а следовательно, и жидкость в колбе, наоборот, — высококипящим. При ректификации многокомпонентной смеси, например, бензина, отбор можно

производить через любые интервалы температуры (через 10, 5 и 1 и даже 0,5 °С) и получать, таким образом, узкие фракции с небольшим количеством компонентов. Чёткость погоноразделения лабораторных ректификационных колонок зависит от многих факторов. Большое значение имеют материал и форма насадки, которая должна обладать сильно развитой поверхностью, на ней и происходит соприкосновение паров с флегмой. Чем лучше качество насадки, тем меньше высота, эквивалентная одной теоретической тарелке (ВЭТТ). С этой величиной, понятно, связана и высота колонки. Не менее важное значение имеет правильно выбранное флегмовое число, т. е. отношение объёма флегмы к объёму отбора за одинаковый промежуток времени, а также скорость отбора дистиллата за одинаковый промежуток времени. Чёткость ректификации зависит, кроме того, от диаметра колонки и других конструктивных особенностей, а также от соблюдения адиабатичности по всей высоте колонки, т. е., иначе говоря, от тщательности тепловой изоляции.

Эффективность лабораторных колонок принято оценивать числом теоретических тарелок в рабочих условиях (ЧТТ). В зависимости от состава перегоняемых смесей на практике используются колонки с ЧТТ от 20 до 150 и выше. Так, например, подсчитано, что для получения 40 % дистиллата от загрузки с содержанием в нём 95 % низкокипящего компонента для смеси гептан-толуол с разницей температур кипения (AT_K), равной 12,4 °С, необходима колонка, эквивалентная только 10 теоретическим тарелкам, а для смеси гептан-изооктан с $AT_{и}$, равной 0,8 °С, уже 150 теоретическим.

Лабораторные ректификационные установки применяются для самых различных целей. На них можно разгонять при низких температурах с помощью жидкого азота или твёрдой углекислоты смеси газообразных углеводородов. При атмосферном давлении ректифицируются смеси, выкипающие в интервале 30-200 °С. И, наконец, под

вакуумом разгоняют на узкие фракции высококипящие погоны нефти.

Насадку укладывают на тарелки, снабженные отверстиями двух видов: малыми — для стока флегмы и большими — для прохода паров. Для правильной работы насадочной колонны очень важно равномерное распределение стекающей флегмы по всему поперечному сечению колонны. Этому благоприятствуют однородность тела насадки, максимально возможная скорость восходящего потока паров и строгая вертикальность колонны. Практика показала, что достигнутое вначале равномерное распределение флегмы нарушается по мере её стекания, так как пар стремится оттеснить жидкость к стенкам колонны и перемещаться через центр насадки. В связи с этим слои насадки разбивают на несколько маленьких слоев высотой 1-1,5 м, разделяя их свободным пространством.

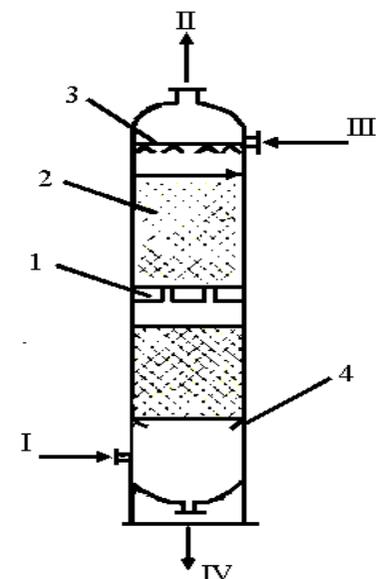


Рис. 5.1. Схема насадочной колонны: 1 - перераспределительная тарелка; 2 - слой насадки; 3 - распределитель жидкости; 4 - направляющий конус.

Линии: I - сырьё; II - выход паров; III - вход орошения; IV - выход жидкого продукта.

Интенсивность ректификации достигается подбором насадки надлежащих размеров. Чем мельче насадочные кольца, тем лучше контакт между парами и флегмой, но тем выше гидравлическое сопротивление движению паров в колонне. При некотором предельном значении нагрузки насадочной колонны, т. е. при высокой скорости паров или жидкости, может наблюдаться «захлёбывание» насадки, когда прекращается стекание жидкости и начинается её выброс из колонны. Высоту H слоя насадки в колонне определяют по формуле:

$$H = h_3 \cdot n,$$

где h_3 - высота, эквивалентная одной теоретической тарелке (ВЭТТ); n - требуемое число тарелок.

Величина h , зависит от типа и размеров элементов насадки, гидродинамического режима работы колонны и свойств разделяемой смеси. Основным недостатком насадочных колонн — образование «мёртвых» зон в насадке, через которые не проходят ни пары, ни флегма, что ухудшает контакт между массообменивающимися фазами и понижает эффективность разделения. Насадочные колонны небольшого диаметра (0,5-1 м) с мелкой насадкой и при большой скорости паров работают весьма эффективно.

На нефтеперерабатывающих заводах находят применение ректификационные колонны тарельчатого типа. Наиболее распространены колонны с колпачковыми тарелками (рис.5.2).

Тарелка представляет собой перфорированную пластину 1 с патрубками 4 и прикрывающими их колпачками 3 со щелями 5 (прорезями). По патрубкам, кольцевому пространству 6 и через щели пары вводятся под слой жидкости на тарелке. Постоянство уровня жидкости обеспечивается подпорными перегородками 7. Избыток флегмы по сливным стаканам 2 перетекает на нижележащую тарелку.

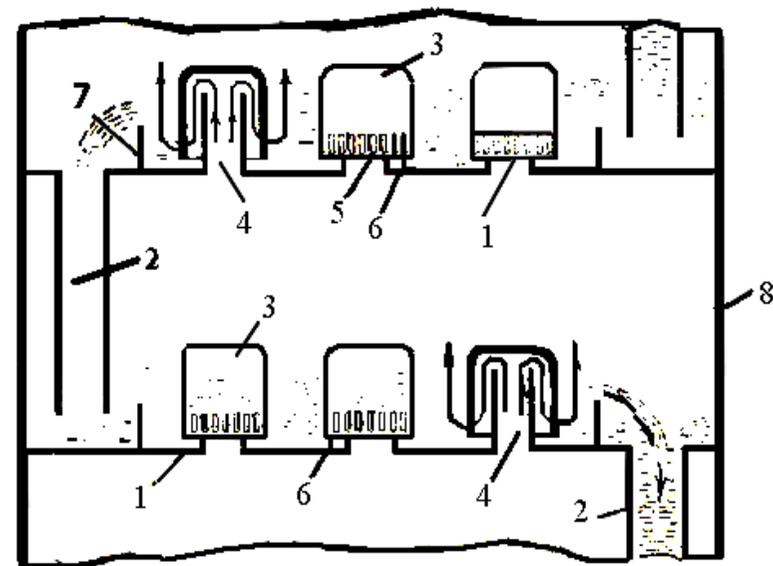


Рис.5.2. Устройство колпачковой тарелки: 1 - пластина; 2 - сливной стакан; 3 - колпачок; 4 - паровой патрубок; 5 - прорези колпачка; 6 - кольцевое пространство; 7 - подпорная перегородка; 8 - стенка колонны

Для нормальной работы ректификационной колонны необходимы теснейший контакт между нисходящим потоком флегмы и восходящим потоком паров и надлежащий температурный режим. Первое условие обеспечивается конструкцией колпачков и тарелок, второе — отводом тепла наверху колонны, конденсацией части паров и образованием потока орошения (флегмы). Восходящий поток паров обеспечивается частичным испарением исходного сырья, а также жидкой фазы внизу колонны под действием тепла огневого нагревателя, кипятильника или острого водяного пара.

Необходимо также, чтобы жидкость, стекающая с вышележащей тарелки, не находилась в равновесии с восходящим потоком паров, поднимающихся с нижележащей тарелки. Тогда, контактируя с жидкостью, имеющей более низкую температуру, пары охладятся и частично сконден-

сируются, образуя конденсат, более богатый, чем пары, высококипящими компонентами. В результате паровая фаза обогатится низкокипящими компонентами, а жидкая фаза — высококипящими.

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.

Эффективность ректификационных колонн, необходимая для получения продуктов заданной чистоты, зависит от коэффициента относительной летучести (α) разделяемых компонентов. Углеводородные системы в первом приближении можно рассматривать как идеальные, подчиняющиеся закону Рауля. В этом случае:

$$\alpha = P_1^0 / P_2^0,$$

где P_1^0, P_2^0 - давление насыщенного пара компонентов при температуре системы.

Так, арены C_8 отделяют от наиболее высококипящего изомера о-ксилола (коэффициент относительной летучести ключевой пары компонентов м-ксилол – о-ксилол при 180 °С $\alpha=1,135$) в колоннах, оборудованных 150-200 тарелками при кратности орошения в колонне 7-9. При этих условиях чистота о-ксилола составляет около 99 %.

Для выделения этилбензола из смеси с ксилолами (коэффициент относительной летучести ключевой пары пара-ксилол -этилбензол при 180 °С $\alpha=1,05$) применяют несколько последовательно соединённых колонн, содержащих суммарно 300-400 тарелок, при кратности орошения ≈ 100 .

Наряду с абсорбцией одним из методов газоразделения является низкотемпературная ректификация с использованием таких хладагентов, как аммиак или пропан.

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.

5.3. Молекулярная перегонка

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.

5.4. Азеотропная и экстрактивная ректификация

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 изогептанамми. При разделении подобных углеводородных смесей ши-

рокое 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 (α_p) выразится следующим образом:

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

где γ_1 и γ_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 γ_A - коэффициент активности углеводорода A в растворителе C;

K - 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 γ_1^0 и γ_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.

Так, в табл.5.1 приведены значения селективности ряда наиболее эффективных разделяющих агентов, применяющихся в промышленности, по отношению к системе «гексан-бензол».

Таблица 5.1
Коэффициенты активности гексана (γ_G^0), бензола (γ_B^0) и селективность растворителей при 60 °С

Растворитель	γ_G^0	γ_B^0	$S = \gamma_G^0 / \gamma_B^0$
1	2	3	4
Ацетон	5,1	1,6	3,2
Метиловый спирт	19	5,8	3,3
Ацетонитрил	15,8	2,6	6
Фенол	12	2,5	4,8
Фурфурол	18	2,6	6,9
Диметилформамид	11,5	1,4	8,3
N- Метил-2-пирролидон	8,6	1	8,6
N-Формилморфолин	37,8	1,95	19,4
Этиленгликоль	300	20	15
Диэтиленгликоль	64	6,5	9,8
Триэтиленгликоль	40,5	4,2	9,6
Диметилсульфоксид	39	3,05	12,8
Сульфолан	48	2,45	19,6

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 (γ_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_6-C_8 . 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 близкокипящими 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_4 пиролиза или дегидрирования. Наряду с ацетонитрилом при выделении бутадиена используются диме-

тилформамид 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 (табл.5.1). 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 C₆-C₈ из фракции катализата риформинга 62-140 °С, 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 C₈-C₉, 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 C₄ и C₅.

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 °С. 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 ацетилена

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 хладоагентов.

5.5. Адсорбция

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, γ - Al_2O_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 ароматами, которые сорбируются значительно лучше, чем алканы и циклоалканы. Адсорбцией на силикагеле можно также разделять моно-, би- и трициклические ароматы.

Окись алюминия в γ -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 используются главным образом для анализа газовых смесей, а также для более тонких разделений, например, выделения алканов-циклоалканов 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 мм), так и очень широким, как, например, у активных углей (от 2 до нескольких сот нанометров). Поры таких адсорбентов доступны для веществ, молекулы которых зна-

чительно различаются по объемам 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: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, 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). Промышленно 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
NaA	4А	0,4
CaA	5А	0,5
CaX	10X	0,8
NaX	13X	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_2 , H_2S , NH_3 , CH_3OH , этилен, пропилен, низшие диены и нормальные алкины, этан; цеолит CaA — нормальные углеводороды и спирты с числом углеродных атомов до 20, метил- и этилмеркаптаны, окись этилена, а также все соединения, поглощаемые цеолитом

5.6. Кристаллизация

NaX. Цеолит CaX адсорбирует разветвленные алканы и спирты, бензол, циклогексан и их низшие гомологи с критическим диаметром $\approx 0,8$ мк. На CaX 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 CaA из керосин-газойлевых фракций выделяют нормальные алканы C_{10} - C_{18} , 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_{10} - C_{18} из смесей с алканами. Процесс на калий-бариевой форме цеолитов X и Y в промышленности используется для извлечения п-ксилола из смеси аренов C_8 , 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 CaX 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_8 , 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 твердой 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 перекристаллиза-

цией 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 дуrol (1,2,4,5-тетраметил-бензол) — наиболее высокоплавкий изомер из алкилбензолов C_{10} . 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 за-

стывания 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 изопарафино-нафтеновых 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 углеводов с различными соединениями:

1. твёрдые 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 углеводов 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.

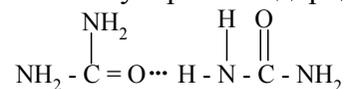
Молекулярные соединения аренов с сильными электроакцепторными соединениями. Арены, в особенности полициклические с конденсированными ароматическими кольцами, являются активными донорами π -электронов и могут образовывать твёрдые комплексы с сильными электроакцепторными соединениями.

Давно известны комплексы нафталиновых и других полициклоароматических углеводов с пикриновой ки-

слотой (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 углеводов 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 н-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 н-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 н-алкана. Так, температура разложения комплекса н-гексана с карбамидом 38 °С, энтальпия разложения комплекса 21 кДж/моль, а для н-додекана — соответственно, 90,9 °С и 54 кДж/моль. Образование аддукта с пентаном и н-алканами с С<5 энергетически невыгодно, и при комнатной температуре и атмосферном давлении выделить соответствующие комплексы не удается.

Аддукты с карбамидом способны образовывать не только н-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 н-алканов карбамидным методом снижается с повышением пределов кипения нефтяной фракции, и наиболее эффективна карбамидная депарафинизация сырья с концом кипения ≤350 °С.

Комплексы с тиокарбамидом NH₂C(S)NH₂ 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 решетку». 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 $M \cdot nH_2O$, где M — молекула гидратообразователя, а $n \geq 5,67$. По внешнему виду это твердые кристаллические вещества, напоминающие снег или рыхлый лёд. Однако кристаллическая решетка газовых гидратов отличается от кристаллической решетки льда стабильностью при температуре выше $0^\circ C$ и наличием внутренних полостей определенных размеров, доступных для молекул ряда соединений, в частности для метана, этана, пропана, изобутана, этилена, пропилена, ацетилен.

Алканы с температурами кипения, близкими к температуре кипения циклопентана и циклогексана, например, гексан, длина молекулы которого (1,03 нм) больше размера клеток в кристаллической решетке гидратов, не способны к образованию водных клатратов даже в присутствии вспомогательного газа. Поэтому, проводя клатратообразование при $0-18^\circ C$ 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

5.7. Диффузионные методы разделения углеводородов

К диффузионным методам разделения относятся термомодиффузия и диффузия через мембраны.

Сущность явления термомодиффузии 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 разделимых 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 молярным объемом;

3) при одинаковых молярных 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 (≈ 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 продифундировавших 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.

Глава 6

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

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_{10}), группового состава и идентификации ряда индивидуальных компонентов керосино-газойлевых фракций (до C_{20}).

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

6.1. Определение элементного состава

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 нефтепро-

дуктов 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_2), 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^3 дистиллированной во-

ды. После сжигания воду из бомбы и смывы её со стенок и других деталей переносят в колбу, подкисляют, кипятят для удаления CO_2 , 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_2 , 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_2 .

6.2. Определение группового состава нефтепродуктов

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 тру-

доемки. 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.

Определение группового углеводородного состава бензинов

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.

Анилиновый метод

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 темпе-

ратурой 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 C ₉ -C ₁₀

Для каждой фракции определяют максимальную анилиновую точку (Т), после чего из фракций удаляют арены и для деароматизированных фракций вновь определяют анилиновые точки (Т₁) методом равных объемов.

Массовую долю аренов А, %, рассчитывают по формуле:

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

где (Т₁-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 (табл.6.1; 6.2).

Таблица 6.1

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 6.2

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 Т₁ соответствует определенному соотношению этих углеводородов в алкано-циклоалкановой части фракций. Пользуясь данными табл. 6.3, по известной анилиновой точке Т₁ можно найти значение Н. Массовую долю алканов П, %, определяют по формуле:

$$P = 100 - (A + H),$$

где А- массовая доля аренов, %; Н - 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 6.3

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

Плотность ρ_{15}^{15}	Массовая доля цик- ло- алканов, %	Плотность ρ_{15}^{15}	Массовая доля цик- ло- алканов, %	Плотность ρ_{15}^{15}	Массовая доля цик- ло- 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 аренами, 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 аренами, 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 составля-

ют 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 использование при исследовании средних и тяжелых фракций нефти. Содержание колец и распределение углерода по отдельным структурным фрагментам «средней молекулы» вычисляют, используя формулы или номограммы на основании экспериментально определенных значений физических величин: показателя преломления, плотности и молекулярной массы исследуемого образца. Установлено существование линейной зависимости между указанными физическими величинами и составом фракций:

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

где C - доля атомов углерода, %, в каком-либо структурном фрагменте от общего числа атомов углерода в «средней молекуле» фракции; M - молекулярная масса; $\Delta\rho$ - разность между плотностью исследуемого продукта и гипотетического «предельного» алкана, т.е. алкана с цепью бесконечной длины, находящегося в жидком состоянии; Δn — то же для пока-

зателя преломления; a , b , c — константы, вычисленные на основании изучения масляных фракций многих нефтей.

Аналогичное уравнение найдено и для расчета числа колец K :

$$K = a'M\Delta\rho + b'M\Delta n + c'/M,$$

где a' , b' , c' — константы.

Метод п-р-М предназначен для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих при температурах выше 220 °С 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 1,5 %, а числа колец — 0,1 ед.; при высоком содержании аренов метод дает большую погрешность.

Для ароматизированных фракций и экстрактов лучшие результаты показывает метод Хезельвуда. Для анализа по этому методу также необходимо знать ρ и M , но в основу расчёта положен коэффициент, названный автором «интерцепт плотности», равный произведению $M\Delta\rho_i$, где

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

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 часть и 3-4 группы аренов, а затем каждую выделенную группу углеводородов анализируют методом п-р-М или 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 среднестатистической моле-

кулы для различных высокомолекулярных фракций. Разные 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.

6.3. Хроматографические методы анализа нефтей и нефтепродуктов

Эти методы связаны с именем русского учёного-ботаника М.С. Цвета. В 1903 году, изучая хлорофилл растений, он выдвинул предположение о сложности состава хлорофилла, который до этого считался индивидуальным веществом. Для этого М.С. Цвет разработал новый метод разделения сложных веществ, который состоял в следующем: через стеклянную трубку, названную им колонкой, наполненную мелкозернистым адсорбентом (силикагелем) пропускались экстракты хлорофилла. Через некоторое время содержимое колонки обрабатывалось индикатором, и если при этом оно окрашивалось в различные цвета, это являлось доказательством наличия не одного, а нескольких индивидуальных веществ, расположенных в разных зонах колонки. Образующая разноцветная полоса была названа хроматограммой (хромос – по-гречески цвет), а метод разделения — хроматографией. В основе его лежит различная адсорбционная способность разных веществ по отношению к адсорбенту.

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 классифици-

руют 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 (табл.6.5).

Таблица 6.5

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
Твёрдая (адсорбент)	Газовая (газ-носитель)	Газовая адсорбционная (ГАХ)	Колоночная, с программированием температуры
	Жидкая	Жидкостно-адсорбционная (ЖАХ)	Ионообменная, колоночная, тонкослойная, градиентно-элюентная

Разделение компонентов можно осуществлять в колоннах насадочного типа (колоночная хроматография), капиллярах, заполненных неподвижной жидкой фазой (ка-

пилярная 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 (рис.6.1): фронтальный (а), проявительный или элюентный (б) и вытеснительный (в).

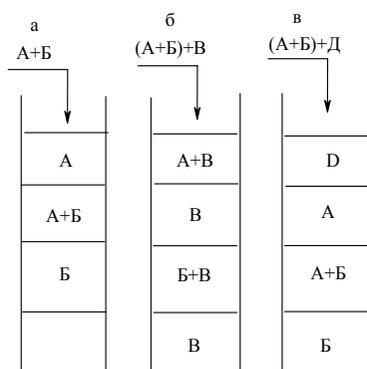


Рис.6.1. Схема хроматографического анализа: а – фронтальный вариант; б – проявительный (элюентный) вариант; в – вытеснительный вариант

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.6.2

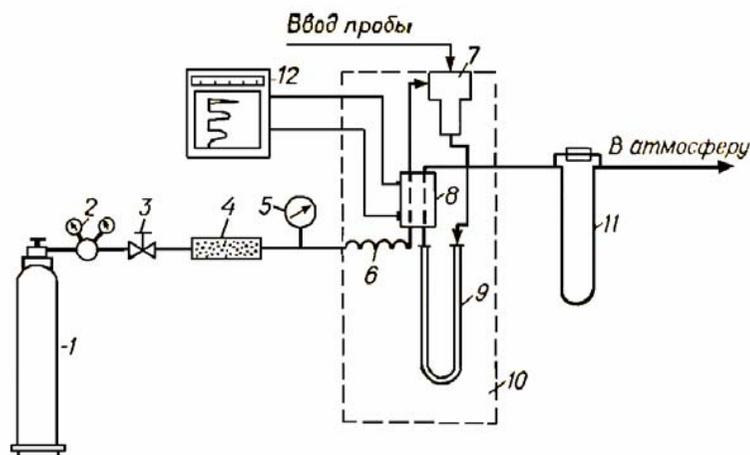


Рис. 6.2. Принципиальная схема газового хроматографа:

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, микрокулометрический, 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 ак-

тивности разделяемых компонентов в растворителе. Значения коэффициентов активности связаны с параметрами удерживания компонентов в хроматографической колонке.

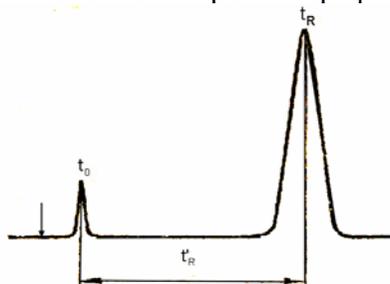


Рис.6.3. Расчёт времени удерживания компонентов при хроматографическом анализе

Время от момента пуска пробы в колонку до выхода максимума пика называется временем удерживания t_R (рис.6.3). Оно складывается из времени пребывания компонента в газовой фазе t_0 и времени, когда молекулы находятся в сорбированном состоянии, t'_R . Значение t_0 зависит от доли пустот в заполненной колонке («мёртвого объёма»). Оно может быть определено по времени удерживания практически несорбирующихся веществ, например воздуха. Истинная, удерживающая способность колонки характеризуется исправленным временем удерживания:

$$t'_R = t_R - t_0$$

время удерживания соединений на данной неподвижной фазе зависит от условий хроматографического анализа: скорости газа-носителя, количества растворителя в колонке. Для сравнения удерживания различных соединений на одной и той же неподвижной фазе или одного и того же вещества на различных неподвижных фазах часто используют значения удельных удерживаемых объёмов V_g . Удельный удерживаемый объём — это объём газа-носителя, приведенный к нормальным условиям и отнесенный к 1 г растворителя в колонке, который надо пропустить, чтобы элюировать данное вещество:

$$V_g = \frac{F t'_R}{\omega} \frac{273,15}{T} j,$$

здесь F - объёмная скорость газа-носителя; ω - масса растворителя в колонке; T - температура измерителя скорости потока газа-носителя, К; j - поправка, учитывающая сжимаемость газа-носителя в колонке и рассчитываемая по формуле:

$$j = \frac{3 (P_1/P_2)^2 - 1}{2 (P_1/P_2)^3 - 1},$$

где P_1/P_2 - давление, соответственно, на входе в колонку и выходе из неё.

Зная удельные удерживаемые объёмы, можно рассчитать коэффициенты активности разделяемых компонентов в растворителе при состоянии, близком к бесконечному разбавлению, и оценить селективность данной неподвижной фазы:

$$y_i^0 = 273,15 R / M V_g P_i^0,$$

где R - универсальная газовая постоянная; M - молекулярная масса растворителя; P_i^0 - давление насыщенного пара компонента при температуре колонки.

Для идентификации компонентов смесей широко используют относительные параметры удерживания, в частности, относительное время удерживания:

$$t'_{отн} = t'_R / t'_{ст},$$

где $t'_{ст}$ - исправленное время удерживания стандартного вещества (чаще всего какого-либо n -алкана), определенное при тех же условиях, что и t'_R .

В качестве относительного параметра для идентификации широко используют также индексы Ковача, рассчитываемые по формуле:

$$I = 100 \frac{\lg t'_R - \lg t'_n}{\lg t'_{n+1} - \lg t'_n} + 100n,$$

где t'_n, t'_{n+1} - исправленные времена удерживания n -алканов с числом атомов углерода n и $n+1$.

Сущность системы Ковача состоит в том, что время удерживания данного соединения сопоставляется с време-

нем удерживания n-алканов, значения индексов удерживания которых приняты равными числу углеродных атомов, умноженному на 100. При расчёте индекса Ковача желательнее подобрать алканы так, чтобы идентифицируемое соединение элюировалось между ними.

Значения относительных времен удерживания и индексов Ковача различных веществ, в том числе углеводов, на многих типичных неподвижных фазах приведены в справочной литературе. Сопоставляя относительные характеристики удерживания компонентов смеси с литературными данными, проводят идентификацию. При наличии предполагаемого вещества в чистом виде некоторое количество его добавляют к анализируемой смеси и наблюдают за изменением высоты и формы пика. Если пик принадлежит добавляемому соединению, то его высота должна увеличиться, а ширина на половине высоты остаться неизменной. Для повышения достоверности идентификации аналогичный приём повторяют, используя колонку с другой неподвижной фазой, отличающейся по полярности от первой.

При отсутствии эталонов или эталонных смесей для идентификации можно использовать линейные зависимости между величинами $\lg V_g$ (или индексов удерживания) и такими характеристиками анализируемых веществ, как число углеродных атомов в молекуле, температура кипения, логарифм давления насыщенного пара. Эти зависимости, как правило, достаточно хорошо выполняются для соединений одного гомологического ряда.

Для идентификации сложных смесей, нестабильных веществ, практически нелетучих высокомолекулярных соединений часто используют аналитическую реакционную газовую хроматографию — вариант, в котором хроматографический и химический анализы сочетаются в единой хроматографической схеме. Задача метода состоит в том, чтобы в результате химических реакций получить новую смесь, компоненты которой разделяются или идентифицируются лучше, чем компоненты исходной смеси. Широкое

применение при этом находит метод вычитания, при котором проводят два хроматографических анализа — исходной смеси до и после поглощения определенной группы компонентов. Таким способом можно, например, устанавливать наличие во фракциях непредельных углеводородов, селективно поглощая их в реакторе с силикагелем, обработанным серной кислотой. При реакционной газовой хроматографии используются также реакции гидрирования, дегидрирования, этерификации (для анализа карбоновых кислот в виде эфиров), пиролиза высокомолекулярных соединений.

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.

Идентификация отдельных групп соединений возможна с помощью специальных детекторов, имеющих повышенную чувствительность к данным соединениям. Так, кулонометрический детектор, действие которого основано на титровании продуктов сгорания элюата электролитическим бромом, может использоваться для анализа серосодержащих соединений. Электронозахватный детектор имеет высокую чувствительность к фосфоргалогенсодержащим соединениям, обладающим большим сродством к электрону.

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.

Для одного из компонентов принимают $K_i=1$ и рассчитывают поправочные коэффициенты для остальных компонентов. Состав анализируемой смеси рассчитывают по формуле:

$$X_i = K_i S_i / \sum K_i S_i$$

Метод можно использовать лишь в случае, если все компоненты смеси регистрируются на хроматограмме.

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

определённые 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 определённые 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, перего-

няющихся 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

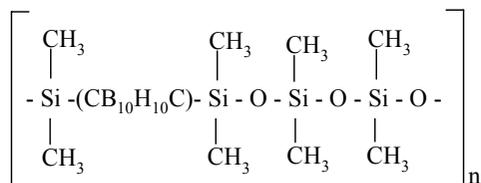
интервале 125-150 °С — 130 компонентов.

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 — n-алканов, углеводородов изопреноидного строения, алкиладамантанов, аренев.

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.

Новая группа неподвижных фаз типа силара представляет собой полимеры, содержащие фенильные и цианалкильные функциональные группы, сшитые между собой полисилоксановыми цепочками. Эти фазы обладают высокой полярностью и позволяют обеспечить селективность при высоких температурах (до 275 °С), когда другие фазы становятся малоселективными.

Наиболее высокотемпературные фазы типа дексила, имеющие карборансилоксановую структуру, были предложены в 70-х годах. Так, формула дексила-300 — полимера со средней молекулярной массой 10 000-20 000:



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 n-алканы до C₅₅, 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) отлича-

ется 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 объема анализируемых молекул необходимо применять все более макропористые адсорбенты с менее развитой поверхностью. Выпуск однородных адсорбентов, в частности цеолитов и пористых полимеров, так называемых порапакков, 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 C₆ 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 неуглеводородных компонентов и низкокипящих углеводородов, элюирующихся в следующем порядке: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO, C₂H₆, C₃H₈, CO₂, C₂H₄. Анализ проводят в режиме про-

граммирования 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.

Пробу хроматографируют, разделяют на хроматографические фракции, определяют выход каждой фракции после отгона растворителей, показатель преломления n_D^{20} , дисперсию и строят хроматограмму n_D^{20} по оси ординат — выход фракции по оси абсцисс. Хроматограмма помогает сгруппировать соседние фракции. Фракцию до резкого подъёма кривой n_D^{20} относят к алкану — циклоалкановой фракции. Методом ЖЖХ возможно концентрирование алканов из смесей с моно- и бициклическими циклоалканами бензиновых фракций при использовании в качестве неподвижной фазы анилина или метилового эфира, этиленгликоля на силикагеле, а в качестве подвижной фазы — перфторалкилфатических соединений, обладающих повышенной растворяющей способностью по отношению к алканам.

В последнее время наблюдается возрождение ЖЖХ благодаря созданию совершенных жидкофазных хроматографов с чувствительными детекторами и автоматической записью хроматограмм. Для повышения скорости анализа и эффективности разделения ЖЖХ проводят под давлением до 30 МПа. Наиболее целесообразно использование ЖЖХ для исследования высокомолекулярных соединений нефти.

Бумажная хроматография, открытая в 1941 г. А. Мартином и Р. Синджем, является одним из вариантов ЖЖХ. Роль хроматографической колонки выполняет полоска пористой бумаги, неподвижной фазой служит вода, удерживаемая волокнами целлюлозы, а подвижной — органические растворители. Бумажная хроматография применяется при анализе смолистых веществ и асфальтенов. Полоску бумаги погружают в спиртобензольный раствор образца и оставляют на 12-14 ч, в течение которых на бумаге образуется хроматограмма, а растворитель улетучивается. При облучении бумаги ультрафиолетовым светом зона смол даёт ярко-жёлтую люминесценцию, а асфальтены — тёмно-коричневую.

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.

Повышение эффективности разделения возможно при применении циркуляционной хроматографии, позволяющей осуществить препаративное разделение смесей с коэффициентом относительной летучести $\alpha = 1,013-1,10$, например, разделение смеси этилбензола и п-ксилола.

Для повышения производительности возможно вместо обычного периодического процесса, при котором в каждый момент времени в разделении принимает участие только часть сорбента, применение непрерывной хроматографии с

противоточным движением сорбента и подвижной фазы. Наиболее перспективен вариант, в котором слой сорбента неподвижен относительно стенок вращающейся кольцевой колонны, а газ-носитель можно вводить в различные точки колонны.

6.4. 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 накалимым 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 вытяги-

вающей, 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 (CH_4 , 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. Энергия электронов превышает потенциал ионизации углеводородов, составляющий для алканов 10-13, алкенов 9-10, алкилбензольных углеводородов 8,5-9,5 и полициклических аренов — менее 8 эВ. Поэтому при столкновении с электронами молекулы углеводородов ионизируются, т. е. происходит отрыв валентных электронов и образование молекулярных ионов М.

Молекулярный ион диссоциирует через состояние активированного комплекса, распад которого идет преимущественно в направлении образования стабильных продуктов.

Ионизация молекул протекает быстро (за 10^{-15} с), а распад — сравнительно длительный акт продолжительностью 10^{-6} - 10^{-10} с. За этот промежуток времени избыточная энергия, полученная ионизированной молекулой от электрона (сверх потенциала ионизации), перераспределяется по вращательным, колебательным и электронным состояниям. Если в молекуле имеется система, благоприятствующая передаче возбуждения, например, система сопряженных связей, то избыточная энергия успевает равномерно распределиться по всей молекуле, и степень диссоциации подобных соединений оказывается сравнительно небольшой. При отсутствии подобной системы избыточная энергия не успевает перераспределиться по всему молекулярному иону, на одной из наиболее слабых связей в окрестности атома с локализованным положительным зарядом оказывается энергия, достаточная для разрыва, и происходит диссоциация.

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.

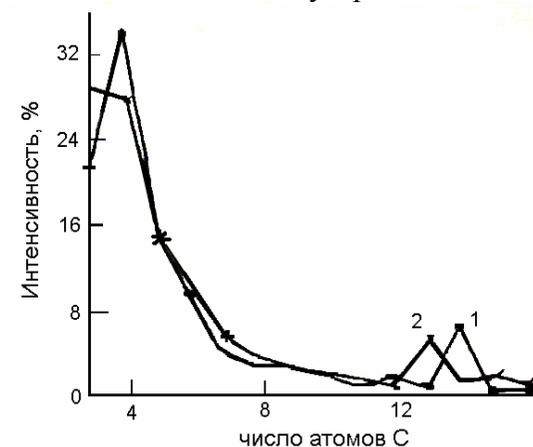
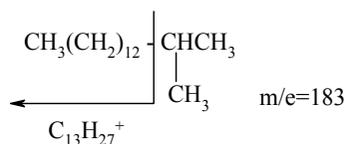


Рис.6.4. Кривые распределения интенсивностей пиков относительно полного ионного тока по числу атомов углерода в ионах: 1 - масс-спектр гексадекана; 2 - 2-метилпентадекана

Структура образующихся ионов и их интенсивность находятся в качественной зависимости от строения молекул. Массы осколочных ионов, образующихся при диссоциативной ионизации, можно предсказать на основании структуры молекул. И, наоборот, по массам образующихся осколочных ионов можно судить о том, какие структурные элементы входили в состав исследуемого соединения.

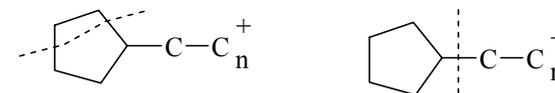
Влияние структурных особенностей молекул анализируемых соединений на направления распада молекулярного иона может быть охарактеризовано кривыми интенсивностей ионов по числу углеродных атомов. На рис.6.4 в качестве примера приведены кривые распределения для гексадекана (1) и 2-метилпентадекана (2). Кривая 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 $-C-C-$:



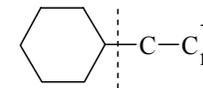
Молекулярные ионы алканов неустойчивы, причём алканы с разветвленной цепью еще менее устойчивы, чем n-алканы. Например, для тетрадекана и 2-метилтридекана значения W_M равны 1,34 и 0,38 %.

Циклоалканы несколько более устойчивы к электронному удару, чем алканы, причём 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 отщеп-

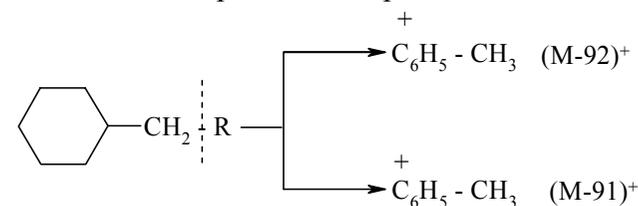
лению радикала и миграции водорода:



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 β -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 отдельного 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.

6.5. 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 σ - и π -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 σ^* -орбиталь > разрыхляющая π^* -орбиталь >
> несвязывающая n -орбиталь > связывающая π -орбиталь >
> связывающая σ -орбиталь.

Полосы поглощения в электронном спектре характе-

ризуются длиной волны (λ) 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 $\lg \epsilon_{\text{макс}}$).

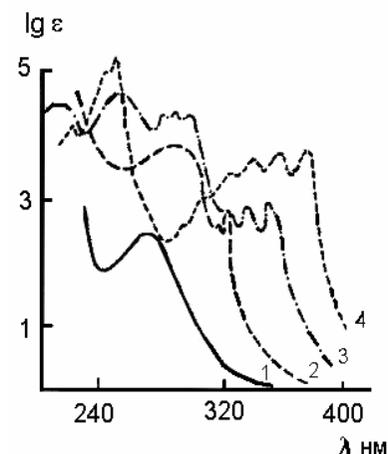


Рис. 6.5. Кривые поглощения основных типов аренов в УФ-области: 1 - моноциклические; 2 - бициклические; 3 - полициклические нелинейноконденсированные; 4 - полициклические линейно конденсированные

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 одновремен-

ным 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_ϕ углеводородов, %:

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

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

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

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.

вии.

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⁻¹, обусловленной колебаниями связей -C=C- ароматического кольца, а мерой содержания алканов — площадь (S_2) полосы $\nu = 725$ см⁻¹, характеризующей колебание связей -C-C- в длинных цепях. Отношение $A = S_1/S_2$ принято за показатель ароматизированности нефтей. Нафтеновые структуры по ИК-спектрам не выявляются. Для метановых нефтей $A < 0,35$, метано-нафтеновых $0,3 \leq A \leq 0,5$, нафтеновых $0,6 < A < 1,2$, нафтено-ароматических $1,2 \leq A \leq 3,5$.

Применение ИК-спектроскопии для структурно-группового анализа высококипящих (выше 200 °С) алкано-цик-

лоалкановых фракций позволяет получать количественные характеристики структурных фрагментов гипотетической средней молекулы. По характеристическим полосам поглощения в области $720\text{-}780\text{ см}^{-1}$ 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^{-1} можно приблизительно определить содержание изолированных и геминальных (т. е. находящихся при одном углеродном атоме) метальных 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^{-1} 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.

6.6. 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 $100\text{-}220$ 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 инте-

рес представляет применение метода ЯМР для исследования высококипящих нефтяных фракций.

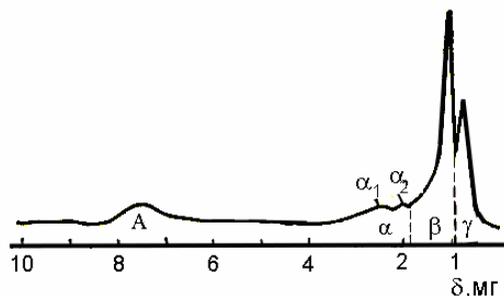


Рис.6.6. Типичный спектр ^1H ЯМР нефтяной фракции

Типичный спектр ^1H ЯМР нефтяной фракции (рис.6.6) может быть разделен на четыре области. Область А (6,5-8,5 м.д.) соответствует сигналам ароматических протонов; область α (1,8-4,0 м. д.) — протонов CH -, CH_2 -, CH_3 -групп, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам; область β (1,0-1,8 м. д.) — метиленовых и метановых протонов, удалённых от ароматических ядер, а также групп CH_3 в β -положении к ароматическим ядрам; область γ (0,7-1,0 м. д.) — протонов метильных групп, более удаленных от ароматических ядер. Площади областей пропорциональны количеству протонов, дающих эти сигналы.

Если известна средняя эмпирическая формула, рассчитываемая по элементному составу и средней молекулярной массе фракции, то можно распределить атомы водорода по структурным группам. Спектроскопия ^1H ЯМР позволяет получать большое количество структурно-групповых характеристик «средней молекулы». Недостаток метода состоит в том, что особенности строения углеродных скелетов приходится рассчитывать по распределению водорода, вводя ряд допущений и приближений.

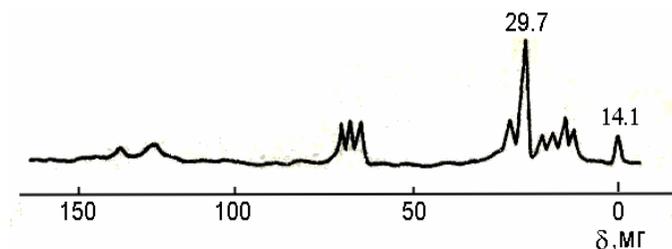


Рис. 6.7. Типичный спектр ^{13}C ЯМР нефтяной фракции

Единственный метод, позволяющий непосредственно измерить долю ароматического углерода — ^{13}C ЯМР-спектроскопия. Типичный спектр ^{13}C ЯМР нефтяной фракции (рис. 6.7) содержит широкие полосы поглощения атомов углерода в насыщенных (0-70 м.д.) и ароматических (100-170 м.д.) структурах. Проинтегрировав спектр, рассчитывают фактор ароматичности:

$$f_a = I_a / (I_a + I_{\text{нас}}),$$

где I_a , $I_{\text{нас}}$ — интегральные интенсивности пиков, относящихся к ароматическим и насыщенным структурам, соответственно.

По отношению интегральных интенсивностей пиков частот 29,7 и 14,1 м.д. можно рассчитать длину цепи алкильного заместителя:

$$n = I_{29,7} / I_{14,1} + 7.$$

Аналитические возможности метода ЯМР постоянно увеличиваются благодаря совершенствованию спектрометров и разработке новых методов получения спектров ЯМР.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) открыт в 1944 г. русским физиком Е. К. Завойским. Парамагнетизмом обладают системы, на электронных оболочках которых имеются неспаренные электроны. К таким системам относятся свободные радикалы, парамагнитные ионы, внедренные в кристаллическую решётку или в молекулы комплексных соединений, и т. д. Как оказалось, парамагнетизмом обладают и нефти, благодаря входящим в них смолисто-асфальтеновым компонентам. ЭПР-спектр снимают, воздействуя на образец, помещенный в сильное магнитное

поле, сверхвысокочастотным полем генератора. ЭПР-спектр (рис. 6.8) представляет собой одиночный сигнал, интерпретация которого сводится к расчёту числа парамагнитных центров N_x в образце путём сравнения производной кривой поглощения образца и эталона.

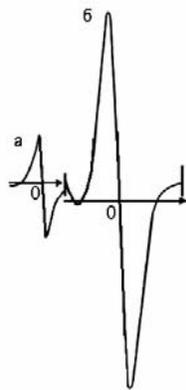


Рис.6.8. ЭПР-спектры эталона (а) и нефти (б)

Эталон — сахарный уголь — имеет стабильное значение числа парамагнитных центров ($N_{\text{эт.}}=0,1 \cdot 10^{17}$ на 1г). Число парамагнитных центров образца рассчитывают по формуле:

$$N_x = N_{\text{эт.}} I_x \Delta H_x^2 / (I_{\text{эт.}} \Delta H_{\text{эт.}}^2 m),$$

где h - амплитуда производной сигнала поглощения образца; ΔH_x - ширина производной сигнала поглощения образца; m - масса образца.

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.

6.7. Химические методы анализа нефтепродуктов

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

Анализ ароматических углеводородов

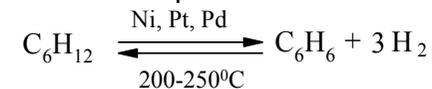
Концентрированная серная кислота при комнатной температуре взаимодействует только с ароматическими углеводородами, образуя сульфокислоты



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 нафтенных 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

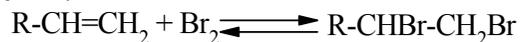
галогены и их соединения, серная кислота, полухлористая сера, водород, уксуснокислая ртуть, окислы азота и другие вещества, способные количественно присоединяться к непредельным углеводородам. Наиболее простые и самые распространенные — методы определения бромных или йодных чисел.

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:

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

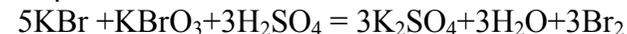
где 160 и 254 — молекулярные массы брома и йода.

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

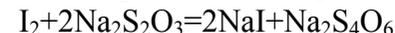


С другой стороны, наряду с целевой реакцией присоединения возможно развитие побочных реакций замещения и разложения дибромпроизводных. Эти реакции характеризуются выделением галоидводорода. К реакциям замещения склонны, например, алкены разветвлённого строения. Предложено много различных вариантов определения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

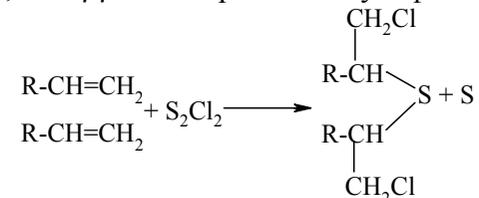


Расчёт бромного числа ведется по формуле:

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

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.

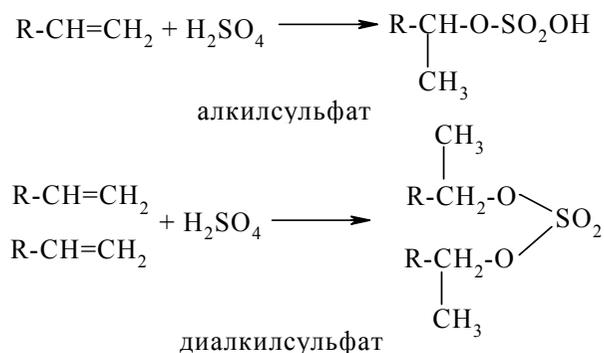
С полухлористой серой алкены образуют соединения типа иприта, т. е. $\beta\beta'$ -дихлордиалкилсульфиды:



С алканами, цикланами и ароматическими углеводо-

родами 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:

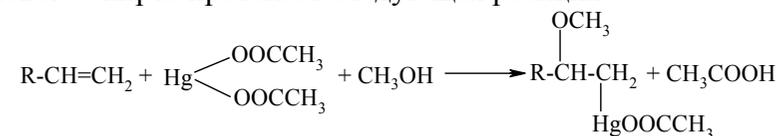


Эта реакция каталитическая. Наибольшая полнота селективного гидрирования непредельных углеводородов в присутствии ароматических также склонных к этой реакции углеводородов достигается над промышленным алюмо-кобальт-молибденовым катализатором при 380 °С и давлении водорода 50 атм.

Применение катализаторов, содержащих Pt или Pd, по-

зволяет 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 (NaBH₄) действием на него HCl. По мере расходования водорода предусмотрена автоматическая подача NaBH₄ в реактор.

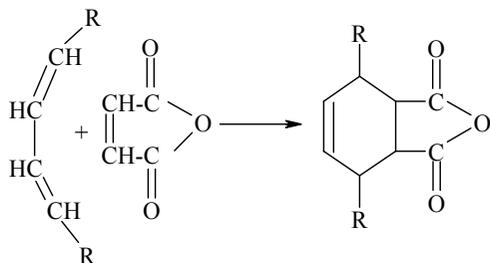
Если необходимо не только определение, но и выделение непредельных углеводородов из сложной смеси с углеводородами других классов, то пользуются способностью уксуснокислой ртути давать осадки комплексного соединения с алкенами. При взаимодействии низкомолекулярных алкенов с уксуснокислой ртутью в растворе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

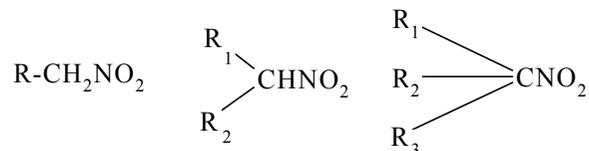
честве газа-носителя — гелий. На двухметровой колонке при температуре 42 °С удалось определить отдельно все семь изомеров нормальных октеней.

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:



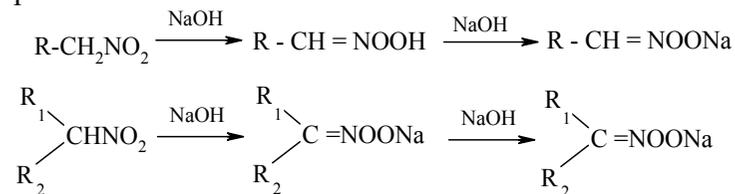
Получающиеся кристаллические производные тетрагидрофталевого ангидрида легко отделяются от жидкой углеводородной смеси. Легче всего с малеиновым ангидридом реагируют циклопентадиен и его ближайшие гомологи и алифатические диолефины с конъюгированными двойными связями — дивинил и его гомологи.

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.

АЛКАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

7.1. Содержание алканов в нефтях

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.

7.2. Физические свойства алканов

Атомы углерода в молекулах алканов соединены между собой простыми связями в незамкнутые линейные или зигзагообразные разветвленные цепи, лежащие в одной плоскости. Длина связи атомов -С-С- составляет 0,154 нм, -

С-Н- — 0,109 нм, угол между связями -С-С-С- в газообразном состоянии — $109^{\circ}28'$. В кристаллическом углеводороде угол на 2° , а в некоторых случаях и больше превышает это значение.

Атомы водорода в группах CH_2 - расположены попарно в плоскостях, перпендикулярных плоскости зигзагообразной цепи, образованной атомами углерода. Молекула алкана нормального строения представляет собой тетраэдр, в центре которого находится атом углерода, а валентные связи направлены к его вершинам.

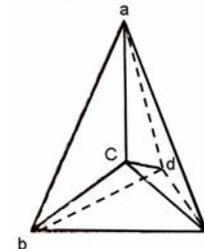
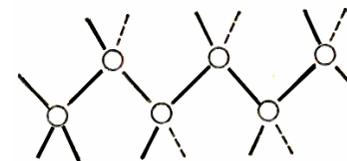
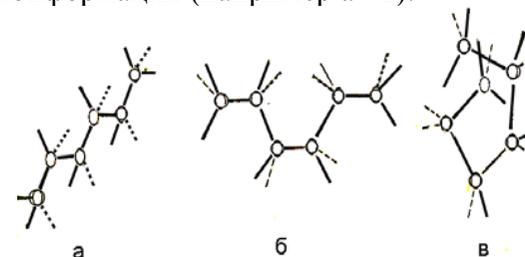


Рис.7.1. Модель тетраэдрического атома углерода

Нормальная цепь парафинового углеводорода имеет такой вид



Поскольку, однако, поворот вокруг связи С-С совершается легко и почти не требует затраты энергии, то в результате таких поворотов углеродная цепь может принимать самые различные формы, вплоть до спиральной — разные конформации (например а - в):



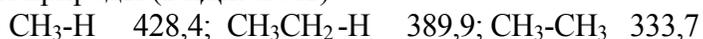
Наиболее часто цепь углеродных атомов принимает конформацию а, самую бедную энергетически. Наличие разветвлений или заместителей может изменить конформацию цепи.

Конформации легко переходят одна в другую; все они соответствуют одному и тому же химическому соединению.

Для образования различных конформаций алканов требуется энергия активации 12,6 кДж/моль, в то время как для изомерии иного типа требуется гораздо большая энергия активации. В случае этана может быть лишь одна устойчивая конформация. Разность энергии между нею и заслоненной формой 11,8 кДж/моль.

Алканы отличаются от углеводородов иного строения относительно большим содержанием водорода в молекуле.

Энергия разрыва связей в молекулах алканов зависит от их природы (в кДж/моль):



Несмотря на то, что энергия диссоциации связей -С-С- меньше энергии диссоциации связи -С-Н-, распад низших алканов (этан, пропан, бутан) происходит по связи -С-Н-, что объясняется отсутствием стерического фактора. Начиная с пентана распад происходит, преимущественно по связям -С-С-. Большая молекулярная масса и степень разветвления молекулы обуславливает повышение её реакционной способности. Скорость распада высокомолекулярного алкана по отношению к низкомолекулярному алкану может отличаться на порядок.

Высокие температуры и низкие давления способствуют расщеплению алканов ближе к концам молекулы, с повышенным газообразованием. При умеренных температурах (500 °С) и высоких давлениях место разрыва связи -С-С- перемещается к середине молекулы, что приводит к увеличению выхода жидких продуктов. Поэтому для получения большего выхода реакционноспособных низкомолекулярных алканов процесс ведут в газовой фазе при высоких температурах и низких давлениях (пиролиз).

Алканы находятся в нефти в молекулярном и ассо-

цированном 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.

Неполярная молекула может иметь отличающийся от нуля мгновенный дипольный момент, среднее значение которого во времени равно нулю. Дисперсионная энергия 4,2 кДж/моль (энергия водородной связи 8,4-63 кДж/моль).

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.

Физические свойства алканов представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Физические свойства алканов.

Углеводород	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_{кип.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\rho^{20}, \text{ кг/м}^3$	n_D^{20}
1	2	3	4	5
Метан	-182,6	-161,6	0,3020 (-100°С)	
Этан	-183,6	-88,6	0,5612 (-100°С)	-
Пропан	-187,7	-42,3	0,5794 (-40°С)	-
Бутан	-138,3	-0,5	0,5789	-

1	2	3	4	5
Изобутан	-159,6	-11,7	0,5593	-
Пентан	-129,7	36,08	626,2	1,3577
2-Метилбутан	-159,6	28,0	620	1,3579
2,2-Диметилпропан	-16,6	9,5	592	1,3513
Гексан	95,3	68,7	664,7	1,3750
2-Метилпентан	-153,7	60,2	654,2	1,3715
3-Метилпентан	-118	63,2	664,7	1,3765
2,3-Диметилбутан	-128,4	58,0	661,8	1,3783
Гептан	-90,6	98,4	683,7	1,3876
2-Метилгексан	-118,9	90,1	677,5	1,3877
3-Метилгексан	-119,4	91,9	687,0	1,3887
2,2-Диметилпентан	-123,8	79,2	673,0	1,3821
2,3-Диметилпентан	-	89,8	695,4	1,3920
2.4-Диметилпентан	-119,5	80,5	672,7	1,3814
3,3-Диметилпентан	-135,0	86,1	693,3	1,3903
3-Этилпентан	-93,4	93,5	697,8	1,3934
2,2,3-Триметилбутан	-25,0	80,9	689,4	1,3894
Октан	-56,8	125,6	702,8	1,3976
2-Метилгептан	-109,5	117,7	696,6	1,3947
2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	-107,4	99,2	691,8	-
Нонан	-53,7	150,7	717,9	1,4056
Декан	-29,8	174,0	730,1	1,4120
Ундекан	-25,7	195,8	740,4	1,4190
Додекан	-9,65	216,2	748,9	1,4218
Тридекан	-6,2	234,0	756,0	-
Тетрадекан	5,5	252,5	763,0	-
Пентадекан	10,0	270,5	768,9	-
Гексадекан (цетан)	18,2	287,5	773,0	-
Гептадекан	22,5	303,0	758,0 ⁵⁰	-
Октадекан	28,0	317,0	762,0 ⁵⁰	-
Нонадекан	32,0	330,0	766,0 ⁵⁰	-
Эйкозан	36,4	344,0	769,0 ⁵⁰	-

1	2	3	4	5
Генэйкозан	40,4	356,0	775,0 ^{40,3}	-
Доказан	44,4	368,0	778,0 ^{44,4}	-
Трикозан	47,7	380,0	799,9 ⁴⁸	-
Тетракозан	50,9	389,2	-	-
Пентакозан	54,0	405,0	779,0	-
Гексакозан	60,0	418,0	779,0	-
Гептакозан	59,5	423,0	779,6 ^{59,5}	-
Октакозан	65,0	446,0	779,0	-
Нонакозан	63,6	480,0	-	-
Триакоктан	70,0	461,0	-	-
Пентатриакоктан	74,7	500	782 ⁷⁴	-
Пентакоктан	93,0	607	-	-

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.

Ниже показаны пределы отклонения теплоты сгорания 50-градусных фракций алканов моторных топлив в расчёте на 1 кг (I) и на 1 л (II) (в кДж) перегонки:

100-150 °С	45234-44058	33390-32466
150-200 °С	45024-44142	34314-32046
200-250 °С	44856-44016	35070-33894
250-300 °С	43974-43260	34734-34608
300-350 °С	43764-43470	35364-34650

При одинаковой температуре и нормальном давлении алканы имеют более высокую теплоёмкость, чем углеводороды

иногo 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 (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Удельная теплоёмкость C_V жидких алканов в кДж/кг

Алканы	0 °С	25 °С	0-50 °С	Алканы	0 °С	25 °С	0-50 °С
Нормального строения				Изостроения			
Нонан	-	-	2,1143	2,3,4-Триметилпентан	2,1756	2,2932	-
Декан	-	-	2,1088				
Ундекан	-	-	2,1055	2,2,4-Триметилпентан	1,9908	2,1000	-
Додекан	-	-	2,0987				
Гридекан	-	-	2,0941	2-Метилнонан	2,1168	2,2008	-
Гетрадекан	-	-	2,0887	3-Метилнонан	2,0874	2,1756	-
Пентадекан	-	-	2,0857	4-Метилнонан	2,1252	2,2386	-
Гексадекан	-	-	2,0819	5-Метилнонан	2,1126	2,2176	-

Из всех углеводородов алканы отличаются наиболее низкой вязкостью. Ниже представлена кинематическая вязкость алканов при 20 °С (в мм²/с):

Алканы нормального строения

Пентан	0,366
Гептан	0,601
Октан	0,768
Нонан	0,988
Декан	1,261
Додекан	1,987
Тетрадекан	3,040

Алканы изостроения

Триметилпентан	0,933
2,2,3-Триметилпентан	0,849
2-Метил-3-этилпентан	0,678

2,3,4,4-Тетраметилгексан	1,0309
2,2,4,5-Тетраметилгексан	1,2210
2,3,3,4-Тетраметилгексан	1,0630
3,4-Диметилгексан	0,686
3-Метилгептан	0,708
2,3-Диметиллоктан	0,9848
5-Метилнонан	1,170

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:

Углеводород	$T_{кип.}, ^\circ C$	$T_{кр.}, ^\circ C$
Додекан	216,3	-9,6
2-Метилундекан	210,5	-46,0
3-Метилундекан	211,0	-58,0
4-Метилундекан	207,1	-69,0
5-Метилундекан	206,7	-75,0

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.

Такой распространенный показатель, как температура помутнения, для алканов может служить температурой начала выделения твердой фазы или пересыщения раствора углеводородами, начинающимися кристаллизоваться при данной температуре.

Алкановые углеводороды нормального строения кристаллизуются совместно с мочевиной из спиртовых или ацетоновых растворов в виде так называемых клатратных

соединений — кристаллических соединений, в которых молекулы углеводорода заполняют шестигранные каналы, образованные молекулами мочевины в кристалле. Цепи нормальных парафинов с числом углеродов не менее шести как раз входят в эти каналы. Молекулы углеводородов с разветвлёнными цепями не помещаются в них и поэтому таких кристаллизационных соединений с мочевиной не образуют. Благодаря этому при помощи мочевины можно отделять соединения с нормальными цепями углеродных атомов (не только углеводороды, но и ряд их производных) от соединений с разветвлёнными цепями или от циклических соединений.

7.3. 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.) табл. 7.3.

Таблица 7.3

Состав газов некоторых зарубежных газовых и газонефтяных месторождений

Месторождение	CH ₄	C ₂ -C ₅	CO ₂	N ₂	H ₂	H ₂ S	He
Кэн, Калифорния (США)	99,3	0,4	2,7	0,1	0,1	15	0,15
Свитвоте, Вайоминг (США)	75,6	1,3	0,89	20,2	-	-	0,75
Слохтерен (Нидерланды)	81,3	3,5	-	14,4	-	-	-
Лак (Франция)	74	2	-	-	-	-	-

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 CO₂ — 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.

Извлечение гелия из природных газов основано на двух его свойствах: гелий имеет самую низкую температуру кипения (-269 °С) среди других химических элементов и практически нерастворим в жидких углеводородах. Выделяют его методами низкотемпературной конденсации и ректификации. Природный газ сжимают компрессорами до давления 150 атм, очищают от диоксида углерода и сероводорода, ох-

лаждают и подают в сепаратор высокого давления. Выделившийся при этом газообразный гелий направляется в регенератор холода и затем в ёмкость готового продукта.

Сероводород, как правило, отсутствует в газовых залежах. Исключение составляет, например, Усть-Вилуйская залежь, где содержание H_2S достигает 2,5 %, и некоторые другие. По-видимому, наличие сероводорода в газе связано с составом вмещающих пород. Замечено, что газ, находящийся в контакте с сульфатами (гипсом и др.) или сульфидными (пирит), содержит относительно больше сероводорода.

Природные газы, содержащие в основном метан и имеющие очень незначительное содержание гомологов C_5 и выше, относят к сухим или бедным газам. К сухим относится подавляющее большинство газов, добываемых из газовых залежей. Газ газоконденсатных залежей отличается меньшим содержанием метана и повышенным содержанием его гомологов. Такие газы называются жирными или богатыми. В газах газоконденсатных залежей, помимо легких углеводородов, содержатся и высококипящие гомологи, которые при снижении давления выделяются в жидком виде (конденсат). В зависимости от глубины скважины и давления на забое в газообразном состоянии могут находиться углеводороды, кипящие до 300-400 °С.

Газ газоконденсатных залежей характеризуется содержанием выпавшего конденсата (в $см^3$ на $1м^3$ 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 $см^3/м^3$ до 300-500 $см^3/м^3$ и даже 1000 $см^3/м^3$.

Состав конденсата зависит от режима эксплуатации

скважины. Так, при поддержании постоянного пластового давления качество конденсата стабильно, но при уменьшении давления в пласте состав и количество конденсата изменяются.

Состав стабильных конденсатов некоторых месторождений хорошо изучен. Конец кипения их обычно не выше 300 °С. По групповому составу — большую часть составляют метановые углеводороды, несколько меньше — нафтеновые и ещё меньше — ароматические.

Углеводородный состав конденсатов характеризуется следующими закономерностями. Среди алканов разветвлённого строения преобладают монометилзамещенные: 2-, 3- и 4-метилзамещенные. В наибольшем количестве содержатся 2-метилпентан, 2-метилгексан и 2-метилгептан. Среди диметилпроизводных присутствуют главным образом 2,3- и 2,4-диметилизомеры. Циклопентановые углеводороды помимо циклопентана представлены в основном его метил- и этилзамещенными, а также 1,2- и 1,3-диметилциклопентанами. В конденсатах обычно содержатся все три изомера диметилциклогексана, причём на долю 1,3-диметилциклогексана приходится от 50 до 70 % количества изомеров.

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 ко-

личественное 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.

Применение газов. 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.

Процессы отбензинивания попутных газов включают две стадии: получение нестабильного газового бензина и его стабилизация с одновременным выделением индивидуальных углеводородов.

Промышленное применение получили следующие методы: компрессионный, адсорбционный, абсорбционный, низкотемпературная ректификация.

Компрессионный метод основан на сжатии газа компрессорами и охлаждении его в холодильнике. При сжатии газов парциальное давление компонентов газа доводится до давления их насыщенных паров, при этом они переходят из паровой фазы в жидкую, которая и представляет собой нестабильный газовый бензин. Этот метод применяется для отбензинивания жирных газов, содержащих более $150 \text{ см}^3/\text{м}^3$ конденсата.

Адсорбционный метод отбензинивания газов является наиболее распространённым. Процесс основан на избирательном поглощении жидкостью отдельных компонентов

газовой смеси. В качестве абсорбента применяют бензин, керосин или соляровый дистиллят. Абсорбцию проводят в колоннах, которые для обеспечения контакта между газом и жидкой фазой снабжены тарелками или насадкой. Абсорбцию проводят при температуре 30-40 °С и высоком давлении (10-50 атм). Попутный газ поступает на приём компрессоров, где сжимается и направляется в нижнюю часть абсорбера, куда с верхней части подаётся абсорбент. Отбензиненный газ выходит сверху абсорбера. Абсорбент поглощает углеводороды, начиная с пропана и выше. Насыщенный абсорбент выходит снизу абсорбера и поступает в десорбер, где при помощи острого водяного пара выделяются поглощенные углеводороды.

Адсорбционный метод применяется для выделения газового бензина из сухих газов, содержащих до $50 \text{ см}^3/\text{м}^3$ тяжёлых углеводородов. Сущность метода заключается в способности пористых тел, таких как активированный уголь, силикагель, молекулярные сита, адсорбировать на своей поверхности различные углеводороды. Процесс состоит из стадии адсорбции углеводородов на поверхности адсорбента и десорбции поглощённых компонентов с помощью острого водяного пара.

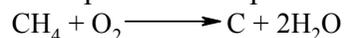
По методу низкотемпературной ректификации исходный газ охлаждается до -30 — -45 °С и поступает в ректификационную колонну. Сверху колонны выходят лёгкие углеводороды, которые охлаждаются и частично конденсируются в пропановом холодильнике. Конденсат возвращается в колонну в качестве орошения. Снизу колонны выходит нестабильный бензин.

Полученный тем или иным путём газовый бензин содержит значительные количества лёгких компонентов. Его подвергают стабилизации, то есть удалению метана, этана, пропана и бутана. После фракционирования получается стабильный газовый бензин, который используют в качестве добавки к товарным бензинам, повышающей их испаряемость. Метан используется в качестве промышленного

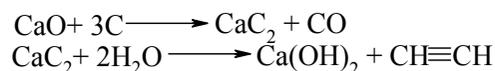
и бытового топлива. Выделяющиеся при стабилизации газового бензина пропан, бутан в виде сжиженных газов, нагнетаемых в баллоны, применяются в качестве горючего.

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

Метан при сжигании в присутствии незначительного количества воздуха в специальных установках образует очень ценный промышленный продукт — газовую сажу, которая применяется в резиновой промышленности



Метан применяется в промышленности для получения ацетилена. Старый способ получения ацетилена, по которому и сейчас производят основное его количество, это карбидный процесс, сырьём которого является известь и уголь.



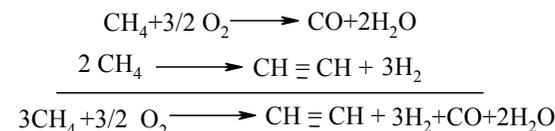
Однако более прогрессивным методом является получение ацетилена из метана или других углеводородов. Для получения ацетилена из метана разработан ряд методов: электрокрекинг метана, термоокислительный крекинг метана, пиролиз метана.

Процесс электрокрекинга заключается в том, что метан пропускают через электрическую дугу, где он распадается на ацетилен и водород:



После кратковременного нагрева до 1400-1600 °С газ быстро охлаждают. Процесс требует значительного расхода электроэнергии порядка 12 кВт/ч на 1 м³ ацетилена.

Более экономичным является окислительный крекинг метана, при котором тепло, затрачиваемое на эндотермическую реакцию образования ацетилена из метана, получается за счёт сгорания части метана в специальных горелках, где при температуре 1600-2000 °С образуется ацетилен:

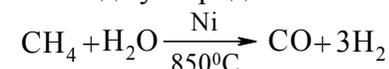


Перспективным является также пиролиз метана и других углеводородов в плазме, которая образуется при нагреве газа до очень высокой температуры.

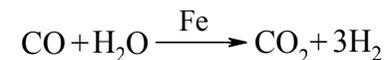
При этом до 90 % углеводородов превращаются в смесь ацетилена и этилена, общее содержание их в газе достигает 40 %.

Для этого процесса характерны полное отсутствие сажеобразования и низкий расход электроэнергии — 4-5 кВт на 1 м³ продукта. Чтобы отделить ацетилен, его поглощают жидким аммиаком или диметилформамидом OCHN(CH₃)₂, в котором этилен не растворяется.

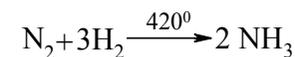
Пропусканием метана с водяным паром над никелевым катализатором при температуре 850 °С получают смесь водорода и оксида углерода — «синтез-газ»



При пропускании этой смеси над катализатором FeO при 450 °С оксид углерода превращается в диоксид и выделяется водород:



Полученный при этом водород применяется для синтеза аммиака.



Синтез-газ применяют для получения метилового спирта. Реакция проводится при температуре 200⁰-260 °С при давлении 67-100 атм.



В качестве катализатора используются оксиды цинка и меди.

Синтез-газ используется также для производства углеводородов. При синтезе по Фишеру-Тропшу образуется

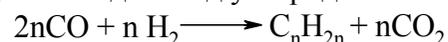
смесь газообразных, жидких и твёрдых веществ. Газ состоит из углеводородов C_1 - C_4 и получается в количестве 5-15 %. Твёрдые продукты представляют собой синтетический парафин, а жидкие — смесь разнообразных жидких углеводородов.

Бензиновая фракция (до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) называется синтином или когазином-I, масляная (180 - $340\text{ }^{\circ}\text{C}$) — когазином-II. Образуется также около 5 % кислородосодержащих соединений — низших спиртов, карбоновых кислот, эфиров и т.д.

С никелевым, кобальтовым или рутениевым катализатором реакция протекает с образованием в основном алканов (75-80 %) и с выделением воды:

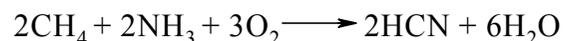


В отличие от этого на железном катализаторе образуются в основном (60-70 %) олефины с концевой двойной связью и выделяется диоксид углерода:



На этих катализаторах получается различный состав углеводородов — нормального и изостроения. С кобальтом и рутением образуются почти исключительно углеводороды с прямой цепью, а в случае железного катализатора в продуктах находятся алканы и алкены преимущественно с одной боковой цепью (20-40 %) от общего количества углеводородов и даже немного нафтеновых и ароматических углеводородов. В связи с этим октановое число бензиновой фракции, выделенной из продуктов реакции, изменяется от 50-60 на кобальте, до 80-90 — на железном катализаторе.

Метан служит сырьём для получения синильной кислоты



Этан и пропан применяются для производства этилена и пропилена путём пиролиза, бутан — для получения бутиленов и дивинила, а также они служат сырьём для многочисленных синтезов.

7.4. 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.

На долю *n*-октана и трех простейших его изомеров приходится более 85 % от суммы октанов. Аналогично на *n*-гексан и его простейшие изомеры приходится 97 % от суммы гексанов.

При исследовании бензинов различных нефтей комбинированным методом было определено до 90 % углеводородов — алканов, циклоалканов C_5 и C_6 и аренов. Установлены некоторые закономерности в распределении углеводородов в бензине в зависимости от типа нефти (табл. 7.4).

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.

Таблица 7.4

Содержание углеводородов в бензинах некоторых нефтей, %

Углеводород	Сурахан- ская отбор- ная нефть	Туймазинская нефть	Косчагыл- ская нефть
Метилциклогексан	20,05	3,74	13,06
Циклогексан	7,37	-	4,64
1,3-Диметилциклогексан	5,68	-	6,19
1,2-Диметилциклопентан	5,49	-	2,39
Метилциклопентан	4,59	-	3,51
1,2,4-Триметилциклопентан	3,45	-	4,10
1,1,3-Триметилциклопентан	-	-	3,39
2-Метилгексан	3,16	-	-
1,1-Диметилциклогексан	2,99	-	-
1,2-Диметилциклогексан	-	-	2,27
Этилциклогексан	2,23	-	-
1,2,3-Триметилциклопентан	2,05	-	2,52
3-Метилгексан	-	3,43	-
2-Метилпентан	-	3,06	-
Гептан	-	9,74	-
Гексан	-	8,43	-
Октан	-	7,12	-
Пентан	-	6,32	-
Бутан	-	4,69	-
2-Метилбутан	-	3,57	3,55
Всего	57,06	54,79	45,62

В настоящее время надежно установлены основные закономерности в распределении алканов и изоалканов в бензинах нескольких десятков нефтей всех типов. Выделяют три основных типа бензинов. Оказалось, что составы бензинов всех парафинистых нефтей (тип А¹) достаточно близки. При этом соотношение между нормальными и разветвленными изомерами варьирует незначительно. В бензинах нефтей типа А² значительно ниже содержание н-

алканов, а распределение изоалканов примерно такое же, что и в бензинах нефтей типа А¹. В бензинах нефтей типа Б часто наблюдается аномальное распределение изомеров. Так, среди углеводородов С₅-С₈ нефтей этого типа наблюдаются высокие концентрации гем- и виц-замещенных структур. В нефтях типа А¹ (сургутской, ромашкинской, грозненской парафинистой) содержание н-гексана составляет 52-71 %, н-гептана 55,9-61 %, н-октана 41-54,8 %, н-нонана 30,7-38,4 %, н-декана— 39,4-39,9 % (на сумму изомеров, соответственно). В нефти типа А² (Старо-Грозненской) содержание н-алканов С₆-С₁₀ значительно ниже и равно, соответственно, 12,0; 9,5; 4,3; 5,2 и 2,0 % (от суммы изомеров).

Среди разветвленных изомеров С₆-С₃ в нефтях А¹ и А² резко преобладают метилзамещенные структуры по отношению к дизамещенным. Для четырех указанных выше нефтей это соотношение варьирует в пределах 3,2-15,0. Концентрации гем-замещенных углеводородов незначительны. Напротив, в нефтях группы Б высоко содержание диметилзамещенных структур как геминальных, так и вицинальных. Например, в анастасиевско-троицкой нефти (группа Б) соотношение моно- и дизамещенных соответствующих гомологов С₆-С₉ варьирует в интервале 0,05-0,96. В нефтях группы Б среди метилзамещенных углеводородов более высоко содержание 3-метилалканов, а в нефтях А¹ и А² — 2-метилалканов.

Среди изомерных гексанов в нефтях количественно определены н-гексан, 2- и 3-метилпентаны, а также 2,3- и 2,2-диметилбутаны. Состав изомеров гептана следующий: н-гептан, 2- и 3-метилгептаны, 2,3-, 2,4-, 2,2- и 3,3-диметилпентаны, а также 2,2,3-триметилбутан. Среди изомеров октана в нефтях определены: н-октан, 2-, 3- и 4-метилгептаны, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 2,2-, 3,3-диметилгексаны, а также 2,3,4-, 2,2,3, 2,3,3-триметилпентаны.

В алканах С₉ обнаружено весьма высокое содержание двух углеводородов — 2,3- и 2,6-диметилгептанов. Пред-

полагается, что эти углеводороды принадлежат к соединениям реликтового типа. Среди изомеров C_{10} отмечено заметное преобладание изопреноидных углеводородов — 2,6-диметиллоктана и 2-метил-3-этилгептана (до 75% всех дзамещенных алканов C_{10}). Высокие концентрации 2-метил-3-этилгептана и 2,3-диметилалканов C_7 и C_9 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 % н-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.

н-Алканы выделяли из смеси методом комплексообразования с карбамидом и затем обычным путем идентифицировали с помощью ГЖХ. Углеводороды, выделенные тиокарбамидом, помимо н-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 % н-алканов и 40 % изоалканов и циклоалканов.

В дистилляте 180-350 °С найдены н-алканы от C_{11} (ундекана) до C_{20} (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_{11} - C_{16} 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_{11} - C_{15} . 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.

Содержание метилзамещенного изомера снижается по мере перемещения CH_3 -группы к центру молекулы. Отношение суммарного содержания монометилзамещенных алканов к содержанию изомерного н-алкана в углеводородах различной молекулярной массы, в общем, сохраняется при некоторой тенденции к снижению с ростом алифатической цепи молекулы.

В сургутской нефти количественно определено содержание диметилдеканов, %:

2,4-Диметилдекан	12
2,5-Диметилдекан	17 (изопреноид)
2,6-Диметилдекан	20,6
2,8-Диметилдекан	8,5
2,9-Диметилдекан	9,2
3,6-Диметилдекан	8,7
3,7-Диметилдекан	24,2

Общее содержание диметилдеканов составляет примерно половину суммарного количества изомерных мети-

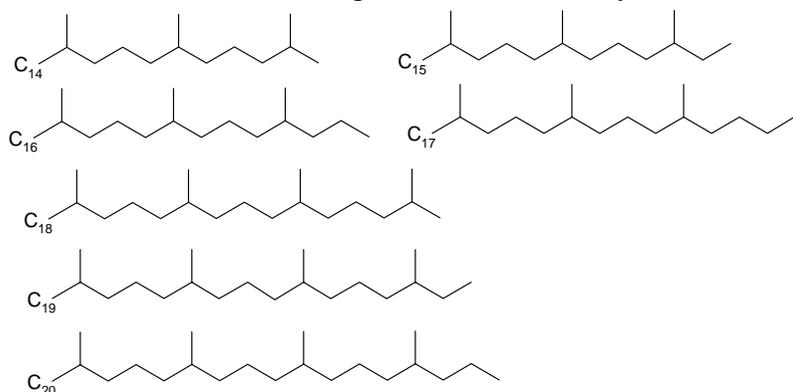
лундеканов и равно 0,25 % на нефть.

В нефти установлено присутствие всех n-алканов, от бутана ($t_{\text{кип}} = 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$) до тритриаконтана $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ ($t_{\text{кип}} = 475 \text{ }^\circ\text{C}$); некоторые из этих углеводородов выделены в чистом виде с чистотой выше 99 %. Содержание n-алканов в нефтях снижается с повышением молекулярной массы; количество высших гомологов — 0,1 % и ниже.

Жидкие парафины $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$, 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 $\text{C}_{14}\text{-C}_{20}$ может быть представлено в следующем виде:



К алифатическим изопреноидным углеводородам, най-

денным в настоящее время в нефтях, можно отнести 2,6-диметилалканы ($\text{C}_5\text{-C}_{13}$), 3,7-диметилалканы ($\text{C}_{11}, \text{C}_{12}, \text{C}_{14}$), 2,6,10-триметилалканы ($\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$), 3,7,11-триметилалканы (C_{16}), 2,6,10,14-тетраметилалканы ($\text{C}_{19}\text{-C}_{25}$) — 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 $\text{C}_{14}, \text{C}_{15}, \text{C}_{16}$ (2,6,10-триметилундекана, 2,6,10-триметилдодекана, 2,6,10-триметилтридекана). В нефти нафтенового типа месторождения Грязевая Сопка изопреноидные углеводороды практически отсутствуют.

Некоторые физические свойства изопреноидных углеводородов приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5

Физические свойства изопреноидных углеводородов нефти

Углеводород	$T_{\text{кип}}$ при 0,1 МПа, $^\circ\text{C}$	$T_{\text{заст.}}$, $^\circ\text{C}$	n_D^{20}	ρ_{20} , кг/м ³
2,6,10-Триметилундекан(фарнезан)	236,2-237,5	<-100	1,4270	759,3
2,6,10-Триметилдодекан	253	<-90	1,4335	771,4
2,6,10-Триметилтетрадекан	285	<-80	1,4361	780,6
2,6,10-Триметилпентадекан	300	<-70	1,4400	784,5
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан)	331,2-332,5	<-70	1,4390	784,5
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан)	352,5-353,0	<-70	1,4420	793,5

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

Таблица 7.6

Содержание изопреноидных углеводородов в нефтях, %

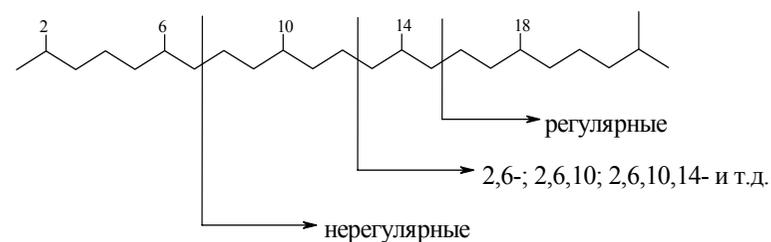
Углеводород	Месторождение			
	Сургутское	Ромашкинское	Грозненское (парафинистая нефть)	Гюргянское
1	2	3	4	5
2,6-Диметилгептан (C ₉)	3,80	3,66	5,74	-
2,6-Диметилоктан (C ₁₀)	3,26	3,14	6,44	-
2,6-Диметилнонан (C ₁₁)	6,78	5,75	5,74	-
3,7-Диметилнонан (C ₁₁)	3,26	1,30	1,19	-
2,6-Диметилдекан (C ₁₂)	2,44	2,62	1,43	-
3,7-Диметилдекан (C ₁₂)	3,80	1,04	0,71	-
2,6-Диметилундекан (C ₁₃)	6,49	6,80	6,20	-
2,6,10-Триметилундекан (C ₁₃)	6,25	6,55	6,20	7,00
2,6-Диметилдодекан (C ₁₄)	Следы	Следы	Следы	-
3,7-Диметилдодекан (C ₁₄)	4,06	2,62	0,71	-
2,6,10-Триметилдодекан (C ₁₅) (фарнезан)	7,58	10,40	7,40	13,20
2,6,10-Триметилтридекан (C ₁₆)	7,05	11,70	8,60	13,20
3,7,11-Триметилтридекан (C ₁₆)	1,90	1,83	1,43	-
2,6,10-Триметилтридекан (C ₁₇)	1,63	2,63	1,43	1,34
2,6,10-Триметилпентадекан (C ₁₈)	6,78	8,10	8,60	12,65
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан-С ₁₉)	9,48	9,40	19,40	22,75
2,6,10-Триметилгексадекан (C ₁₉)	Следы	Следы	Следы	-
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан – C ₂₀)	13,25	12,0	11,70	22,60
2,6,10,14-Тетраметилгептадекан (C ₂₁)	3,52	4,45	2,86	4,30
2,6,10,14-Тетраметилдекан (C ₂₂)	1,63	1,04	1,19	1,61
2,6,10,14-Тетраметилнонадекан (C ₂₃)	2,03	1,30	1,43	1,35
2,6,10,14,18-Пентаметилнонадекан (C ₂₄)	2,98	1,57	0,95	-
2,6,10,14-Тетраметилэйкозан (C ₂₄)	-	-	-	-
2,6,10,14,18-Пентаметилэйкозан (C ₂₅)	2,03	2,35	0,95	

Из табл. 7.6 видно, что в нефтях содержатся все семь изопреноидных углеводородов C₁₄-C₂₀. Общее их содержание в нефти 1,5-2 %, содержание каждого углеводорода 0,2-0,5 %.

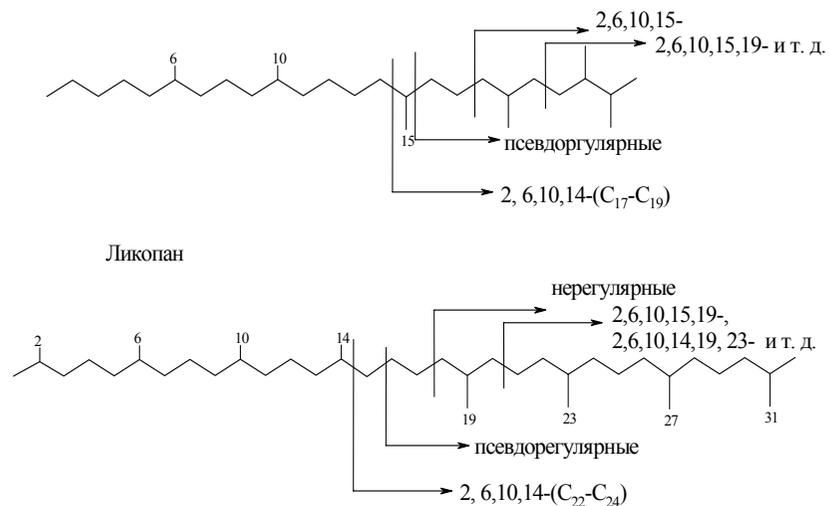
Изопреноидные алканы C₉-C₂₀ количественно определены в десятках нефтей. Обнаружение изопреноидных алканов C₂₁-C₂₅ в нефтях позволяет считать реальным в нефтях присутствие более крупных по сравнению с фитаном молекул предшественников, например, соланосана. В нефти были идентифицированы изопреноидные алканы регулярного типа строения вплоть до C₄₀, 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 изопреноиды. Углеводороды с псевдoreгулярной структурой C₁₂ и C₁₄ (2,6-диметилалканы) не были обнаружены в нефти. В то же время присутствие 2,6,10-триметилалканов состава C₁₇ и C₁₉ 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 C₂₂ и C₂₄. Ниже приведена схема распада алифатической цепи углеводородов, показывающая возможные пути образования псевдoreгулярных и нерегулярных изопреноидов.

Регулярная структура (2,6,10,14,18,22-гексаметилтетракозан):



В шаимской и грозненской нефтях идентифицированы ликопан и его структурный изомер — изоликопан (2,6,10,14,17,21,25,29-октаметил-14-этилтриакоктан). 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 Т-образное строение и присутствующего в весьма высокой концентрации (1 %).

7.5. Твёрдые алканы

Твёрдые алканы нефти делятся на две группы – собственно парафины и церезины, различающиеся по кристал-

лической 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 $40^{\circ}C$). При более низких температурах парафин выделяется из нефти в виде микрокристаллов. Так как температура нефти в недрах земли обычно близка к $40^{\circ}C$ или несколько выше, можно считать, что она представляет собой одно-

родный 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.

7.6. 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.

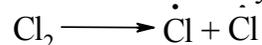
7.6.1. Галогенирование алканов

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

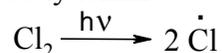
Процессы галогенирования алканов относятся к радикально-цепным реакциям.

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

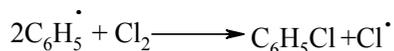
При термическом галогенировании, обычно протекающем в газовой фазе, расщепление молекулы хлора достигается при достаточно высокой температуре (250-300 °С) с одновременным участием стенки сосуда или насадки:



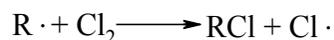
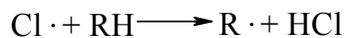
Гомолитический разрыв связи Cl-Cl происходит также при фотохимическом облучении



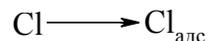
Третий способ зарождения цепи связан с применением инициаторов, способных распадаться с образованием свободных радикалов; в качестве инициатора используется перекись бензоила:



Развитие цепи осуществляется с помощью образовавшегося радикала Cl·



Обрыв цепи происходит на стенке реакционного сосуда или на насадке:



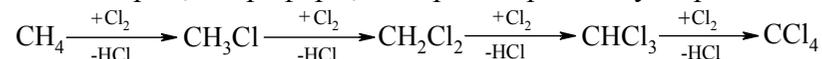
Реакции галогенирования сильно различаются по энергетическим характеристикам. Тепловые эффекты

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, дихлорид, трихлорид, четырёххлористый углерод:

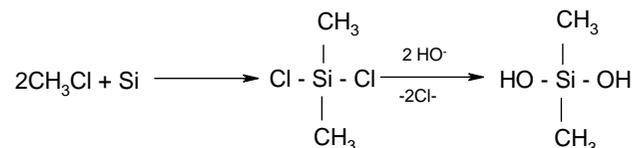


Промышленный способ хлорирования метана состоит в том, что метан и хлор в соотношении 5:1 смешиваются и подаются в стальную, облицованную бетоном трубу, обогреваемую газом.

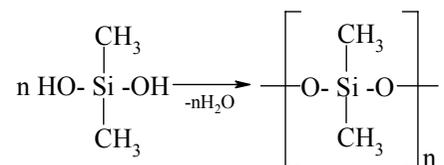
При этом образуются одновременно все продукты хлорирования метана и от молярного соотношения зависит, какие из них будут преобладать.

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.

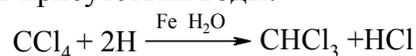


При поликонденсации диметилсиландиола образуются силиконы, являющиеся термостойкими полимерами.

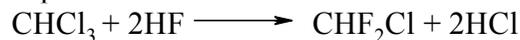


Хлористый метилен (температура кипения 40,8 °С) используется в качестве растворителя; он трудно воспламеняется, что является его большим преимуществом. В частности, его применяют для растворения ацетилцеллюлозы.

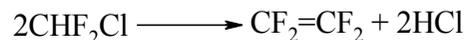
Хлороформ (температура кипения 61,2 °С) получают не только хлорированием метана, но и восстановлением CCl_4 железом в присутствии воды:



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

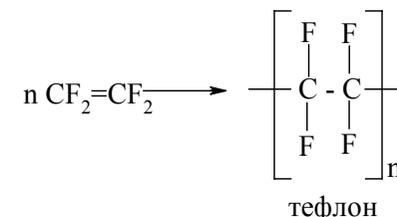


Далее дифторхлорметан подвергают пиролизу при 600-1000 °С в платиновых трубках и получают перфторэтилен:



Перфторэтилен – бесцветный газ с температурой кипения -70 °С. Под действием разбавленной перекиси водорода при

60 °С он полимеризуется в политетрафторэтилен (тефлон).

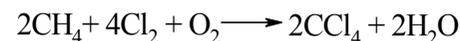
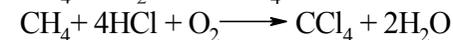
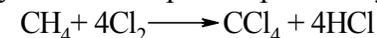


Тефлон – очень ценный полимер: температура его размягчения 327 °С, разлагаться он начинает при 450 °С. Он исключительно стоек к действию агрессивных сред: на него не действует кипящая азотная кислота, едкий натр, фтор. До 300 °С он пассивен и к действию концентрированной серной кислоты. В органических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

Четырёххлористый углерод CCl_4 (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.

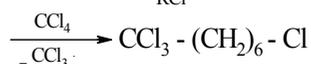
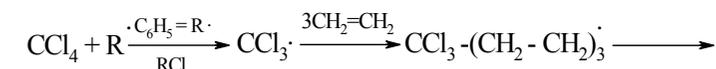
Из четырёххлористого углерода при действии трёххлористой сурьмы производится дифтордихлорметан CF_2Cl_2 , один из важнейших фреонов (хладонов), который используется в качестве хладоагента в холодильниках



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 ССl₄ на основе реакции теломеризации, при которой цепная реакция полимеризации обрывается на стадии получения низкомолекулярных продуктов. Реакция проводится в присутствии инициаторов, например, перекиси бензоила (С₆Н₅СОО)₂. Соотношение С₂Н₄:ССl₄=3:1. Температура проведения реакции 90-100 °С, давление 100-150 атм. При нагревании инициатор распадается на свободные радикалы, которые инициируют начало полимеризации:



1,1,1,7-тетрахлоргептан

При нагревании 1,1,1,7-тетрахлоргептана с концентрированной серной кислотой при 90-100 °С получается ω-хлорэнантовая кислота

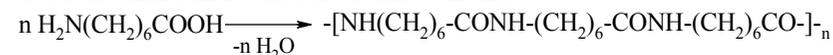


Путём аммонолиза этой кислоты 25 %-ным раствором

NH₄OH получают ω-аминоэнантовую кислоту:



Поликонденсацией ω-аминоэнантовой кислоты получается синтетическое волокно энант:

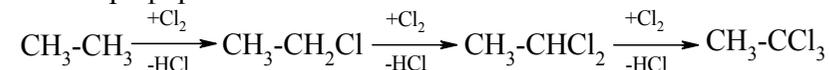


Хлорирование этана проводят в жидкой фазе, барботируя этан и хлор через ССl₄, инициируя её фотохимически.

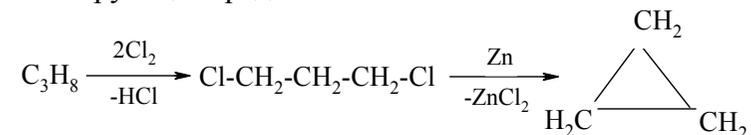


Хлористый этил применяется в производстве тетраэтилсвинца, который в составе этиловой жидкости добавляется к карбюраторным топливам для повышения их октанового числа.

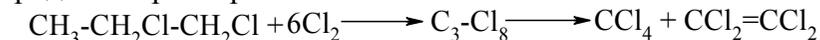
Один из продуктов хлорирования этана — 1,1-дихлорэтан, служит для производства ценного растворителя — метилхлороформа



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

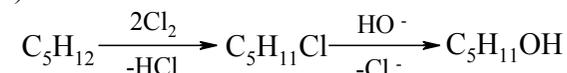


При совмещенном хлорировании и крекинге дихлорпропана происходит образование четырёххлористого углерода и тетрахлорэтилена.

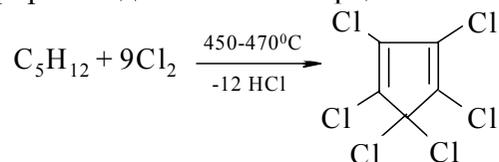


Хлорбутаны — хорошие растворители жиров.

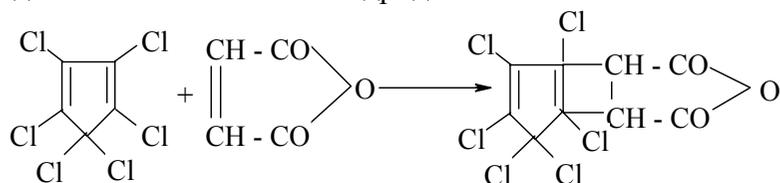
При хлорировании пентана образуется смесь хлорпентанов, которые при гидролизе образуют амиловые спирты (пентазол):



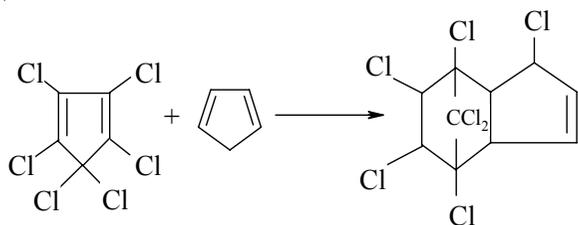
Пентазол – хороший растворитель лаков и красок. При хлорировании пентана в избытке хлора образуется циклическое хлорпроизводное – гексахлорциклопентадиен



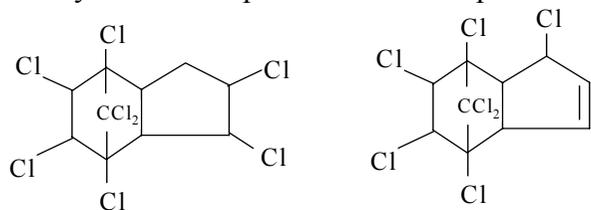
Он нашёл применение для получения термостойких полимеров, производимых на основе хлорэндикового ангидрида – продукта диенового синтеза гексахлорциклопентадиена с малеиновым ангидридом:



Большое значение гексахлорциклопентадиен имеет для производства средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями. На основе продуктов его диенового синтеза с циклопентадиеном и бициклопентадиеном получается хлорден:

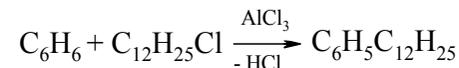


Хлорированием хлордена в растворе четырёххлористого углерода получают хлоридан и гептахлор:

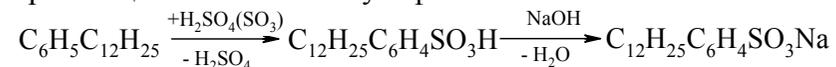


В промышленности хлорированию подвергают алка-

ны C_{10} - C_{18} , содержащиеся в керосиновой фракции нефти. Хлорирование проводят в жидкой фазе при мольном отношении $\text{RH}:\text{Cl}_2=1:0,3$. Получаемая сложная смесь хлорпроизводных (алкилгалогениды) используется для алкилирования бензола



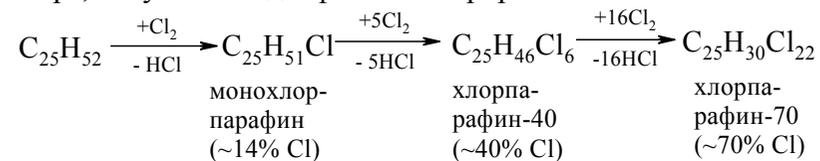
Полученная смесь алкилбензолов, в частности, додецилбензол, подвергается сульфированию олеумом и нейтрализации алкилбензолсульфокислоты.



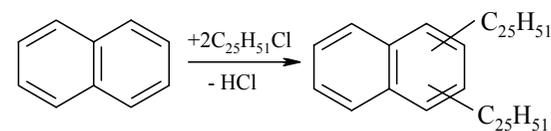
Алкилбензолсульфонаты натрия обладают поверхностно-активными свойствами и под названием «сульфанол» применяются как моющие средства.

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:



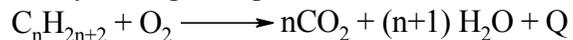
Моноклорпарафин используется для синтеза «парафлор» – присадки к смазочным маслам, снижающую температуру застывания масла.



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

7.6.2. 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.

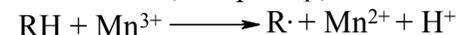
Зарождение цепи. Зарождение цепи в отсутствие катализаторов происходит при действии кислорода на молекулу углеводорода по реакции:



Энергия разрыва связи $\begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$ 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 Mn^{3+} :



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



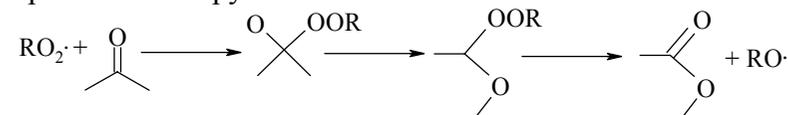
Присоединение радикала $R\cdot$ к кислороду происходит очень быстро и практически без энергии активации (константа скорости реакции 10^7 - 10^8 л/моль·с). Затем при взаимодействии радикала $ROO\cdot$ с углеводородом образуется гидропероксид. Энергия активации этой реакции изменяется в диапазоне 17-68 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 $\begin{array}{c} | \\ -C-H \\ | \end{array}$ в β - и γ -положениях не имеет пространственных затруднений и должна протекать сравнительно легко.

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

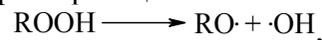
Пероксидный радикал может не только отрывать атом водорода от кетопроизводных, но и присоединяться по карбонильной группе:



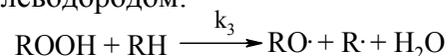
Наряду с основной реакцией продолжения цепи в некоторых случаях при жидкофазном окислении протекает также изомеризация пероксидных радикалов с разрывом связи $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array}$ и образованием карбонильных соединений и алкоксильных радикалов:



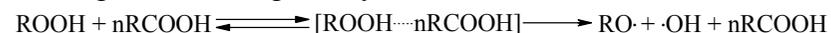
Вырожденное разветвление цепей. В развившемся процессе окисления образование радикалов осуществляется по реакции вырожденного разветвления цепей с участием гидропероксида. Гидропероксид распадается не только по мономолекулярной реакции



но и при бимолекулярном взаимодействии гидропероксида с исходным углеводородом:



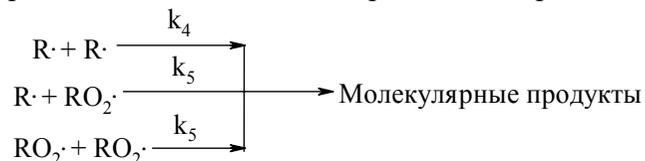
Механизм разветвления цепей на глубоких стадиях реакции сложнее, так как продукты окисления (спирты, кетоны, кислоты) принимают участие в образовании радикалов через стадию промежуточных комплексов:



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.

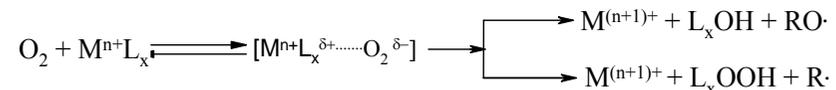
Схема жидкофазного окисления в присутствии катализаторов значительно отличается от схем некаталитического окисления.

Инициирование цепей на начальной стадии окисления в присутствии соединений металлов переменной валентности (ML) может протекать при взаимодействии катализатора с углеводородом:



Лимитирующей стадией процесса является перенос электрона, а не разрыв связи $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$.

В присутствии кислорода зарождение цепей протекает по схеме:

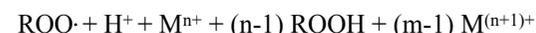
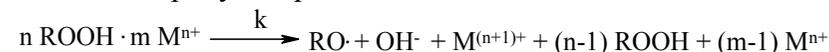


Весьма важную роль в реакции каталитического окисления играют гидропероксиды. Взаимодействие гидропероксида с металлом постоянной или переменной валентности может приводить или к ускорению (чаще всего), или к торможению окисления.

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

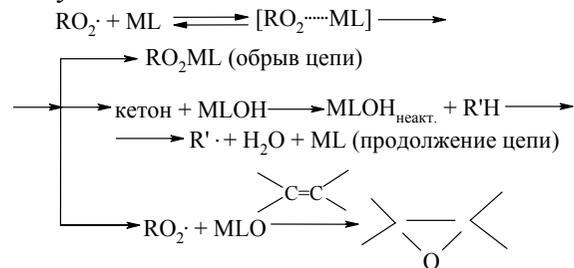


Образующийся комплекс неустойчив и распадается на конечные продукты реакции:

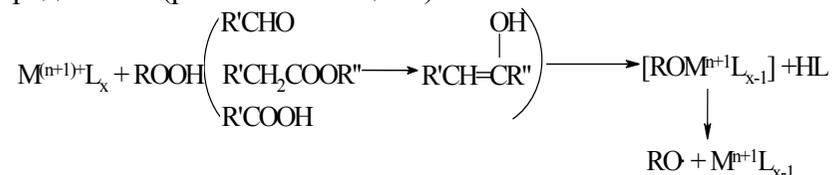


Участие соединений металлов переменной валентности в реакциях продолжения и обрыва цепей можно пред-

ставить следующей схемой:



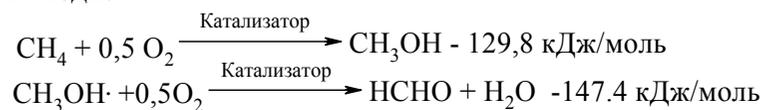
На глубоких стадиях окисления накапливаются спирты, кетоны, кислоты. Они взаимодействуют с катализатором и являются дополнительным источником свободных радикалов (разветвление цепи):



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.

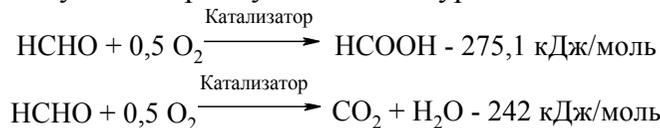
Процессы окисления газообразных углеводородов можно разделить на сравнительно низкотемпературные (150-250 °С) и высокотемпературные (400-600 °С). В этих условиях с применением избытка углеводорода и малого времени пребывания продуктов в реакционной зоне удастся направить процесс в нужную сторону.

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

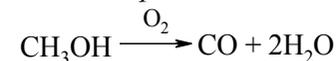


При окислении метана в присутствии платины или пал-

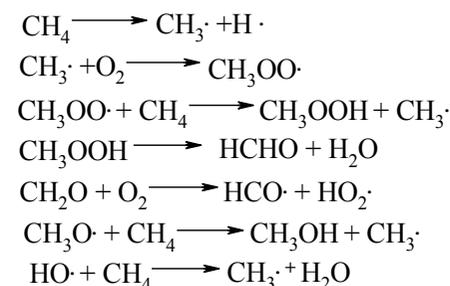
ладия получается преимущественно муравьиная кислота:



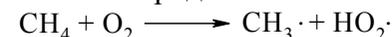
Некаталитическое окисление метана при атмосферном давлении приводит в основном к образованию оксида углерода (II) через стадию образования метанола:



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

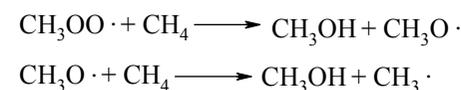


Скорость зарождения цепей по реакции формальдегида с кислородом при 425 °С на пять порядков больше, чем при реакции метана с кислородом:



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 % O₂ 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 (табл. 7.7). Концентрация кислорода составляет 4-5 %.

Таблица 7.7
Состав продуктов окисления пропана при 275 °С, %

Продукт	Объёмное соотношение пропан:воздух				
	1 : 20	1 : 15	1 : 3,6	1 : 1,25	1 : 0,15
1	2	3	4	5	6
Альдегиды	12,5	6,6	12,0	16,1	16,7
Спирты	17,3	25,7	23,0	33,1	34,5
Изопропиловый спирт	2,7	6,9	5,2	5,2	14,4
Ацетон	1,2	1,4	1,3	0,3	7,4
Кислоты	13,9	13,4	15,2	8,9	12,5
Всего продуктов конденсации	47,6	56,0	56,7	63,6	85,5
Диоксид углерода	31,5	25,0	22,1	10,5	6,5
Оксид углерода	20,9	19,0	21,2	25,9	8,0

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

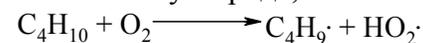
зоне 1,0-1,5 с. При увеличении времени пребывания, выход кислородсодержащих соединений снижается за счёт более интенсивного образования диоксида углерода.

Окисление бутана и бензинов

Окисление бутана в промышленных условиях осуществляют в растворе уксусной кислоты в присутствии кобальтовых или марганцевых солей (0,3 % катализатора) при 165-200 °С и 6-8 МПа при непрерывной подаче реагентов. Из 100 ч. (по массе) бутана получается около 80-100 ч. уксусной кислоты, 12,6 ч. метилацетата, 7,6 ч. этилацетата и 6,6 ч. метилэтилкетона. В меньших количествах образуются ацетон, ацетальдегид, диацетил, бутилацетат, муравьиная кислота, метиловый, этиловый, бутиловый спирты и бифункциональные соединения.

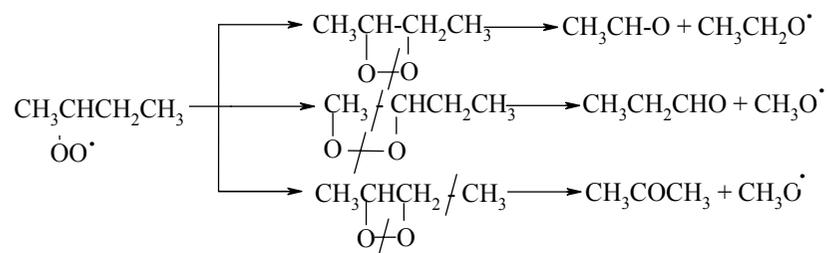
На примере окисления бутана показано, что с использованием газового инициирования (1 % NO₂) можно осуществить окисление охлажденных газов при температуре несколько ниже критической (153 °С, давление 0,3-0,6 МПа).

Механизм образования продуктов окисления бутана определяется двумя направлениями реакции продолжения цепи: взаимодействием RO₂· с бутаном и распадом RO₂· с образованием продуктов, содержащих в молекуле меньшее число атомов углерода, чем в исходной молекуле:

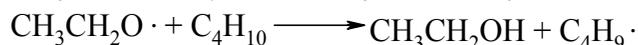


Ацетальдегид сразу же окисляется до уксусной кислоты.

Для пероксидного радикала C₄H₉OO· возможен распад с образованием ацетальдегида, ацетона, метилового и этилового спиртов. Метилацетат и этилацетат образуются в результате этерификации соответствующих спиртов уксусной кислотой:



Радикалы $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \cdot$ продолжают цепь, реагируя с исходным бутаном:



Для получения уксусной кислоты необходим бутан чистотой 98-99 %. Наличие в бутане примеси изобутана приводит к образованию ацетона и метилацетата.

Из пропана образуются ацетон и метилацетат. Введение воды в зону реакции способствует возрастанию селективности процесса по уксусной кислоте, хотя процесс и замедляется.

Разработано жидкофазное окисление бензинов. Сырьём для производства низкомолекулярных карбоновых кислот могут служить фракции прямогонных бензинов и рафинатов риформинга. Окислению подвергается широкая фракция бензина, перегоняющаяся в пределах 30-115 °С, при этом до 80 % сырья перегоняется до 75-80 °С. По сравнению с окислением бутана в этом процессе увеличивается выход уксусной и пропионовой кислот.

Выход продуктов окисления бутана и головной фракции бензина, кг на 1 м³ реактора:

	Бутан	Головная фракция бензина
Уксусная кислота	80,0	85,0
Пропионовая кислота	1,6	6,3
Муравьиная кислота	15,7	25,3
Метилэтилкетон	10,7	4,1
	197	

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:



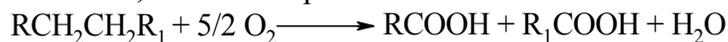
Спирты, полученные окислением фракции синтина ($\text{C}_{15}-\text{C}_{18}$, $T_{\text{кип}}=275-320$ °С), представляют собой смесь изомеров, состоящую в среднем на 87 % из вторичных и на 13 % из первичных.

В широкой фракции спиртов прямого окисления парафина содержатся спирты $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}-\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{OH}$, но основное количество (70-80 %) составляют спирты $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$. Среди них 17-25 % первичных спиртов и 75-83% вторичных.

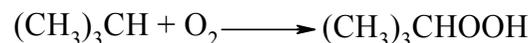
Окисление твёрдых алканов в карбоновые кислоты. Окисление алканов кислородом воздуха в присутствии катализаторов проводят при 100-130 °С. При этом наряду с карбоновыми кислотами образуются гидропероксиды, спирты, кетоны, сложные эфиры и другие полифункциональные продукты превращения (гидрокси-, кето-,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

Получение жирных кислот из высокомолекулярных

нормальных алканов осуществляют при 105-120 °С 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 (табл. 7.8).

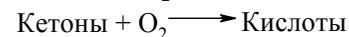
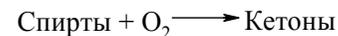
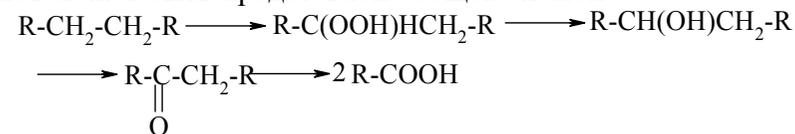
Таблица 7.8

Влияние катализаторов на состав продуктов окисления декана

Катализатор	Степень превращения, моль/л	Селективность. %		
		спирты	кетоны	кислоты
Mn(C ₁₇ H ₃₆ COO) ₂ +K ₂ C ₁₇ H ₃₅ COO	0,16	19	38	44
Co(C ₇ H ₃₅ COO) ₂ +Mn(C ₁₇ H ₃₆ COO) ₂	1,77	11	50	38
Co(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂	2,52	12	55	33
Cr(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂	2,04	10	64	26
Fe(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₃	0,75	13	67	20

Последовательность автоокисления нормальных алка-

нов может быть представлена общей схемой:



Катализаторы: Co, Cr >> Mn, Fe
Mn>Co>Cr

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. Ниже дана относительная скорость окисления нормальных алканов:

Пропан	0,1	Гексан	7,5
Бутан	0,5	Гептан	200,0
Пентан	1,0	Декан	1380,0

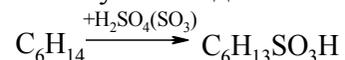
Для получения высших жирных кислот оптимальным сырьём служат нормальные алканы с т. пл. 28-66 °С и молекулярной массой 250-420, что соответствует 18-30 углеродным атомам в молекуле.

Синтетические жирные кислоты (C₁₀-C₂₀) 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 ROSO₃Na. 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



7.6.3. Сульфирование и сульфохлорирование алканов

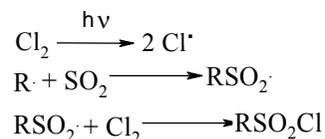
Алкановые углеводороды реагируют только с концентрированной серной кислотой, содержащей более 20 % SO₃, образуя сульфокислоты. Так, н-гексан образует гексансульфоновую кислоту с выходом 40 %:



Сульфокислоты можно получить также совместным действием оксида серы (IV) 70 % и кислорода (30 %) под влиянием УФ-облучения. Сульфокислоты не способны к дальнейшим химическим превращениям, поскольку их нельзя нагреть до высокой температуры без разложения. Соли щелочных металлов сульфокислот термически более устойчивы и могут нагреваться без разложения при 200-300 °С. Для получения таких солей используется реакция сульфохлорирования – одновременное действие сернистого ангидрида и хлора на алкановые углеводороды в условиях ультрафиолетового облучения или в присутствии веществ, образующих свободные радикалы:



В промышленности эту реакцию используют при сульфохлорировании когазина (синтетического бензина). Процесс представляет собой типичную радикально-цепную реакцию:



При действии щелочи сульфохлориды образуют соли сульфокислот RSO₂ONa, обладающие поверхностно-активными свойствами, которые применяются в качестве моющих средств.

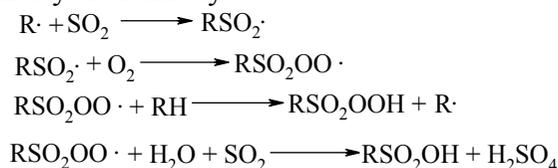


Действием аммиака на сульфохлориды получают алифатические сульфамиды:



С такими аминами, как анилин, диэтиламин сульфохлориды дают N-алкилированные сульфонамиды. Сульфохлориды реагируют также легко с фенолятами, алкоголятами, давая соответствующие алкилсульфокислые эфиры. Продукт превращения алкильного радикала (12-16 атомов С) с фенолятом натрия является хорошим пластификатором для поливинилхлорида.

Для получения алкилсульфокислот может применяться реакция сульфоокисления, которая также протекает по радикальному механизму:



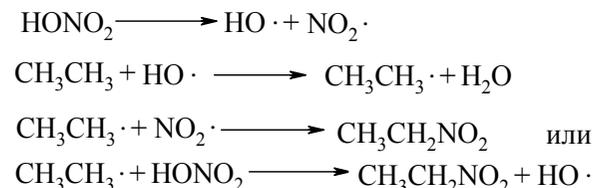
Реакционная способность атомов водорода в различных положениях при сульфохлорировании изменяется следующим образом:

втор.- > перв.- > трет.-

7.6.4. 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 (N₂O₄), которая смешивается с алканами в любых соотношениях.

Реакция протекает по цепному механизму:



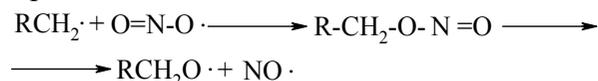
При прямом нитровании образуются смеси различных

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:



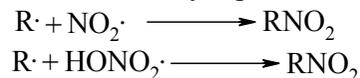
Нитрильный радикал, взаимодействуя с углеводородными радикалами, образует алкилнитрит, который распадается на радикалы по схеме:



При распаде алкоксирадикала получается продукт деструктивного окисления:



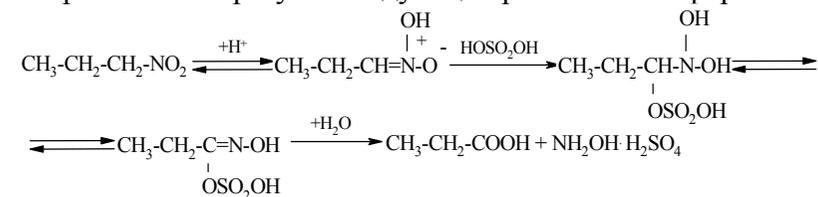
При взаимодействии радикалов $\text{R} \cdot$, $\text{NO}_2 \cdot$ и азотной кислоты образуются низкомолекулярные нитроалканы



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

Промышленное значение имеет получение гидрокси-

ламинсульфатов на основе первичного нитропропана. Реакция протекает в присутствии серной кислоты, при этом нитроалканы образуют следующие резонансные формы:



Получаемый гидроксилламинсульфат используется в производстве капролактама из циклогексаноноксима.

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.

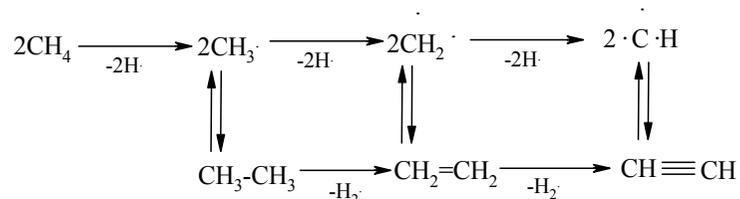
7.6.5. Термические превращения алканов

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.

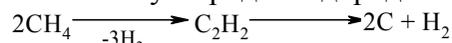
Термические реакции алканов приводят к низшим алкенам. Экспериментальные данные по составу продуктов термического распада алканов хорошо объясняются радикально-цепным механизмом реакции.

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,

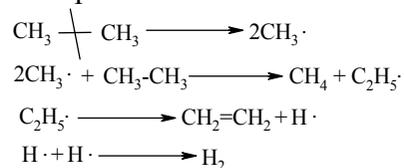
этан, углерод и водород. Превращение протекает по следующей схеме:



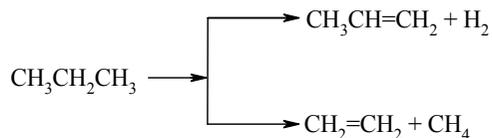
В процессе крекинга метана наряду с ацетиленом, этаном, этиленом в небольшом количестве образуются также бензол, метилацетилен и др. Процесс усложняется также разложением метана на углерод и водород:



Этан менее устойчив, чем метан: его деструкция начинается при температуре $\sim 500^\circ\text{C}$. При 800°C реакция идёт со значительной скоростью:



Пропан расщепляется уже при температуре 450°C по двум направлениям:



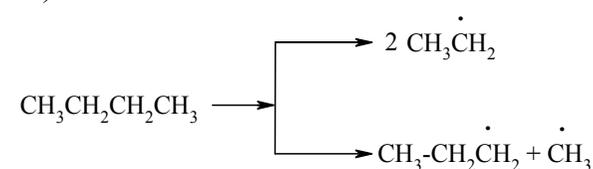
Начиная с бутана, распад алканов по связи -C-C- становится преобладающим. Относительная скорость крекинга алканов возрастает с увеличением молекулярной массы, что объясняется уменьшением энергии диссоциации C-C-связей посредине молекулы и увеличением числа C-C-связей с низкой энергией диссоциации:

Число атомов углерода в молекуле	5	6	7	8	10	12	20
Относительная скорость крекинга	1	4	9	10	32	46	120

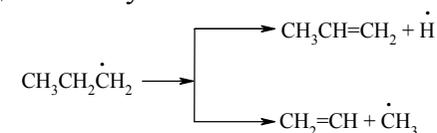
Крекинг н-бутана можно представить следующей схемой.

В начале за счёт разрыва связи -C-C- в наиболее слабом

месте образуются первичные свободные радикалы (инициирование цепи):



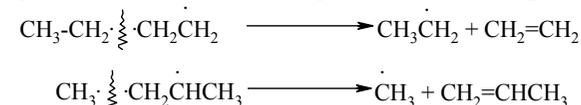
Затем процесс развивается по двум возможным направлениям. По первому направлению крупные, относительно неустойчивые радикалы (C_3 и выше) самопроизвольно распадаются с образованием более устойчивых метильных и этильных радикалов или атомов водорода и соответствующих молекул алкенов:



По второму — устойчивые в отношении распада, но чрезвычайно реакционноспособные метильные и этильные радикалы и атомы водорода вступают в реакцию с исходными молекулами, отрывая от них атом водорода:

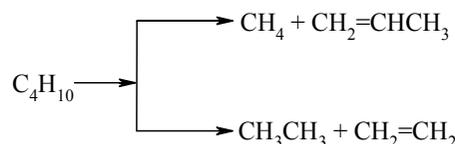


В результате образуются водород, метан, этан и бутильные радикалы. Бутильные радикалы далее распадаются:



Образующиеся при этом мелкие радикалы снова реагируют с исходными молекулами. Развивается цепной процесс. Обрыв цепи происходит путем рекомбинации и диспропорционирования радикалов.

Основная часть продуктов цепной реакции образуется на стадии развития цепи, поэтому суммарный процесс крекинга н-бутана можно описать системой из двух параллельных реакций:

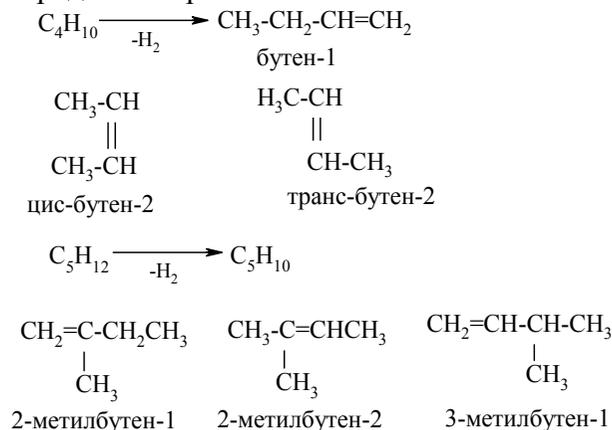


Термическое разложение алканов C_3 - C_5 с увеличением глубины процесса самотормозится вследствие накопления пропилена, который реагирует с активными радикалами, ведущими цепь, с образованием малоактивного аллильного радикала:

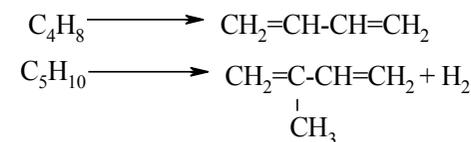


Термический распад алканов C_6 и выше с увеличением глубины процесса ускоряется вследствие образования алкенов, содержащих ослабленную $\text{C}-\text{C}$ -связь в β -положении к кратной связи, что приводит к увеличению скорости иницирования.

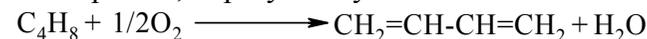
Чтобы направить термические превращения углеводородов C_4 - C_5 в сторону не крекинга, а дегидрирования, применяют катализаторы: оксид железа (III), оксид хрома (III) или фосфат кальция и никеля. При этом происходит одноили стадийное дегидрирование бутана или пентана с образованием ряда изомеров.



При дальнейшем дегидрировании смеси изомеров бутенов и изопентенов получают бутадиен и изопрен



Разработана модифицированная технология, которая позволяет повысить выход бутадиена до 89 %. Водород, выделяющийся при дегидрировании бутана или бутена, может снова присоединиться к очень реакционноспособному бутадиену, и тогда реакция будет обратимой. Чтобы избежать этого, в реактор добавляют некоторое количество кислорода. В результате значительная часть водорода реагирует с кислородом, образуя воду.



Кроме того, уменьшение количества водорода позволяет увеличить время пребывания смеси в реакторе (от 0,25 с до 0,50 с) и снизить температуру.

Основное количество бутадиена и изопрена используется в производстве синтетических каучуков

7.6.6. Пиролиз алканов

Закономерности термического разложения углеводородов в определенной мере изменяются при переходе от условий термического крекинга (470-540 °C) к условиям пиролиза (700-1000 °C). 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.

В условиях высоких температур пиролиза при очень значительной энергонасыщенности молекул возрастает концентрация радикалов. Это приводит к уменьшению

длины цепи и увеличению роли радикальноцепного разложения, при котором отдельные углеводороды разлагаются независимо друг от друга.

Повышение температуры ускоряет реакции с более высокими значениями энергии активации, вследствие чего меняется соотношение между различными реакциями радикалов. Возрастает значение более энергоемких реакций распада радикалов по сравнению с менее энергоемкими реакциями присоединения. Температура влияет также на вторичные реакции превращения алкенов. Распад алкенов, протекающий с высокими энергиями активации, значительно ускоряется с повышением температуры по сравнению с реакциями конденсации алкенов, характеризующимися более низкими значениями энергии активации. И, наконец, температура определяет соотношение между основными группами реакций пиролиза (первичными, вторичными и образованием пируглерода). Значения энергий активации этих типов реакций можно расположить в ряд:

$$E_3 > E_1 > E_2,$$

где E_1 -энергия активации первичных реакций; E_2 -энергия активации вторичных реакций; E_3 -энергия активации элементного распада.

Если целевым назначением термического процесса является получение алкенов, то реакцию необходимо проводить при высокой температуре, с тем чтобы скорость первичных реакций была выше скорости вторичных процессов. Однако поднимать температуру выше 900 °С нецелесообразно, так как при этом с заметной скоростью начинают протекать реакции распада.

Для получения низкомолекулярных алкенов процесс необходимо проводить при пониженном давлении. Однако технологические особенности процесса, требующие больших скоростей сырьевого потока для обеспечения малой продолжительности реакций, связаны с преодолением значительных гидравлических сопротивлений, для

чего создают повышенное давление на входе в реакционный змеевик. Снижения давления углеводородов добиваются разбавлением сырья инертными веществами (обычно водяным паром).

Скорость пиролиза углеводородов увеличивается в присутствии молекулярного водорода. Метильный радикал, ведущий цепной процесс пиролиза наряду с атомарным водородом, в присутствии молекулярного водорода реагирует по двум параллельным реакциям — с молекулой водорода и исходным углеводородом, например, гексаном:

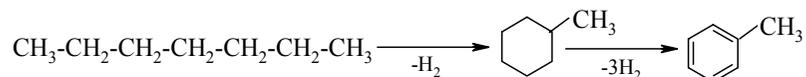


При температуре 827 °С константа скорости первой реакции на порядок выше второй (при равных концентрациях H_2 и C_6H_{14}). Скорость реакции метильного радикала с алкенами также ниже, чем скорость взаимодействия с водородом (для 1-бутена константа скорости отличается в 4 раза).

Образующийся атомарный водород реагирует с углеводородными молекулами сырья. Константа скорости этой реакции на 2-3 порядка больше, чем константа скорости взаимодействия углеводородов с метильным радикалом. В результате молекулярный водород играет роль гомогенного катализатора суммарного процесса пиролиза. Кроме того, он подавляет в значительной степени реакции образования диенов, реагируя с винильными радикалами ($\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$) и предотвращая их присоединение к этилену. Следствием этого является снижение выхода тяжёлых продуктов конденсации.

7.6.7. Дегидроциклизация алканов

Промышленный интерес представляет реакция дегидроциклизации алканов C_6 - C_7 с получением ароматических углеводородов

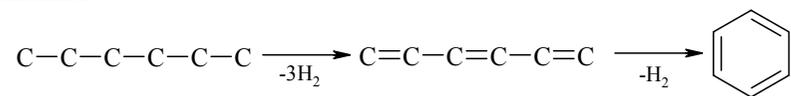


В качестве катализаторов применяются Cr_2O_3 , MoO_2 , оксиды этих элементов на оксиде алюминия, платина на активированном угле.

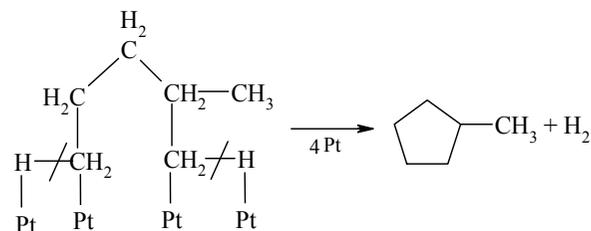
Дегидроциклизация протекает с поглощением теплоты (около 250 кДж/моль), поэтому константа равновесия реакции возрастает с повышением температуры. Давление сдвигает равновесие реакции влево, т. е. в сторону гидрирования аренов. Однако на практике для уменьшения отложений кокса на катализаторе процесс 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:

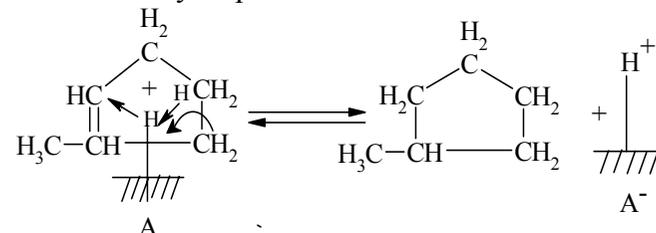


2. C_5 -циклизация на платине через циклический переходный комплекс



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

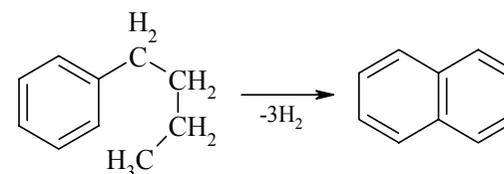
протона от атома углерода в цепи:



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

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что ароматизация идет по всем рассмотренным направлениям.

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



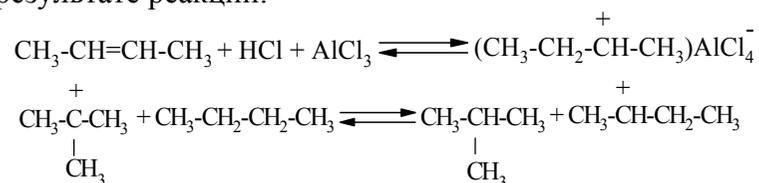
В результате дегидроциклизации алканов образуются гомологи бензола и нафталина с максимальным содержанием метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного алкана.

7.6.8. Изомеризация алканов

В нефтеперерабатывающей промышленности применяются процессы изомеризации н-бутана в изобутан, кото-

рый в дальнейшем используется для получения изооктана, и изомеризация пентана в изопентан, применяемый для получения изопрена.

Изомеризация n-парафинов идёт с небольшим выделением тепла (6-8 кДж/моль) в присутствии катализаторов – кислот Льюиса – AlCl_3 , BF_3 , 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.

7.6.9. 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_{11} - C_{18} , перегоняющихся в пределах 220-320 °С.

Подобраны эффективные штаммы микроорганизмов и условия для их быстрого воспроизводства. Некоторые дрожжевые микроорганизмы усваивают нормальные алканы C_{10} - C_{30} 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 обра-

ботке, 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.

Таблица 7.9

Характеристика массового состава протеинсодержащих кормовых добавок различного происхождения (в %)

Добавка	Вода	Протеин	Липиды	Зола	Углеводы
Дрожжи	5-8	45-55	1-6	6-10	32-40
Бактерии		62-73	10-15	6-12	10
Соевая мука		37-53	15-23	4-6	-
Рыбная мука	10	60-80	1-10	-	-
Дрожжи из нормальных алканов очищенных	4,2	63	8	6	-
Дизельного дистиллята	5,0	68	0,5	8	-

При регенерации экстрагирующей фазы побочные продукты отделяются и используются липиды микроорганизмов (табл. 7.9). В табл.7.10 сопоставляется состав аминокислот протеинов, полученных на основе нормальных алканов и из других источников.

Из данных таблицы 7.10 видно, что по составу аминокислот протеинсодержащие вещества, полученные из нормальных алканов, не уступают протеинсодержащим веществам, полученным из других традиционных источников. Обращает на себя внимание образование таких незаменимых аминокислот, как лизин и метионин, получаемых в настоящее время в промышленных условиях в качестве кормовой добавки. Жизнедеятельность микроорганизмов, включая их воспроизводство, возможно в среде строго определенного состава, при регламентируемых условиях, поддержание которых и составляет основную задачу в производстве протеина. В такой среде поддерживается

концентрация макро- и микроэлементов, включая воду, минеральные соли, нормальные алканы, аммиак и кислород воздуха. Все производственные потоки, прежде чем вводятся в закрытый ферментатор, проходят через стерилизующую аппаратуру.

Таблица 7.10

Содержание аминокислот в протеинсодержащих добавках (в г/16 г азота)

Аминокислоты	Дрожжи	Бактерии	Рыбная мука	Соевая мука	Дрожжи из нормальных алканов	
					дизельного дистиллята	очищенных
Лейцин	7,6	5,6	7,8	7,7	7,8	7,4
Изолейцин	5,5	3,6	4,6	5,4	5,3	5,1
Фенилаланин	3,9	2,9	4,0	5,1	4,8	4,3
Гирозин	-	-	2,9	2,7	4,0	3,6
Триптофан	1,6	0,9	1,2	1,5	1,3	1,4
Треонин	5,4	4,0	4,2	4,0	5,4	4,9
Валин	6,0	4,5	5,2	5,0	5,8	5,8
Аргинин	-	-	5,0	7,7	5,0	5,1
Гистидин	-	-	2,3	2,4	2,1	2,1
Лизин	6,8	6,5	7,0-8,0	6,5	7,8	7,4
Цистин	1,0	0,6	1,0	1,4	0,9	1,1
Метионин	0,8	2,0	2,6	1,4	1,6	1,8

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 заключитель-

ная 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 рН водного раствора. Оптимальный рост клеток происходит при 30 °С. Процесс же в целом экзотермичен, поэтому ферментацию ведут при охлаждении.

ГЛАВА 8

ЦИКЛОАЛКАНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ (НАФТЕНЫ)

8.1. Содержание циклоалканов в нефтях

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 бициклов над остальными нафтеновыми углеводородами. В среднем для большинства нефтей содержание моно- и бициклов составляет 50-60 % от суммы нафтенов, а доля пентациклических структур не превышает 10 %. Основное различие нафтеновых паспортов нефтей проявляется в соотношении моно- и бициклов. Есть нефти с примерно одинаковым содержанием этих углеводородов, а также с преобладанием моноциклов над бициклами. В нефтях с низким содержанием n-алканов обычно бициклы преобладают над моноциклами. 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).

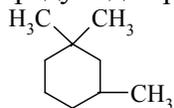
Содержание самого циклопентана в нефтях незначительно: максимум 3 %, а содержание циклогексана составляет от 1 % до 18 %. В большем количестве представлены метилциклоалканы, обладающие меньшей свободной энергией и

термодинамически более устойчивые. Так, содержание метилциклогексана во фракции н.к.–125 °С составляет 36-50 %.

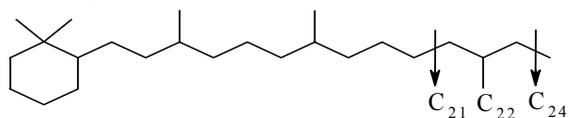
Среди ди- и тримещённых цикланов преобладают 1,3-диметил-, 1,1,3-триметилциклопентаны, 1,2-диметил-, 1-метил-3-этил-, 1,1,3-триметилциклогексаны. Это можно объяснить исходя из основного принципа конформационного анализа — минимального отталкивающего взаимодействия несвязанных атомов. В данном случае 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.

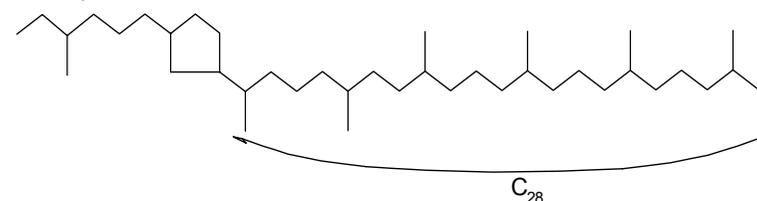
Во фракции C₉ содержится реликтовый углеводород (1,1,3-триметилциклогексан) – продукт деструкции каротиноидов.



В нефти месторождения Каражанбас идентифицированы гомологи 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексана состава C₁₀-C₂₄:



Обнаружен также нафтен с изопреноидной цепью состава C₄₀.



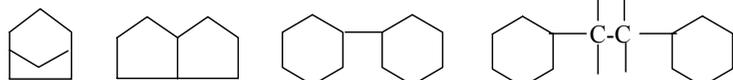
В тяжёлых фракциях нефти (400-550 °С) содержатся нафтенны сложной структуры. Они имеют бициклическое строение (табл.8.1).

Таблица 8.1
Состав бициклических циклоалканов C₈-C₉, идентифицированных в нефти месторождения Грязевая Сопка, %

Углеводород	В расчёте на нефть	В расчёте на сумму изомеров
1	2	3
C ₈ H ₁₄		
экзо-2-Метилбицикло[2.2.1] гептан	0,0001	0,4
эндо-2-Метилбицикло[2.2.1] гептан	0,00002	0,1
Бицикло[3.3.0]октан	0,017	67,9
Бицикло[3.2.1]октан	0,008	31,6
C ₉ H ₁₆		
1 -Метилбицикло[3.3.0]октан	0,032	16,4
1 -Метилбицикло[3.2.1] октан	0,027	13,8
1-Метилбицикло[2.2.2.]октан	0,015	7,6
эндо-3-Метилбицикло[3.3.0]октан	0,018	9,2
экзо-2-Метилбицикло[3.3.0]октан	0,052	26,6
экзо-3-Метилбицикло[3.2.1]октан	0,018	9,2
экзо-3-Метилбицикло[3.3.0]октан	0,007	3,6
экзо-6-Метилбицикло[3.2.1] октан	0,005	2,5

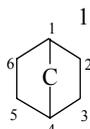
1	2	3
эндо-2-Метилбицикло[3.3.0]октан	0,006	3,1
экзо-2-Метилбицикло[3.2.1]октан	0,005	2,5
2-Метилбицикло[2.2.2]октан	0,001	0,5
эндо-6-Метилбицикло[3.2.1]октан	0,002	1,0
транс-Бицикло[4.3.0]нонан	0,007	3,5
Экзо-2-Метилбицикло [3.2.1]октан	0,001	0,5
цис-Бицикло [4.3.0]нонан	-	-

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

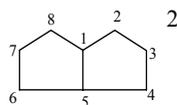


бициклогептабициклооктан бициклогексил бициклогексилэтан

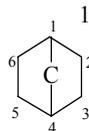
В ряде нефтей обнаружены бицикланы (1-7) и их метильные и диметильные гомологи:



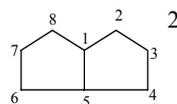
бицикло[2,2,1]гептан-норборнан



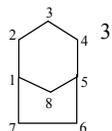
бицикло[3,3,0]октан-пенталан



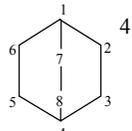
бицикло[2,2,1]гептан-норборнан



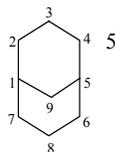
бицикло[3,3,0]октан-пенталан



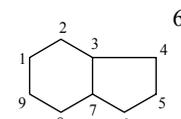
бицикло[3,2,1]октан



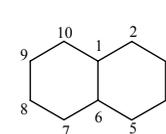
бицикло[2,2,2]октан



бицикло[3,3,1]нонан



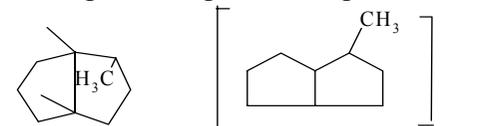
бицикло(4,3,0)нонан-гидриндан



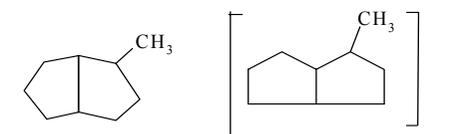
бицикло(4,4,0)декан-декалин

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

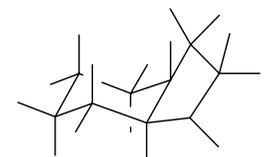
В нефтях наиболее распространены бициклические углеводороды, имеющие конденсированные кольца, затем идут углеводороды мостикового строения и сочлененные углеводороды. Из конденсированных бицикланов в нефтях встречается лишь цис-пенталан, так как молекула транс-пенталана сильно напряжена. Для 2-(8; 9) и 3-моноалкилзамещённых бицикло[3.3.0]октанов возможно существование двух пространственных изомеров: эндо- и экзо-. В эндо-изомере заместитель направлен в сторону второго кольца, в экзо-изомере — в обратном направлении



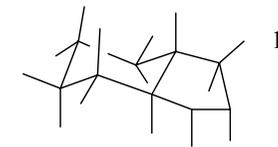
эндо-2-метилбицикло(3,3,0)октан



экзо-2-метилбицикло(3,3,0)октан



цис-



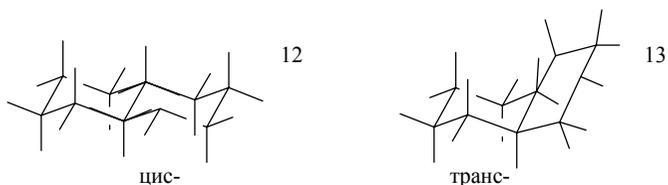
транс-

Как сам бицикло[4,3,0]нонан (6), так и его гомологи

существуют в виде двух конформаций (цис- и транс-). Оба эти изомера найдены в нефти. В транс-изомере обе связи, образующие пятичленное кольцо, имеют экваториальную ориентацию, в цис-изомере (10) одна связь аксиальна.

Особенностью состава бицикланов C_{10} является присутствие больших количеств термодинамически весьма устойчивого транс-декалина (транс-изомер — 0,27 % на нефть месторождения Грязевая Сопка, цис-изомера всего 0,02 %). Углеводороды ряда декалина составляют в нефтях примерно половину всех бицикланов C_{10} , C_{11} , C_{12} . Из метильных гомологов декалина в этой же нефти идентифицированы цис-3-метил-транс-бицикло[4.4.0]- и транс-2-метил-транс-бицикло[4.4.0]деканы (по 0,15 % на нефть). Эти же углеводороды идентифицированы и в нефти Сургутского месторождения.

Бициклические углеводороды с конденсированной системой шестичленных циклов ряда бицикло[4.4.0]декана (декалина-7) принадлежат к числу важнейших нефтяных углеводородов. Ниже приведены пространственные изомеры декалина:



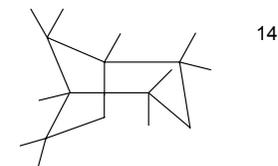
Конформации углеводородов с мостиковым типом сочленения колец — структура бицикло[2.2.1]гептана (норборнана):



Конформация бицикло[2.2.1]гептана является жесткой и единственно возможной. Шестичленное кольцо в нем имеет форму неискаженной ванны.

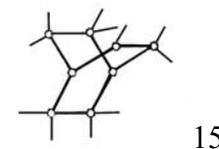
Бицикло[3.2.1]октан (14) представляет собой устойчивую бициклическую систему, состоящую из пятичленного

и шестичленного циклов:



Циклогексановое кольцо в этом соединении имеет конформацию кресла, несколько искаженную около атома углерода в мостике ($C=8$). Циклопентановое кольцо имеет форму конверта, причем, в отличие от пятичленных колец в норборнана, здесь имеет место лишь весьма небольшое отклонение в связях 1-8 и 5-8 от байеровского валентного угла. Атомы углерода 1, 5, 6 и 7 лежат в одной плоскости. Связи, образующие циклопентановое кольцо (5-6, 1-7), ориентированы аксиально, однако это не приводит к энергетически невыгодной структуре, ибо 1,3-диаксиальное взаимодействие несвязанных атомов в данном случае отсутствует.

Бицикло[2.2.2]октан (15) представляет собой симметричную систему двух сочлененных между собой в положении 1-4 циклогексановых колец. Конформация углеводорода «ванна — ванна»:

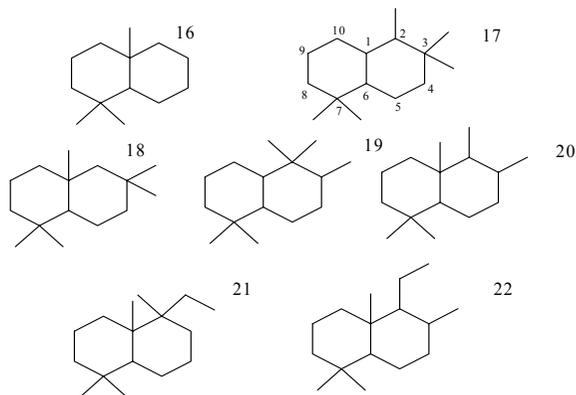


Структура свободна от «байеровского» напряжения, но имеет значительное «питчеровское» напряжение.

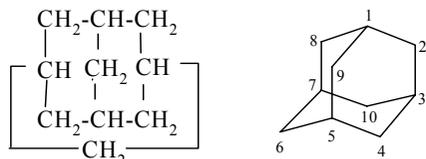
Бицикло[3.3.1]нонан (5) построен путем 1,3-сочленения циклогексановых колец. Он находится в симметричной конформации «кресло-кресло» несмотря на то, что существует сильное трансаннулярное взаимодействие аксиальных атомов водорода у $C=3$ и $C=7$.

Сесквитерпановые углеводороды C_{11} - C_{16} — полиметилзамещенные декалины — найдены в нефтях Анастасиевско-Троицкого, Сивинского, Лома-Новия и ряда других месторождений. Это углеводороды реликтового характера

(16-22). Сочленение колец везде транс-. Ориентация метильных и этильных заместителей при C=2 и C=3 всегда экваториальная:



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^{3,7}) декан-адамantan – C₁₀H₁₆.



Адамantan 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 °С, способные возгоняться уже при комнатной температуре. Плотность адамantanа необычно велика для насыщенного углеводорода и составляет 1,07 при 20 °С. Адамantan 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 адамantan обязан своим названием («адамantan» по-чешски — алмаз).

Содержание адамantanа в нефтях невелико: 0,004-0,01 %.

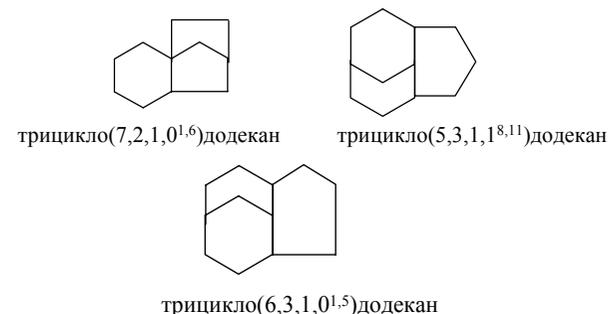
Во фракции 200-225 °С идентифицировано 24 алкилиадамantanа состава C₁₁-C₁₄, содержащих метильные и этильные заместители. Общее содержание алкилиадамantanов составляет 0,02 % от состава нефти. К настоящему времени в нефтях установлено присутствие моно-, ди-, три- и тетразамещённых алкилиадамantanов, содержащих метильные и этильные заместители в различных положениях ядра адамantanа.

Наиболее устойчивыми являются соединения, содержащие заместители у третичных атомов углерода ядра адамantanа (положение 1, 3, 5, 7).

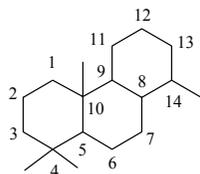
Некоторые функциональные производные адамantanа обладают биологической активностью и используются в качестве противовирусных лекарственных средств (ремантадин, мидантан), а также проявляют активность при лечении болезни Паркинсона.

Адамantan и его производные являются ценным исходным сырьём для получения полимерных композиций, термостабильных добавок к смазочным маслам и других технически важных продуктов.

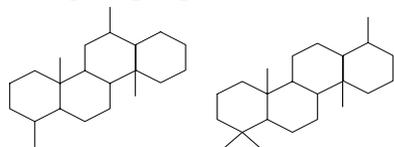
Нефтяные трицикланы C₁₁-C₁₂ являются в основном (проадамantanовыми углеводородами) предшественниками адамantanа. В нефти обнаружены:



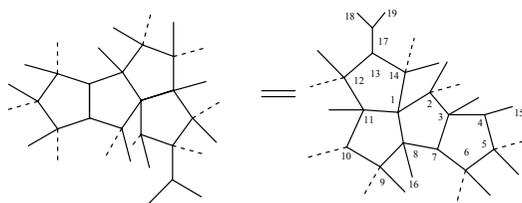
К трициклическим углеводородам нефти относятся также пергидрофенантрены (C₁₂-C₂₆), которые найдены в значительных количествах во фракциях 300-420 °С.



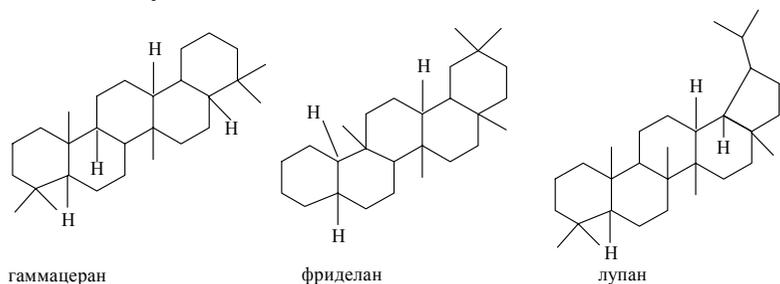
В нефтях были определены насыщенные углеводороды со структурой пергидрохризена.



В нефтях и конденсатах во фракции 300-550 °С обнаружена группа насыщенных тетрациклических углеводородов $C_{19}H_{32}$, по строению являющихся дитерпеноидами.



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:



гаммацеран

фриделан

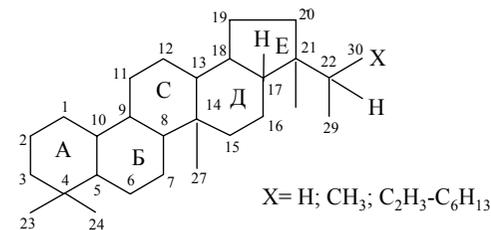
лупан

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.

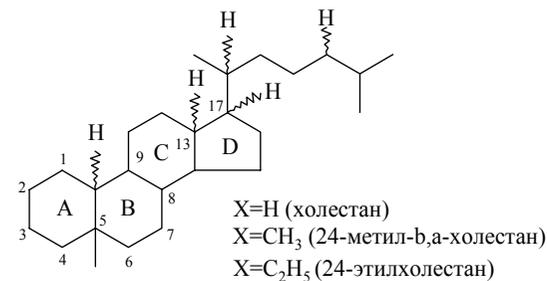
Стераны и гопаны — важнейшие реликтовые углеводороды нефтей. В отличие от природных биологических соединений, стераны нефтей стереохимически и структурно преобразованы. Стераны в условиях диа- и катагенеза в земной коре претерпевают сложное постепенное изменение конфигурации нескольких хиральных центров,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

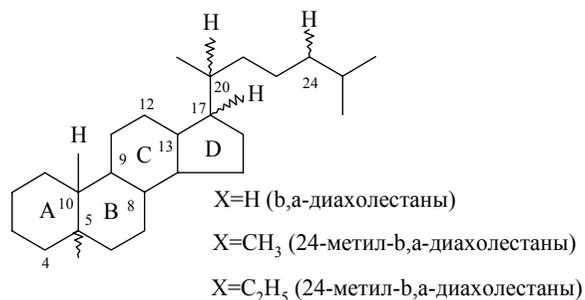
Исследование полициклических насыщенных углеводородов C_{27} и выше, имеющих углеродный скелет стероидов и тритерпеноидов, несет важную информацию благодаря связи этих продуктов с биологическими предшественниками (хемофосилии). Тетрациклоалканы состава C_{27} - C_{30} принадлежат к стеранам, а пентациклоалканы, содержащие от 27 до 35 атомов углерода, — к тритерпанам ряда гопана.

Структурные формулы нефтяных тритерпанов, стеранов, перегруппированных стеранов:



биологический гопан: 17bH, 21bH
 нефтяной гопан: 17aH, 21bH
 моретан: 17bH, 21aH





Согласно номенклатуре сплошной линией обозначены связи С-Н, расположенные над плоскостью молекулы, а расположенные ниже — штриховой, волнистыми линиями — связи С-Н тех хиральных центров, где реально возможна эпимеризация.

Происхождение стеранов (гидрированных стеринов) связывают со стероидами. Стероиды различаются характером заместителей (они могут содержать гидроксильную, кетонную и другие группы) и строением тетрациклического ядра. Гидрированные стеринны могли образоваться из стероидов в результате ряда химических превращений, среди которых существенную роль должно было играть восстановление. Именно биологическое происхождение этих стеринов позволило рассматривать их как биологические «метки», а результаты исследования стеринов связать с общими вопросами происхождения нефти.

Стеринны и тритерпены построены из конденсированных алициклических колец, поэтому для них возможна стереоизомерия, зависящая от цис- или транс- расположения колец относительно друг друга.

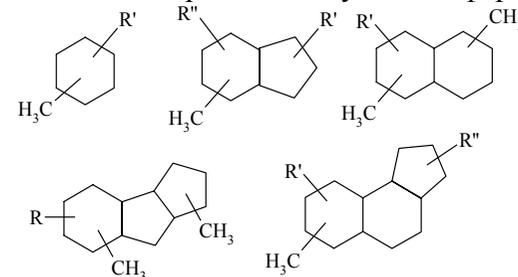
Стеринны, как и стероиды, оптически активны, так как атомы углерода в местах соединений колец расположены асимметрично. Последнее должно было бы приводить к большому числу стереоизомеров. Так, например, у прегна-на (стерин C₂₁) могло бы существовать 128 стереоизомеров. При введении в ядро заместителей и появлении двух дополнительных центров асимметрии число возможных

стереоизомеров достигало бы 512. В действительности среди природных стероидов найдены четыре пространственные формы скелета, отвечающие энергетически наиболее выгодной конфигурации. Это относится и к стеринам. По-видимому, оптическая активность нефти в значительной мере обусловлена присутствием в ней углеводородов типа стеринов и тритерпенов.

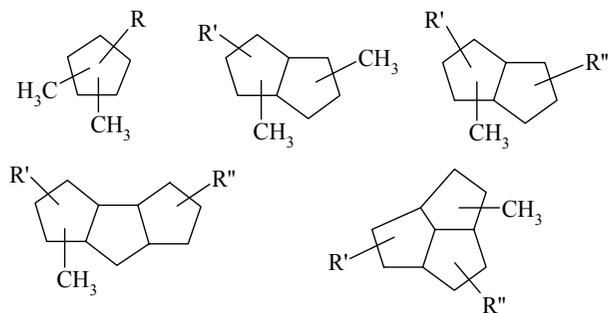
В высших фракциях нефти могут присутствовать моноциклические полиметиленовые углеводороды с 28 атомами углерода в цепи (в нескольких цепях). При близких молекулярных массах и одинаковой температуре перегонки тяжёлые нефти характеризуются содержанием циклоалканов с большим числом циклов, чем легкие. Исследованиями Ф. Д. Россини в нефти Понка-Сити найдены сложные циклоалканы с боковыми алкановыми цепями. Преобладали углеводороды с двумя и тремя циклами (15,7 и 11,2 % в расчёте на массу масляного сырья). В экстрактах найдены различные гибридные углеводороды с числом циклов 2-5, из которых часть принадлежала к циклоалканам и часть к сложному ароматическому ряду с различным числом радикалов.

Высшие фракции нефти содержат в основном би- и трициклические углеводороды, замещённые одной или несколькими короткими цепями (табл.8.1).

Строение циклоалканов первой группы (с шестичленными кольцами) может быть отражено следующими формулами:

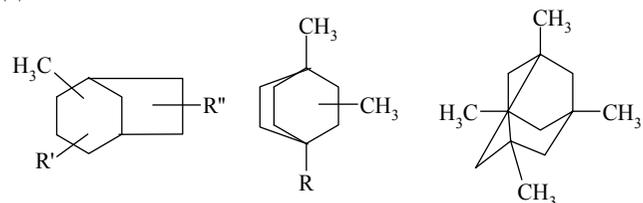


Соединения первых трех типов преобладают. Для пятичленных циклоалканов (вторая группа), приведённых ниже, характерно наличие конденсированных колец:



Здесь также наблюдается преобладание структур первых трёх типов.

Мостиковые высокомолекулярные циклоалканы являются производными бицикло[3.2.1]октана, бицикло[2.2.2]октана, адамантана:



8.2. 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.

Основные физические свойства циклоалканов приведены в таблице 8.2.

Таблица 8.2

Физические свойства циклоалканов

Циклоалкан	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$\rho_{20}, \text{кг/м}^3$	n_D^{20}
1	2	3	4	5
Циклопентан	-94,4	49,3	745,4	1,4064
Метилциклопентан	-142,7	71,9	748,8	1,4099

1	2	3	4	5
Этилциклопентан	-137,9	103,4	765,7	1,4197
1,1-Диметилциклопентан	-76,4	87,5	752,3	1,4126
цис-1,2-Диметилциклопентан	-52,5	99,2	772,3	1,4276
транс-1,2-Диметилциклопентан	-120,0	91,9	751,9	1,4120
1,3-Диметилциклопентан	-136,7	90,7	745,6	1,4076
Пропилциклопентан	-120,3	130,8	775,6	1,4265
Изопропилциклопентан	-112,7	126,8	776,6	1,4265
цис-1,2-Метилэтилциклопентан	-	128,2	785,0	-
транс-1,2-Метилэтилциклопентан	-	121,4	769,1	-
1,3-Метилэтилциклопентан	-	120,7	766,9	1,4210
Бутилциклопентан	-108,2	156,8	784,3	1,4315
Изоамилциклопентан	-	169,0	784,0	1,432
Циклогексан	-6,5	80,8	778,1	1,4264
Метилциклогексан	-126,3	100,8	769,2	1,4230
Этилциклогексан	-114,4	132,0	777,2	1,4324
1,1-Диметилциклогексан	-34,1	120,5	784,0	1,4293
цис-2,2-Диметилциклогексан	-50,1	128,0	796,5	1,4333
транс-1,2-Диметилциклогексан	-89,4	125,0	776,0	1,4303
цис-1,3-Диметилциклогексан	-86,0	121,0	783,5	1,4260
транс-1,3-Диметилциклогексан	-79,4	119,0	762,0	1,4254
цис-1,4-Диметилциклогексан	-85	121,7	767,1	1,4230
транс-1,4-Диметилциклогексан	-33,5	119,6	765,5	1,4205
Пропилциклогексан	-94,5	154,7	793,2	1,4371
Изопропилциклогексан	-89,8	154,5	799,2	1,4410
1,2-Метилэтилциклогексан	-	153,6	805,0	1,4400
1,3-Метилэтилциклогексан	-	155,5	791,0	1,4344
1,4-Метилэтилциклогексан	-78,6	151	789,0	1,4343
Бутилциклогексан	-	179	799,7	1,4412
Амилциклогексан	-	204	804,0	1,4428
Циклопептан	-12	117	810,0	-
Циклооктан	14,2	146	839,0	-
Циклононан	-	170	-	-

1	2	3	4	5
Циклодекан	9,6	201	-	-
Циклододекан	61	-	-	-
Циклотетрадекан	53	-	-	-
Циклопентадекан	37	-	-	-
Циклогексадекан	57	-	-	-
Циклогептадекан	63	-	-	-
Циклогексакозан	43	-	847,0	-
Циклотриаконтан	56	-	854,0	-
Циклотеттраконтан	66	-	856,0	-

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.8.3).

При сгорании циклогексана в расчёте на одну метиленовую группу выделяется 659,03 кДж/моль тепла, что почти совпадает с теплотой сгорания группы 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.

Таблица 8.3
Теплоты сгорания циклоалканов в расчёте на одну CH_2 -группу (ккал)

Соединение	Число атомов углерода	ΔH	Избыток энергии по сравнению с циклогексаном (в расчёте на одну CH_2 -группу)	Соединение	Число атомов углерода	ΔH	Избыток энергии по сравнению с циклогексаном (в расчёте на одну CH_2 -группу)
Циклопропан	3	166,6	9,2	Циклононан	9	158,7	1,3
Циклобутан	4	163,9	6,5	Циклодекан	10	158,5	1,1
Циклопентан	5	158,7	1,3	Циклопентадекан	15	157,1	-0,3
Циклогексан	6	157,4	0				
Циклогептан	7	158,3	0,9	Циклогептадекан	17	157,0	-0,4
Циклооктан	8	158,6	1,2				

Напряжённость молекулы циклопропана объясняется главным образом ненормальными углами между $-C-C-$ связями – взаимным отталкиванием электронных облаков этих связей. В результате этого максимумы перекрывания электронных облаков не находятся на прямых, соединяющих центры атомов углерода, а располагаются на некотором расстоянии – вне треугольника молекулы. Такое расположение связей оказывается энергетически более выгодным. Такие связи носят название «банановых» и, по существу занимают промежуточное положение между обычными σ - и π -связями.

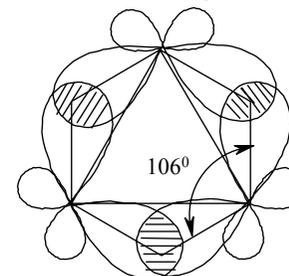


Рис. 8.1. Молекула циклопропана и его «банановые связи»

Теория, по которой молекула циклопропана должна быть напряжённой, так как углы между связями С-С-С в них не соответствует нормальному тетраэдрическому углу $109^{\circ}28'$, была сформулирована Байером в 1885 году и носит название «байеровской».

В циклобутане один из атомов углерода отклоняется от плоскости трёх других атомов углерода и молекула существует в виде гибких конформаций, которые осциллируют между одной крайней конформацией и её обращённой формой:

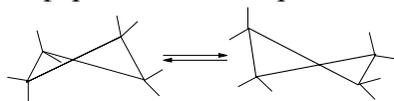


Рис. 8.2. Гибкие конформации циклобутана

В средних конформациях проявляется торсионное напряжение, связанное с отталкиванием электронных облаков водородных атомов, связанных с соседними атомами углерода. Это напряжение называется «питцеровским» по имени автора.

Циклопентан. Плоское циклическое расположение пяти атомов углерода будет характеризоваться внутренними углами связей 108° (1,88 рад), лишь незначительно отклоняющимися от тетраэдрического угла [угловое напряжение $0^{\circ}44'$ (0,013 рад)].

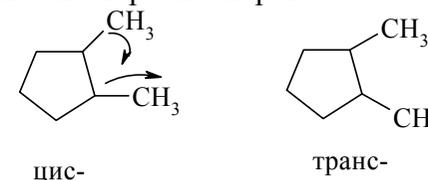


Рис. 8.3. Конформации циклопентана: а - конверт; б - полукресло.

В этом случае перекрытие орбиталей может быть почти максимальным для плоского цикла алкана. Однако ожидаемое плоскостное строение не реализуется: циклопентан имеет структуру деформированного кольца. Искажение кольца в действительности приводит к более устойчивой молекуле, поскольку оно уменьшает заслоненные

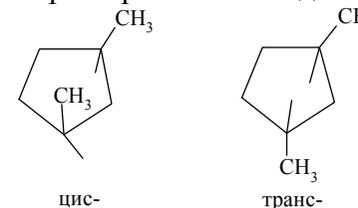
отталкивания, имеющиеся между соседними и диагональными орбиталями связей С-Н с одной и той же стороны плоского кольца. Увеличение стабильности оценивается приблизительно 5 ккал/моль ($20,9 \cdot 10^3$ Дж/моль). Как и для случая циклобутана, атомы углерода кольца осциллируют, так что молекула может принять две более устойчивые конформации, так называемые «конверт» и «полукресло» (рис.8.3). В конформации конверта четыре атома углерода копланарны, в то время как в конформации полукресла лишь три атома находятся в одной плоскости, а из двух других один расположен выше, а другой — ниже этой плоскости.

Согласно основному положению конформационного анализа — принципу минимального отталкивающего взаимодействия несвязанных атомов — энергия взаимодействия атомов боковых заместителей (в углеводородах это атомы Н в замещающих радикалах) является основным фактором, определяющим относительную термодинамическую устойчивость стереоизомеров:

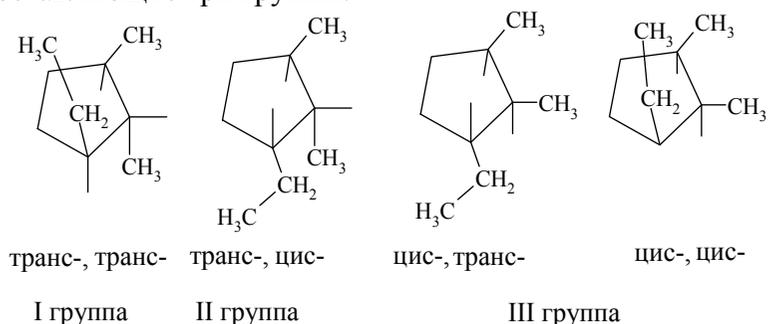


В цис-изомере 1,2-диметилциклопентана наблюдается перекрытие ван-дер-ваальсовских радиусов алкильных заместителей, а в транс-изомере — нет.

1,3-Дизамещённые циклопентаны также существуют в виде двух пространственных изомеров: цис- и транс-. В обоих изомерах отсутствуют взаимодействия несвязанных между собой атомов, поэтому термодинамическая устойчивость этих изомеров практически одинакова:



В общем случае при разных или несимметрично расположенных заместителях 1,2,3-триалкилзамещенные циклопентаны могут иметь четыре пространственных изомера, составляющие три группы:



Принадлежность того или иного изомера к определенной группе обусловлена взаимным положением вицинальных заместителей. Изомеры, выкипающие раньше и, следовательно, принадлежащие к первой группе, должны иметь, в соответствии с правилом Ауверса-Скита, транс-положение вицинальных заместителей.

1,2,3,4-Тетраалкилциклопентаны существуют в виде восьми пространственных изомеров. В случае одинаковых заместителей их число равно шести. Все изомеры можно разбить на четыре группы, в которых изомеры каждой последующей группы отличаются от изомеров предыдущих групп на одну пару цис-вицинально расположенных заместителей. Наиболее устойчивыми являются стереоизомеры, не имеющие цис-вицинальных взаимодействий. Далее по устойчивости располагаются изомеры с одним таким взаимодействием, затем — с двумя и, наконец, с тремя.

Циклогексан. Плоское расположение углеродных атомов в циклогексане должно было дать для внутренних углов величину 120° (2,09 рад), как в бензоле. Отрицательное угловое напряжение составило бы $5^\circ 16'$ (0,091 рад). Это не очень большая величина, но в любом случае молекула может принять любое из двух изогнутых расположений, в которых углы будут точно равны $109,5^\circ$ (1,907 рад), и которые будут значительно устойчивее плоских форм.

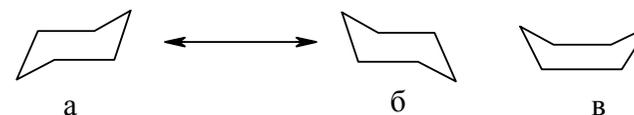


Рис 8.4. Конформации циклогексана: а, б - кресло; в - ванна.

Конформация кресла наиболее важна и достаточно подвижна, чтобы подвергаться инверсии; (б), хотя а и б — идентичные структуры.

Такие конфигурации атомов являются в действительности конформациями, и их обозначают как кресло и ванна (рис. 8.4)

Помимо этих конформаций, существует ещё твист-конформация или искажённая ванна, которая возникает при легком закручивании формы ванны — достаточно подвижной, чтобы позволить такое закручивание (рис. 8.5.).



Рис. 8.5 Твист-конформация циклогексана.

Для того чтобы ответить на вопрос, какая из этих трёх конформации является наиболее, а какая — наименее устойчивой, необходимо рассмотреть расположение 12 атомов водорода вокруг кольца, имея в виду, что в крайних конформациях (кресла и ванны) все связи вокруг углеродных атомов должны быть тетраэдрическими. Отсюда следует, что в конформации кресла имеется шесть связей С-Н, лежащих близко к плоскости кольца, и шесть связей, удалённых от плоскости.

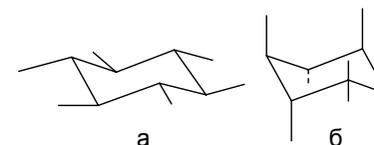


Рис. 8.6 Экваториальные (а) и аксиальные (б) связи в конформации кресла для циклогексана.

Первые называются экваториальными, а вторые — аксиальными связями (рис.8.6) В конформации ванны име-

ются четыре экваториальные связи С-Н и четыре аксиальные. Из четырёх оставшихся связей две направлены наружу от кольца («бушпритные» связи), а две — внутрь кольца в направлении друг к другу («флагштоковые») (рис. 8.7).

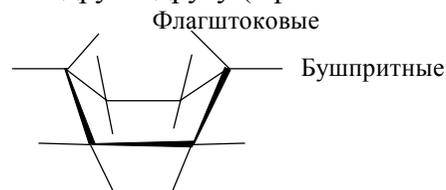


Рис. 8.7. Расположение связей в конформации ванны для циклогексана.

При сравнении конформации кресла и ванны обнаруживается важное различие, состоящее в том, что в форме ванны имеется заслонение атомов водорода, а также отталкивание двух «флагштоковых» атомов водорода, в то время как в конформации кресла заслонения нет и все атомы водорода кольца находятся в скошенной конфигурации. В соответствии с этим из названных двух конформации более устойчивой является форма кресла, примерно на 7 ккал/моль ($29,3 \cdot 10^3$ Дж/моль).

Конформация искаженной ванны (твист-форма) на 5 ккал/моль ($20,93 \cdot 10^3$ Дж/моль) менее устойчива, чем форма кресла. Большая устойчивость твист-конформации по сравнению с формой ванны обусловлена уменьшением отталкивания между «флагштоковыми» атомами водорода, обеспечиваемого закручиванием ванны. Конечный результат рассмотрения относительной устойчивости этих трех форм заключается в следующем: в образце циклогексана при обычной температуре концентрация конформации кресла гораздо выше, чем твист-конформации, а концентрация последней выше концентрации конформации ванны, вклад которой довольно мал.

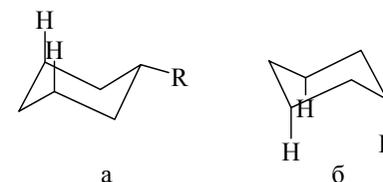


Рис. 8.8. Аксиальный заместитель в конформации а в значительной степени взаимодействует с водородом или другой группой в положении 3; в случае экваториального заместителя в конформации б это взаимодействие отсутствует.

Превращение одной конформации кресла циклогексана в другую ничего не меняет, так как обе они идентичны. Но уже в случае монозамещенных циклогексанов, не говоря уже о более сложных производных, такое превращение вызывает стереоизомерный переход, поскольку аксиальные связи одной конформации кресла становятся экваториальными связями в другой и, наоборот, экваториальные связи одной — аксиальными связями другой. Если заместитель достаточно объёмист, то такое изменение может сопровождаться заметным выделением или поглощением энергии в зависимости от того, переходит группа из аксиальной ориентации в экваториальную или, наоборот, из экваториальной в аксиальную. Конформация алкилциклогексана, в которой алкильная группа присоединена в экваториальном положении, энергетически предпочтительнее конформации с аксиальным расположением. В первой отсутствуют сильные 1,3-взаимодействия с атомами водорода, имеющиеся в последней (рис. 8.8). На деле различие в стабильности двух конформации зависит, конечно, от природы заместителя. Это различие будет определять только соотношение конформации, имеющиеся при данной температуре, поскольку энергетический барьер для взаимопревращения конформаций слишком низок для того, чтобы можно было выделить стереоизомеры.

Для ди- и полизамещенных циклогексанов возникает и реализуется возможность геометрической изомерии, если только группы не расположены при одних и тех же атомах

углерода. Для того чтобы выразить различие между цис- и транс-изомерами, например, для случая 1,2-диметилциклогексана, можно ограничиться плоской шестиугольной формулой (рис. 8.9).

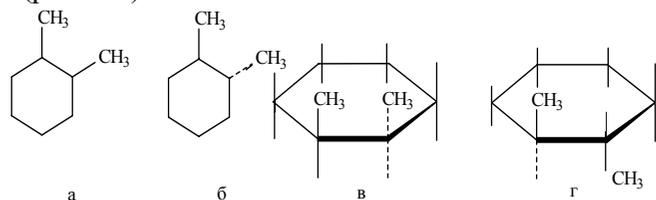


Рис. 8.9. Неконформационное изображение геометрических изомеров 1,2-диметилциклогексана.
а и в — цис-изомеры; б и г — транс-изомеры.

Но если необходимо выяснить другие стереоизомерные особенности, связи с заместителями должны быть изображены в соответствии с их аксиальной или экваториальной ориентацией в конформации кресла. Здесь следует обратить внимание на следующее: во-первых, на энергетические и структурные факторы, определяющие действительную предпочтительную конформацию, и, во-вторых, на возможность того, что два изображения, которые могут показаться различными, на деле являются идентичными (рис 8.10).

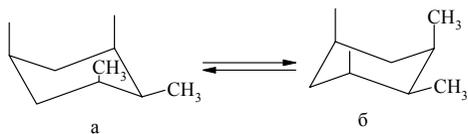
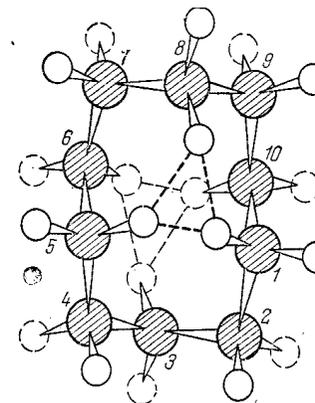


Рис. 8.10. цис-1,2-Диметилциклогексан.

В средних циклах (7-12 атомов С) нет «байеровского» и «питцеровского» напряжений. Но они тоже обладают повышенной энергией. Причиной этого является «внутримолекулярная теснота», которая приводит к тому, что несвязанные атомы располагаются на расстояниях, меньших сумм их вадер-ваальсовых радиусов. Некоторые атомы водорода, расположенные по разные стороны кольца, оказываются слишком сближенными и взаимно отталкиваются,

вследствие чего возникает трансаннулярное взаимодействие через кольцо. Особенно велик этот эффект в 9-11-членных циклах. Напряжение, возникающее при этом, называется «прелоговским».



Одна из важных отличительных особенностей средних циклов – возможность таких конформаций, в которых часть связей углеродных атомов направлена внутрь кольца. Такие связи называются интранулярными; связи, расположенные снаружи кольца – экстранулярными. Циклодекан в своей наиболее выгодной конформации имеет 6 интранулярных и 14 экстранулярных атомов водорода. Именно интранулярные атомы водорода и создают «внутримолекулярную тесноту» и ответственны за повышение энергии молекулы.

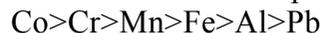
Циклы с числом звеньев более 12 обладают большей конформационной подвижностью. Вследствие почти свободного вращения вокруг связей С-С здесь не могут существовать цис-транс-изомеры. Большие циклы существуют в основном в виде вытянутых прямоугольников, составленных из зигзагообразных конформаций. Отсутствие высших циклов в составе нефти связано с малой вероятностью замыкания сильноудалённых концов алкановой молекулы.

8.3. Применение циклоалканов в нефтехимическом синтезе

8.3.1. Окисление циклоалканов

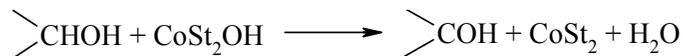
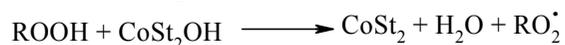
Реакция окисления циклоалканов, в частности циклогексана, находит большое практическое применение в нефтехимическом синтезе. На её основе в промышленном масштабе получают полиамидные синтетические волокна – Найдон-6 и Найдон-66.

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



В промышленности применяют в основном стеараты, стеараты кобальта и марганца (CoSt_2 , MnSt_2). Катализатор в этом процессе выполняет три функции: инициирование цепей, их обрыв и регулирование состава продуктов.

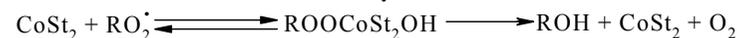
Иницирующая функция соли металла переменной валентности обусловлена образованием свободных радикалов в основном в результате взаимодействия катализатора с гидропероксидом, спиртом или кетоном:



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.

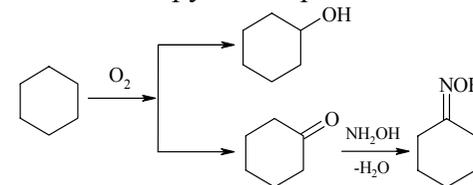
Параллельное образование данных продуктов объясняется взаимодействием катализатора с пероксидными радикалами: образованием молекулярных продуктов:



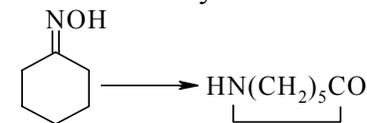
St — кислотный остаток стеариновой кислоты.

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_2). 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 гидроксиламином:



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

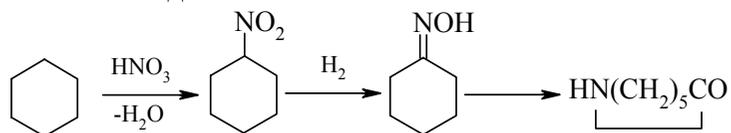


Промышленное значение имеет также процесс получения капролактама нитрованием циклогексана.

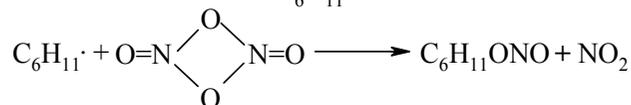
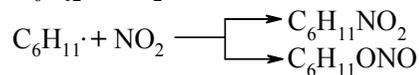
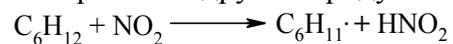
Нитрование циклогексана проводят в жидкой фазе при повышенном давлении, температуре 200 °С и времени контакта 7-8 секунд. При парофазном нитровании

температура —380-400 °С, время контакта 1-2 секунды.

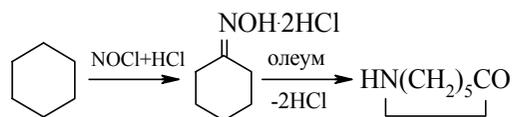
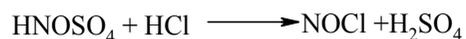
Выход мононитроциклогексана 60 %, дикарбоновых кислот — 20 %. Нитроциклогексан восстанавливают в циклогексаноним в среде жидкого аммиака в присутствии медного катализатора при 80-130 °С, давлении 17-20 МПа с выходом оксима 85-90 %.



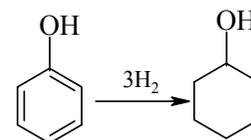
Возможно окисление циклогексана диоксидом азота, протекающее при температуре 70 °С в течение 6 ч с образованием 80 % адипиновой кислоты 10 % нитроциклогексана и примесей других продуктов:



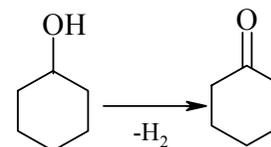
Фотохимическое нитрование циклогексана проводится с помощью нитрозилхлорида, получаемого из нитрозилсерной кислоты по реакциям:



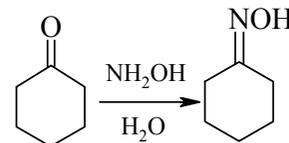
Около половины капролактама в промышленности получают гидрированием фенола:



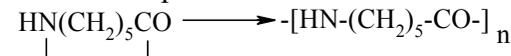
Процесс гидрирования осуществляется в присутствии никелевого катализатора при давлении 15-20 атм при температуре 135-150 °С. Выход циклогексанола 95 %. Полученный циклогексанол подвергается дегидрированию при 400-500 °С на цинк-железном катализаторе.



Конверсия циклогексанола 70-80 %. Полученную смесь циклогексанола и циклогексанона разделяют дистилляцией, и циклогексанон оксимируют сернохлоридом гидроксиламина при 20 °С. Реакция протекает без катализатора, выход циклогексаноноксида — 90-93 %.



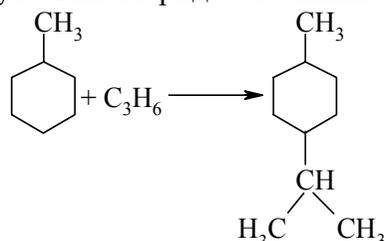
Капролактан — кристаллическое вещество, температура его плавления 69-71 °С, кипит при 258 °С. При нагревании капролактама в присутствии активатора (H₂O) или катализатора (HCl) цикл раскрывается и образуется полиамидный полимер — найлон-6.



При окислении циклогексана в газовой фазе кислородом воздуха при 120-140 °С на первой стадии образуется смесь циклогексанола и циклогексанона, затем циклогексанол азотной кислотой окисляют в адипиновую кислоту и ряд других кислот:

катализаторов взаимодействует с алкенами.

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

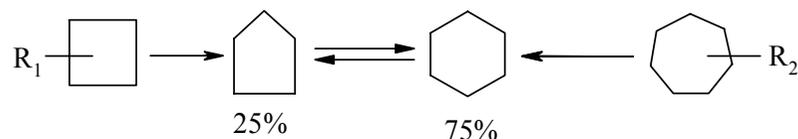


Образующиеся при этом алкилциклоалканы являются высокоплотными и высококалорийными соединениями и представляют интерес в качестве компонентов реактивных топлив.

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.

8.3.3. 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:

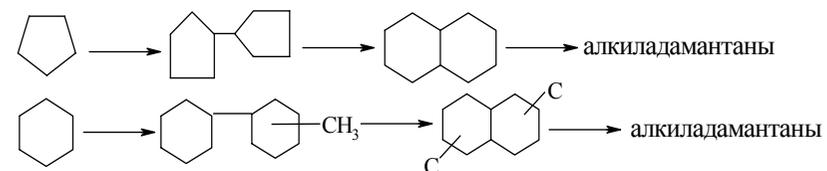


Циклы, содержащие менее пяти углеродных атомов стремятся к расширению за счёт включения в цикл α-углеродных атомов боковой цепи, а содержащие более шести углеродных атомов превращаются в шестичленные циклы. Между пяти- и шестичленными циклами устанавливается равновесие, при этом содержание циклопентанов состав-

ляет ~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 метилциклогептан 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 (табл. 8.4).

Процесс протекает селективно с высоким выходом фракции C₇-C₉. Изомеризация этилциклопентана осуществляется при 60 °С в течение 7 ч на катализаторе со степенью превращения 93-96 %.

Таблица.8.4

Состав продуктов при изомеризации циклопентанов

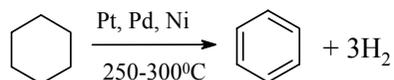
Фракционный состав, °С	Газоконденсат *			Бензиновая фракция		
	цикло-C ₅ в исходной фракции	цикло-C ₆ в изомеризате	степень превращения, %	цикло-C ₅ в исходной фракции	цикло-C ₆ в изомеризате	степень превращения, %
95-122	16,6	15,7	94	81,0	78,6	97
122-150	19,0	15,7	83	73	59,9	82
150-200	20,0	16,1	80	70	47,6	68
95-122	53,4	52,8	97	-	-	-

* Освобожден от циклогексанов

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.

8.3.4. Термокаталитические превращения циклоалканов

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

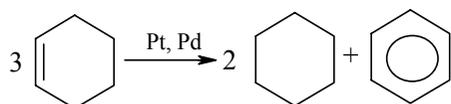


Аналогично при дегидрировании метилциклогексана образуется толуол, из этилциклогексана – этилбензол, диметилциклогексана – ксилолы.

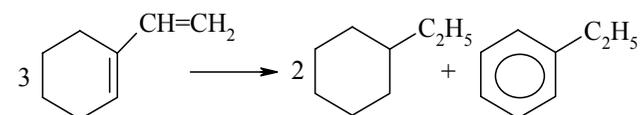
Метилциклопентан изомеризуется вначале в циклогексан. Ароматизация алкилциклопентанов и алкилциклогексанов облегчается с возрастанием их молекулярной массы.

В зависимости от условий и катализатора происходят следующие реакции.

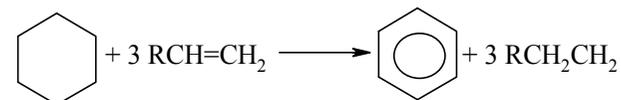
1. Перераспределение водорода между молекулами одного и того же вещества:



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:

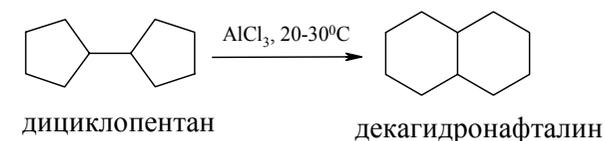
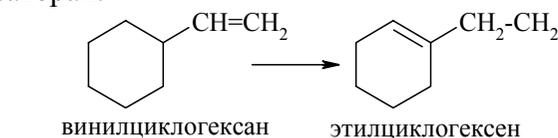


2. Перераспределение водорода между молекулами различных веществ. В этих реакциях молекулы одних веществ являются донорами водорода, а молекулы других — акцепторами. Донором является циклоалкан, а акцепторами — алкены:



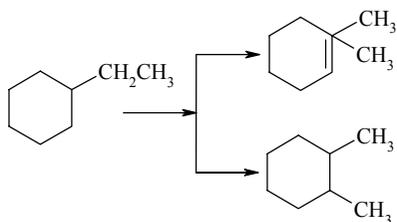
Реакция ускоряется платиной, палладием, никелем, медью — типичными катализаторами гидрирования по углерод-углеродным связям. Эти же реакции протекают при каталитическом крекинге на алюмосиликатах.

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

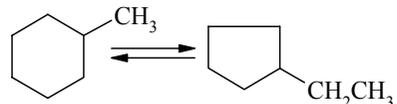


При термокатализе идут реакции изомеризации нафтеновых углеводородов с образованием наиболее устойчивых изомеров.

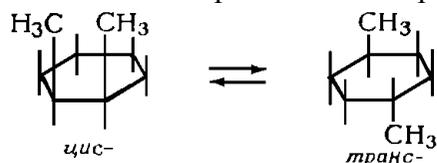
Существует три вида изомеризации циклоалканов: структурная скелетная без изменения числа атомов углерода в цикле,



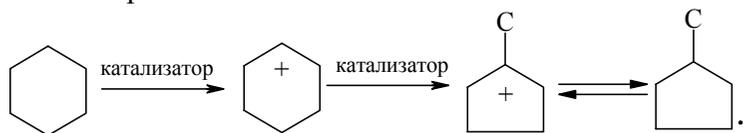
структурная скелетная с изменением цикла,



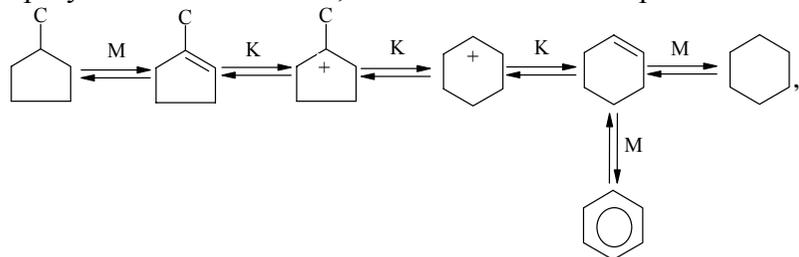
пространственная геометрическая или транс-цис-



В присутствии кислотных катализаторов при 0-140 °С процесс изомеризации циклоалканов сопровождается образованием карбокатионов:



На бифункциональных катализаторах при 240-420 °С на гидрирующе-дегидрирующих металлических центрах образуются циклоалкены, а на кислотных — карбокатионы:



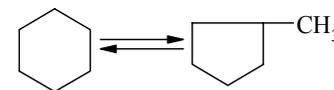
здесь М — металлические центры; К — кислотные центры.

Изомеризация семичленных и десятичных циклов приводит к образованию соответствующих устойчивых де-

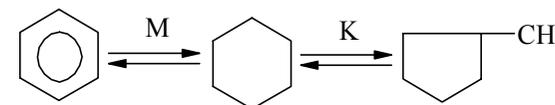
калинов.

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

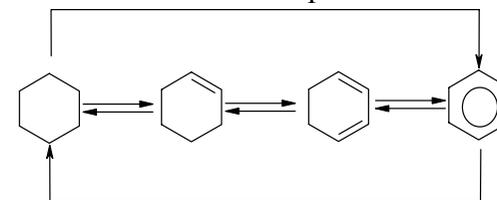
Шестичленные циклоалканы изомеризуются в пятичленные по карбокатионному механизму:



Хотя равновесие изомеризации, как и при каталитическом крекинге, почти нацело смещено вправо, реакция обратима, так как шестичленные циклоалканы в условиях риформинга дегидрируются в арены, причём равновесие сильно сдвинуто в сторону аренов:

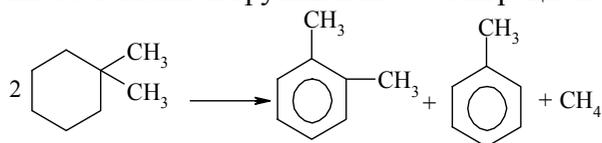


Избирательность превращения циклогексана в метилциклопентан и бензол в конечном итоге определяется соотношением скоростей реакций и зависит от активности компонентов катализатора. Изомеризация протекает на кислотных центрах по карбокатионному механизму, поэтому при высокой кислотности катализатора будет увеличиваться выход метилциклопентана. Дегидрирование происходит на металлическом компоненте катализатора и с увеличением активности металла будет возрастать скорость образования бензола. Адсорбция шестичленного циклоалкана на металле может сопровождаться либо одновременной диссоциацией шести связей С-Н, либо последовательным быстрым отщеплением атомов водорода:



Реакция эндотермична, поэтому с повышением темпе-

ратуры равновесный выход аренов увеличивается. Скорость дегидрирования гомологов циклогексана выше, чем циклогексана. Гем-замещённые циклогексаны ароматизируются с отщеплением метильной группы или с ее миграцией:

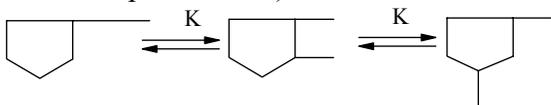


Бигциклические шестичленные циклоалканы дегидрируются так же легко, как моноциклические, образуя производные нафталина.

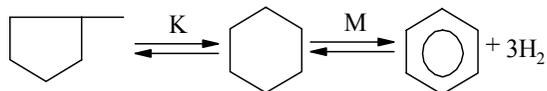
В условиях риформинга скорость дегидрирования шестичленных циклоалканов в арены значительно выше скорости других реакций (изомеризации в пятичленные и гидрокрекинга). Поэтому селективность превращения циклоалканов в арены составляет практически 100%.

Пятичленные замещённые циклоалканы в условиях риформинга вступают в следующие реакции:

1. Изомеризация по положению заместителей (через промежуточные карбокатионы):



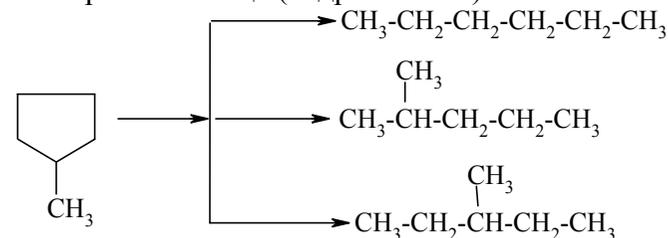
2. Дегидроизомеризация



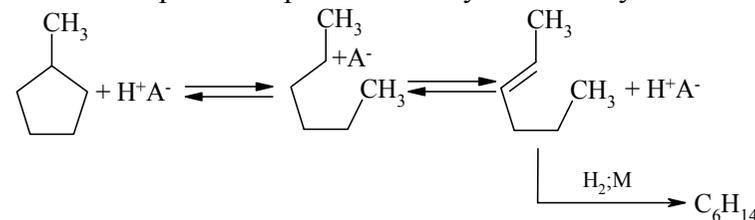
Первая реакция протекает на кислотных центрах катализатора, вторая — на металлических. Выход бензола возрастает с повышением температуры и снижением давления. При температуре 500 °С снижение давления с 3,6 до 1,5 МПа приводит к увеличению выхода бензола с 45 до 90 % (масс). Дегидрирование циклопентана в циклопентен и циклопентадиен практически не идёт, так как скорость этой реакции значительно ниже скорости дегидроизомеризации. Циклопентадиен прочно адсорбируется на металле и отрав-

ляет катализатор.

3. Раскрытие кольца (гидрогенолиз)



Относительная скорость гидрогенолиза различных С-С-связей зависит от строения исходного углеводорода, свойств катализатора и условий реакции. На свежем алюмоплатиновом катализаторе гидрогенолиз идет на платине и соотношение продуктов по реакциям (1), (2) и (3) равно 2,4:2,1:1. В условиях процесса происходит частичная дезактивация платины и гидрогенолиз далее протекает на кислотных центрах по карбокатионному механизму:

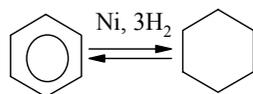


Главным продуктом реакции становится н-гексан. Скорость реакции дегидроизомеризации метилциклопентанов выше, чем изомеризации и гидрогенолиза, поэтому выход бензола при риформинге метилциклопентана достигает 60-70 %.

8.3.5 Методы получения циклоалканов

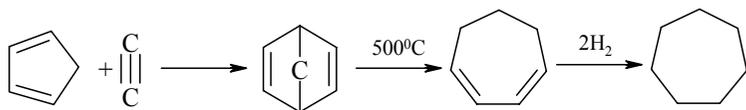
Циклоалканы нашли широкое применение в промышленности, однако процесс выделения индивидуальных соединений этой группы из нефти сложный и дорогой, поэтому их получают синтетическими методами.

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

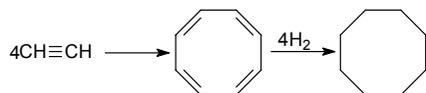


При синтезе мономеров для производства полиамидных волокон используют циклоалканы с числом углеродных атомов больше шести (циклогептан, циклооктан, циклододекан).

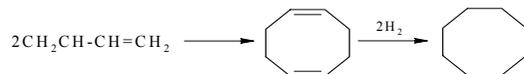
Циклогептан можно синтезировать из циклопентадиена и ацетилена пиролизом первичного аддукта и последующим гидрированием циклогептадиена:



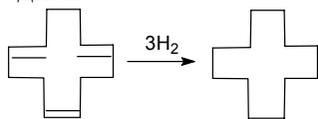
Циклооктан можно получить циклополимеризацией ацетилена по Реппе:



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



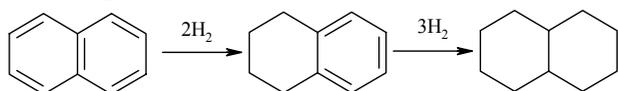
Циклододекан получается при гидрировании циклического тримера бутадиена:



1,5,9-циклододекатриен

Гидрирование циклоалкенов на никелевом катализаторе (носитель Al_2O_3) протекает при $100\text{ }^\circ\text{C}$ с количественным выходом.

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



ГЛАВА 9

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ

9.1. Содержание аренов в нефтях

Арены относятся к основным компонентам нефти, но их содержание в нефтях меньше, чем алканов и нафтенов – от 15 до 50 %. Среднее содержание аренов в малопарафинистых нефтях составляет 37,4 %, среднепарафинистых 30,6 %, высокопарафинистых 20,8 %.

Арены представлены в нефтях бензолом и его гомологами, а также производными би- и полициклических углеводородов.

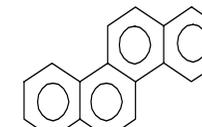
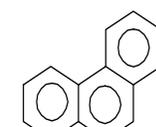
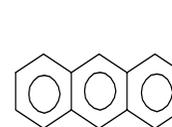
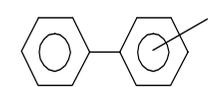
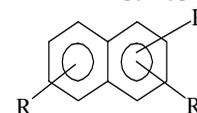
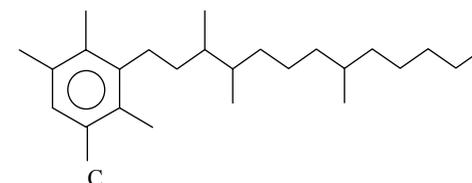
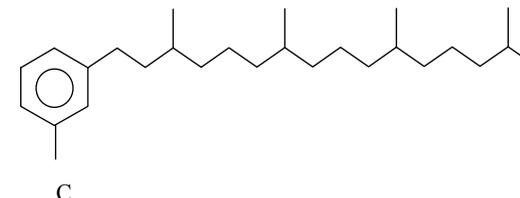
В нефтях содержатся и гибридные углеводороды, содержащие не только ароматические циклы и алкильные радикалы, но и насыщенные циклы.

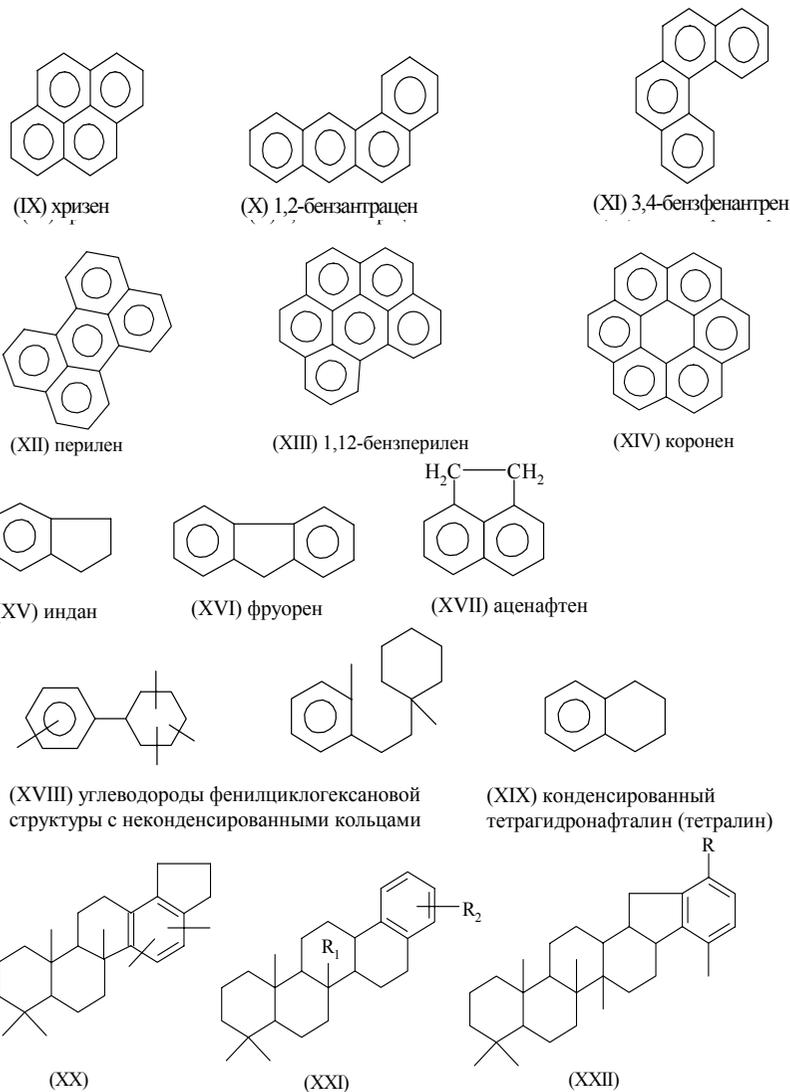
В бензиновых фракциях присутствуют бензол, толуол и все теоретически возможные изомеры аренов C_8 и C_9 . Содержание бензольных углеводородов в бензиновых фракциях различных нефтей возрастает с увеличением числа заместителей, связанных с кольцом, и снижается с увеличением длины алкильного радикала. Преобладающими ароматами в бензиновых фракциях являются толуол, м-ксилол и псевдокумол (1,2,4-триметилбензол).

Гомологи бензола состава C_{10} содержат в основном тетраметил- и диметилэтильные производные.

Углеводороды бензольного ряда содержатся в большем количестве, чем би- и полициклические арены и в более высококипящих фракциях – керосиновых, газойлевых и масляных. Накопление аренов во фракциях нефти связано с глубокой метаморфизма нефти. Высшие арены и гибридные углеводороды, содержащиеся в молодых циклоалкановых и циклоалканареновых нефтях, постепенно разукрупняются за счёт отщепления алкильных и полиметиленовых группировок. При этом арены переходят в относительно низкокипящие фракции и выход их на нефть увеличивается.

Типичные структуры молекул аренов и гибридных углеводородов средних и высококипящих нефтяных фракций приведены ниже.





гибридные моноароматические углеводороды, имеющие три (XX), четыре (XXI), пять (XXII) ненасыщенных колец, генетически связанные с гопаном

Анализ бензольных углеводородов показал, что они представлены в основном структурами типа (I) — бензол, ди- или тризамещёнными производными, имеющими одну или две метильные группы и длинную (из 6-8 атомов углерода) слаборазветвленную алкильную цепь. В средних

фракциях найдены также производные бензола с алкильными заместителями изопреноидной структуры типа (II). Насыщенная изопреноидная цепь может быть как регулярного строения (II), так и нерегулярного типа (III). Эти углеводороды имеют непосредственную генетическую связь с природным β -каротином.

К гибридным углеводородам с одним бензольным кольцом относятся индан (XV), найденный в небольшом количестве в бензиновых фракциях, и его гомологи. Из керосиновой фракции выделены тетралин (XIX) и его метилпроизводные.

В небольших концентрациях в нефтях найдены углеводороды фенилциклогексановой структуры с неконденсированными кольцами — типа (XVIII).

В более высококипящих нефтяных фракциях найдены гибридные моноароматические углеводороды, имеющие три (XX), четыре (XXI) или пять насыщенных колец (XXII), генетически связанные с углеводородами ряда гопана. Идентифицированы также моноарены C_{27} - C_{29} стероидной структуры (XX). Все эти углеводороды, как и производные бензола с изопреноидными алкильными заместителями, относятся к реликтовым соединениям, подтверждающим органическое происхождение нефти. Хотя концентрация аренов в организмах мала, они могли легко образоваться в природе в результате ароматизации на природных катализаторах с незначительным изменением углеродного скелета исходных биологических веществ.

В керосиновых фракциях содержится нафталин (IV) и его гомологи. Концентрация метилпроизводных выше, чем незамещенного нафталина, как и толуола по сравнению с бензолом. Найдены в нефтях и бифенил с гомологами, однако их содержание значительно уступает концентрации углеводородов нафталинового ряда.

К гибридным углеводородам, присутствующим в газойлевых фракциях, относятся аценафтен (XVII), флуорен (XVI) и их гомологи. В этих же фракциях содержатся и арены с тремя конденсированными кольцами — антрацен (VI), фенантрен (VII) и

их алкилпроизводные. Гомологи фенантрена присутствуют в нефтях в значительно большем количестве, чем производные антрацена, что согласуется с относительным распределением подобных структур в растительных и животных тканях.

В высококипящих нефтяных фракциях обнаружены арены с четырьмя конденсированными кольцами — пирен (VIII), хризен (IX), 1,2-бензантрацен (X), 3,4-бензфенантрен (XI). Гибридные углеводороды могут содержать 1-3 ароматических и несколько насыщенных колец. Имеются сообщения об идентификации алкилпроизводных аренов с 5-7 конденсированными ароматическими циклами: перилена (XI), 1,12-бензперилена (XII), коронена (XIII). С увеличением числа конденсированных колец содержание аренов в нефтях уменьшается.

9.2. Физические свойства аренов

Арены имеют значительно более высокую плотность и показатель преломления, чем алканы и циклоалканы.

Физические свойства некоторых аренов, содержащихся в нефтях в наибольших количествах, приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1

Физические свойства аренов

Углеводород	ρ^{20} , кг/м ³	$t_{\text{кип.}}$ при 0,1МПа, °С	$t_{\text{кр.}}$ °С	n_D^{20}
1	2	3	4	5
Бензол	879,0	80,1	5,52	1,5011
Толуол	866,9	110,6	-95,0	1,4969
о-Ксилол	880,2	144,4	-25,2	1,5054
м-Ксилол	864,2	139,1	-47,9	1,4972
п-Ксилол	861,0	138,4	13,3	1,4958
Этилбензол	867,0	136,2	-95,0	1,4959
Гемимеллитол (1,2,3-триметилбензол)	894,4	176,1	-25,4	1,5139

1	2	3	4	5
Псевдокумол (1,2,4-триметилбензол)	875,8	169,4	-43,8	1,5048
Мезитилен (1,3,5-триметилбензол)	865,2	164,7	-44,7	1,4994
Кумол (изопропилбензол)	861,8	152,4	-96,0	1,4914
Пропилбензол	862,0	159,2	-99,5	1,4920
Пренитол (1,2,3,4-тетраметилбензол)	905,2	205,0	-6,2	1,5203
Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол)	-	196,8	79,2	-
Изодуrol (1,2,3,5-тетраметилбензол)	890,4	198,2	-23,7	1,5130
Бифенил	-	255,6	69,0	-
Нафталин	-	218,0	80,3	-
Фенантрен	-	340,1	99,2	-
Антрацен	-	342,3	216,0	-

Силовые поля молекул аренов, характеризующиеся обычно отношением теплот испарения или свободных энергий взаимодействия к объёму или площади поверхности молекул, значительно выше, чем у насыщенных углеводородов. Поэтому арены лучше адсорбируются полярными адсорбентами и избирательно растворяются в большинстве полярных растворителей. Исключение составляют лишь полифторсодержащие алифатические и ациклические соединения, лучше растворяющие насыщенные углеводороды, чем ароматические. Эта группа растворителей, в отличие от других полярных соединений, характеризуется меньшими силовыми полями молекул по сравнению не только с аренами, но и с насыщенными углеводородами. Взаимная же растворимость соединений, как правило, тем выше, чем меньше различаются силовые поля их молекул.

Температура кристаллизации (плавления) тем выше, чем более симметричны молекулы и, чем компактнее они могут упаковаться в кристаллической решетке. Так, наибо-

лее симметричный из изомеров ксилола — п-ксилол — имеет наибольшую температуру кристаллизации, а дуrol значительно более высокую температуру плавления, чем другие асимметричные тетраметилбензолы.

Вязкость и плотность алкилбензолов возрастает с увеличением числа метильных групп, а индекс вязкости снижается. Плотность полиметилпроизводных бензола также выше, чем алкилбензолов с тем же числом углеродных атомов, что объясняется их повышенным межмолекулярным взаимодействием.

Арены обладают высокой детонационной стойкостью — высокими октановыми числами. Увеличение молекулярной массы аренов незначительно влияет на их детонационную стойкость. Наличие метильных групп в мета- и пара-положениях приводит к повышению октановых чисел, а в орто-положении — к их снижению.

Арены характеризуются наихудшей воспламеняемостью, низкими значениями цетановых чисел. Так, цетановое число 1-метилнафталина равно нулю. Поэтому топлива с высоким содержанием аренов в быстроходных дизелях не применяют.

Вследствие способности аренов к специфическим взаимодействиям их молекулы ассоциированы друг с другом в результате образования водородных связей или с гетероатомными соединениями нефти вследствие образования π -комплексов. Полициклические арены способны к образованию иглоподобных или пластинчатых структурных элементов. Образующиеся надмолекулярные структуры отличаются от изотропной массы большими упорядоченностью, плотностью, меньшей растворимостью в растворителях.

9.3. Источники получения аренов

Арены являются крупнотоннажным сырьём в нефтехимическом синтезе. Динамика мирового производства бензола, толуола, ксилолов постоянно возрастает.

В настоящее время арены выделяют из пиролизной смолы, которая наряду с низкомолекулярными алкенами

получается при пиролизе нефтяных фракций. Старым источником получения аренов является каменноугольная смола, которая получается при коксовании каменного угля.

Главным источником получения аренов является в настоящее время процесс каталитического риформинга. Это один из важнейших вторичных процессов нефтепереработки, главная задача которого производство высокооктанового моторного топлива.

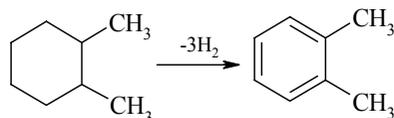
Процесс каталитического риформинга, сырьём для которого служат бензиновые и лигроиновые фракции прямой гонки (причём лучше, если они получены из нафтеновых нефтей), проводится при повышенном давлении водорода (это увеличивает длительность работы катализатора) при температурах выше 400 °С в присутствии бифункциональных катализаторов, обладающих как дегидрирующими, так и изомеризующими свойствами. Наиболее широкое распространение получил катализатор, состоящий из алюмосиликата или окиси алюминия, обработанных фтористоводородной кислотой и содержащий от 0,01 до 0,1 % платины. Процесс в этом случае часто называют процессом платформинга и проводят его при температуре 450 °С, давлении водорода около 35 атм, отношении водород : углеводородное сырьё 3,3:1.

Можно проводить процесс риформинга и в присутствии оксида молибдена, отложенного на оксиде алюминия, при 520- 550 °С и 20-25 атм, это процесс гидроформинга. Опыт использования обоих катализаторов показал, что в присутствии платинового катализатора себестоимость получаемых ароматических углеводородов на 40-50 % ниже.

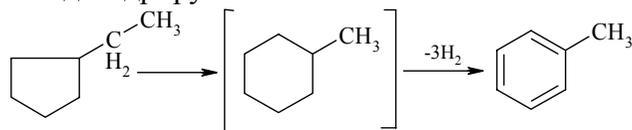
В бифункциональных катализаторах платина или оксид молибдена обладают дегидрирующими свойствами, а кислотные компоненты — алюмосиликат или обработанный кислотой оксид алюминия — изомеризующими свойствами.

В процессе каталитического риформинга углеводороды различных типов претерпевают разнообразные реакции. Важнейшая из них — дегидрогенизация циклогексана и его го-

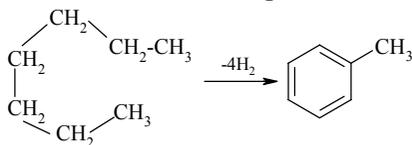
мологов с образованием ароматических углеводородов, например, превращение 1,2-диметилциклогексана в о-ксилол:



Реакция избирательной дегидрогенизации циклогексановых углеводородов, открытая в 1912 г. Н.Д. Зелинским и детально им разработанная, является основной для получения ароматических углеводородов. Гомологи циклопентана при этом изомеризуются за счёт кислотного компонента катализатора в гомологи циклогексана, которые мгновенно дегидрируются:



Некоторое количество ароматических углеводородов образуется также за счёт С₆-дегидроциклизации алканов:



Часть алканов нормального строения в этом процессе изомеризуется в алканы с разветвлённой цепью.

В результате этих процессов продукты реакции обогащаются аренами и алканами изостроения, что приводит к значительному повышению антидетонационных свойств моторного топлива.

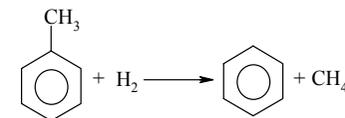
Для нужд химической промышленности ароматические углеводороды выделяют из риформатов главным образом экстракцией селективными растворителями, а также экстрактивной или азеотропной перегонкой. В качестве экстрагентов используют различные полярные вещества, например, диэтиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, нитрилы, $\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{N}$ жидкий сер-

нистый ангидрид, сульфолан, фурфурол.

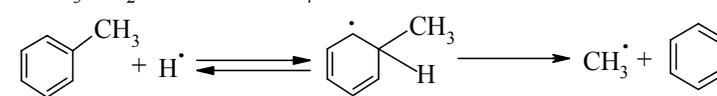
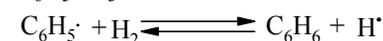
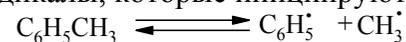
Поскольку бензола при каталитическом риформинге получается значительно меньше, чем его ближайших гомологов, а потребность в нём очень велика, целесообразно все фракции с температурой кипения 62-85 °С подвергать каталитическому риформингу. Кроме того, разработаны специальные процессы получения самого бензола.

Перспективным методом является использование реакции С₆-дегидроциклизации, открытой русскими химиками Казанским, Платэ, Молдавским и др. в 1936 г., для превращения в бензол n-гексана, которого довольно много в некоторых нефтях. В присутствии алюмохромокалиевого катализатора реакцию проводят при 450-550 °С без давления.

Другим методом является деалкилирование толуола или иных алкилбензолов. Деалкилирование проводят без катализатора под высоким давлением водорода или в присутствии различных катализаторов как окисных, так и металлических. При этом, например, из толуола образуются бензол и метан:



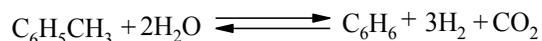
Реакция протекает по радикальному-цепному механизму. На первой стадии толуол распадается на свободные радикалы, которые инициируют дальнейшие превращения:



Термическое деалкилирование проводится при 700-790 °С в присутствии оксидов переходных металлов (Cr₂O₃, MoO₃, Ni₂O₃). В процессе деалкилирования поверхность

катализатора покрывается коксом, а также образуется ряд побочных продуктов реакции. Чтобы предотвратить это процесс проводят с использованием водяного пара. Выход бензола при этом 60-80 %, селективность 95 %.

Деалкилированию подвергаются ксилолы и другие гомологи бензола. Разработан процесс деалкилирования без применения водорода. Таким процессом является конверсия толуола в присутствии никелевого катализатора под действием водяного пара:



Выход бензола составляет 28 % (на взятый толуол), степень превращения толуола 75 %. Реакцию проводят при температуре 500-550 °С, молярное отношение толуол:водяной пар = 1:3.

Разработан более эффективный способ деалкилирования толуола на родиевом катализаторе при температуре 400-520 °С, давлении 0,5-2 МПа, молярное отношение вода:толуол=4-6:1. Катализатор предварительно восстанавливается водородом. При этом конверсия толуола 60 %, селективность 95 %.

В течение последних лет, когда спрос на бензол и ксилолы начал значительно опережать спрос на толуол, разработан технологический процесс диспропорционирования толуола, позволяющий повысить объём производства бензола и ксилолов за счёт толуола.



Процесс проводится в присутствии катализаторов, которыми являются платина, палладий, церий, неодим, нанесённые на оксид алюминия, или хром, нанесённый на алюмосиликат. Температура реакции 650-950 °С, давление 10-35.

9.4. Применение аренов в нефтехимическом синтезе

Для аренов наиболее характерны реакции электрофильного замещения: алкилирование, нитрование, сульфи-

рование, галогенирование и т.д.

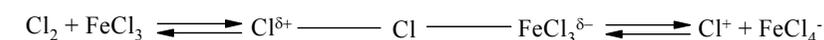
Электрофильному замещению предшествует кислотно-основная реакция, генерирующая атакующую электрофильную частицу X⁺. Так, при нитровании электрофилом является нитроний-катион, образующийся при взаимодействии азотной и серной кислот:



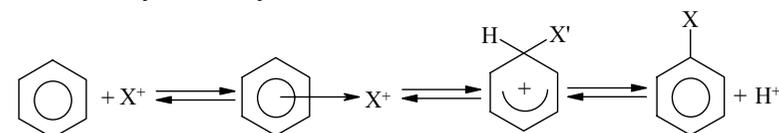
При сульфировании ионизация концентрированной серной кислоты протекает с образованием электрофильных реагентов SO₃ с электрофильным атомом серы или SO₃H⁺:



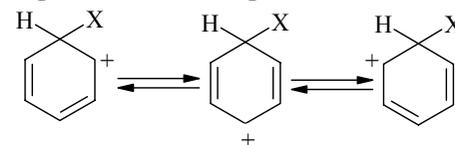
При галогенировании в присутствии сильных кислот или кислот Льюиса (FeCl₃, AlCl₃, SnCl₄) образуется положительно заряженный ион галогена:



Механизм электрофильного замещения в ароматической молекуле следующий:



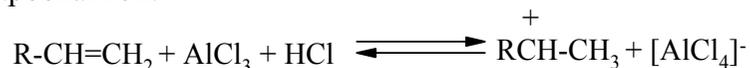
Электрофил X⁺ быстро образует π-комплекс с молекулой ароматического соединения, который может изомеризоваться в несколько более стабильный σ-комплекс. В σ-комплексе электрофил связан с молекулой ковалентной связью. В результате на ароматическом кольце возникает целый положительный заряд. При этом один из атомов углерода выключается из сопряжения и переходит из состояния гибридизации sp² в состояние sp³:



Условно структура бензольного иона может быть представлена следующим образом:



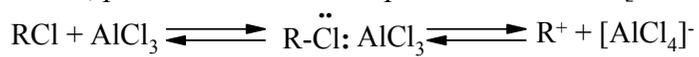
Алкилирование аренов протекает в присутствии сильных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF) и кислот Льюиса. В качестве алкилирующих реагентов используются алкены, алкилгалогениды, спирты. Наибольшее применение находят алкены, что связано с высокой реакционной способностью, а также с большими ресурсами их в продуктах нефтепереработки. При взаимодействии их с кислотами образуется карбокатион:



По активности в реакциях алкилирования алкены располагаются в следующий ряд:



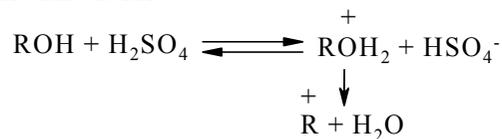
При алкилировании алкилгалогенидами применяются кислоты Льюиса, которые образуют с ними поляризованные комплексы, распадающиеся на карбокатион и анион $[\text{AlCl}_4]^-$.



Реакционная способность алкилгалогенидов увеличивается в зависимости от числа углеродных радикалов в молекуле и её разветвления:



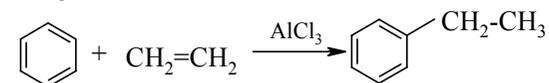
При алкилировании спиртами в основном применяются протонные кислоты:



Наиболее широкое применение из аренов в нефтехимическом синтезе находит бензол.

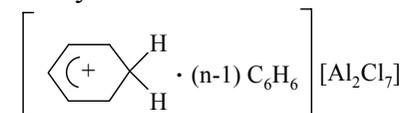
9.4.1. Синтезы на основе бензола

Алкилирование бензола этиленом. Важным направлением использования бензола является производство этилбензола, а из него стирола. Алкилирование бензола этиленом проводится при $150\text{--}200^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора AlCl_3 .

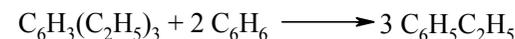


Катализатор готовят, пропуская HCl при нагревании через суспензию AlCl_3 в бензоле.

Полученный комплекс представляет собой соединение AlCl_3 и HCl с 1-6 молекулами бензола, одна из которых находится в особом структурном состоянии положительно заряженного иона (σ -комплекс), а остальные образуют сольватную оболочку:

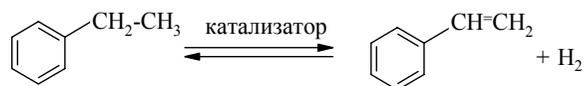


Чтобы образовалось меньше полиалкилбензолов, реакцию проводят в избытке бензола (молярное отношение этилен:бензол=0,5:1). Полиэтилбензолы в смеси с бензолом в присутствии того же катализатора, но при более высокой температуре, претерпевают реакцию диспропорционирования с образованием этилбензола:

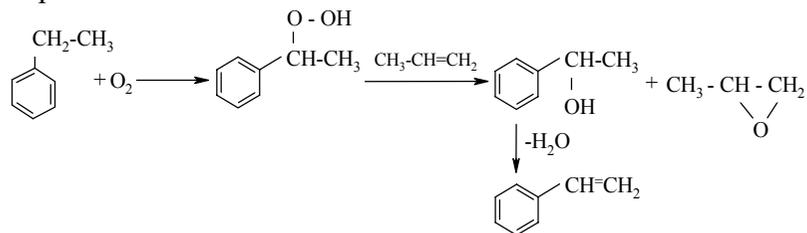


Разработан альтернативный газофазный процесс получения этилбензола, который проводят при более высокой температуре $400\text{--}425^\circ\text{C}$ и давлении $13,5$ атм в присутствии цеолитного катализатора. Этот катализатор не вызывает коррозии аппаратуры, нетоксичен и не образует отходов, требующих утилизации.

Этилбензол используется для получения стирола. Стирол получается при дегидрировании этилбензола

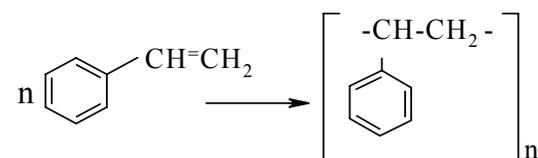


Дегидрирование осуществляется в присутствии катализатора оксида железа при температуре 700°C и с применением перегретого водяного пара, который служит источником тепла, снижает давление в реакционной среде, а также реагирует с отложениями кокса на железистом катализаторе, образуя CO_2 и обеспечивая его длительную активность. Выход стирола составляет 30 %. Существует метод получения стирола из этилбензола наряду с пропиленоксидом. При этом через жидкий этилбензол пропускают воздух при температуре 160°C и давлении 35 атм; образующийся при этом этилфенилгидропероксид, смешивают с пропиленом в присутствии металлического катализатора при температуре 120°C и давлении 17-50 атм. При этом образуются пропиленоксид и метилбензиловый спирт, дегидратацией которого получается стирол



Выход стирола в этом процессе около 90 %. Некоторое количество стирола получают из пиролизной смолы, поступающей с установки по получению олефинов крекингом тяжёлого сырья. Выделяемый экстракцией растворителями стирол имеет чистоту до 99,9 %. Так как в этом процессе стирол является сопутствующим продуктом, а процесс экстракции не требует значительных затрат, такое производство экономически более эффективно, чем получение стирола как целевого продукта.

Основной областью применения стирола является производство полимеров и синтетических каучуков.

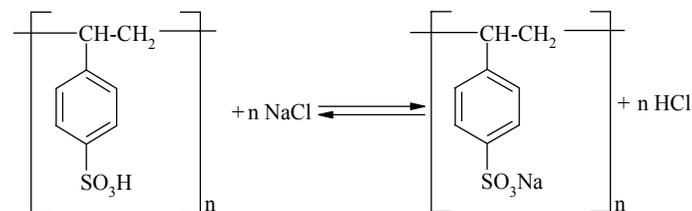


Многочисленные виды полимеров на основе стирола включают полистирол, модифицированные стиролом полиэфиры, акрилонитрилбутадиенстирол (АБС), стирол-акрилонитрил (САН) и бутадиенстирол (БС).

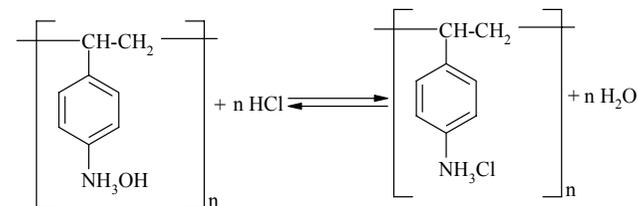
Высокомолекулярные полимеры стирола, содержащие кислотные группы (сульфогруппы, карбоксильные группы) представляют собой нерастворимые кислоты, способные обменивать водородный атом кислотной группы на ионы металлов из растворов электролитов. Образовавшиеся соли в свою очередь, могут обмениваться катионами с растворами других солей или вновь замещать катион на протон из растворов солей.

Такие смолы называются катионитами.

Этот процесс протекает следующим образом:



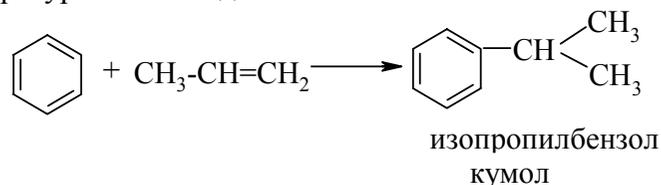
Нитрованием и последующим восстановлением сополимеров стирола с дивинилбензолом получают нерастворимые высокомолекулярные смолы, содержащие аминогруппы. Такие смолы, способные в водной среде связывать кислоты называются анионитами.



Катиониты и аниониты (иониты) находят широкое применение при обессоливании и умягчении воды, для извлечения ценных металлов из разбавленных растворов их солей, в производстве лекарственных веществ, в аналитической практике и т.п.

Важной областью применения ионитов является использование их в качестве катализаторов процессов, ускоряемых протонами или гидроксильными группами.

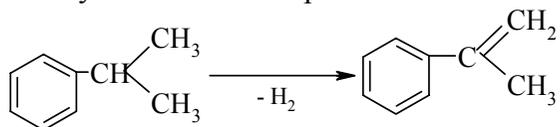
Алкилирование бензола пропиленом. В промышленном масштабе алкилируют бензол пропиленом. На производство изопропилбензола расходуется более 40 % всех имеющихся ресурсов бензола. Алкилирование бензола осуществляется в присутствии фосфорной кислоты, нанесённой на кизельгур (оксиды кремния и алюминия) при температуре 220 °С и давлении 28 атм.



Кумол, полученный таким способом, имеет чистоту около 99,9 %, выход 95 %.

Разработан технологический процесс, который позволил улучшить экономические показатели производства кумола. Это алкилирование бензола пропиленом на цеолитном катализаторе, выход кумола составляет 99,5-99,8 %.

Кумол подвергают дегидрированию, также как и этилбензол, для получения метилстирола.



α -метилстирол — мономер, который применяется для получения синтетических каучуков.

В годы второй мировой войны кумол производили в больших количествах для использования в авиационном бензине. В это время большое значение имел процесс получения

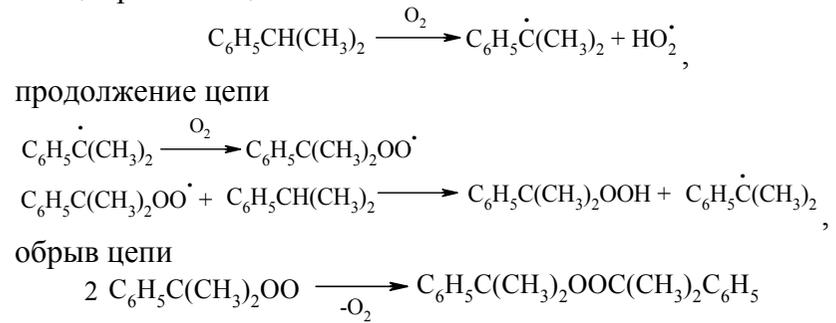
кумола алкилированием бензола пропиленом в присутствии серной кислоты, разработанный Ю.Т. Мамедалиевым. В послевоенные годы основной интерес к кумолу был связан с производством гидропероксида кумола, который применяется как инициатор в процессе полимеризации бутадиена со стиролом для производства синтетического каучука.

В настоящее время кумол в промышленности применяется в основном для производства фенола. Окисление кумола проводится по методу, разработанному П.Т. Сергеевым, Б.Д. Кружаловым и Р.Ю. Удрисом.

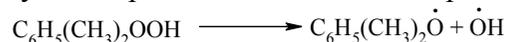
Основные стадии кумольного метода — окисление кумола в гидропероксид и кислотное разложение гидропероксида. Окисление проводят двумя способами: 1) в водно-щелочной эмульсии при 130 °С и давлении 0,5-1 МПа кислородом воздуха до конверсии 25 %; 2) в жидкой фазе при 120 °С кислородом воздуха в присутствии катализатора — меди (в виде насадки) или солей металлов переменной валентности (нафтенаты, резинаты).

Жидкофазное окисление кумола протекает в основном по наименее прочной третичной С-Н связи. Наличие бензольного кольца в α -положении к третичной связи приводит к значительному ее ослаблению (≈ 310 кДж/моль), поэтому процесс окисления протекает при низких температурах с высокой селективностью по гидропероксиду.

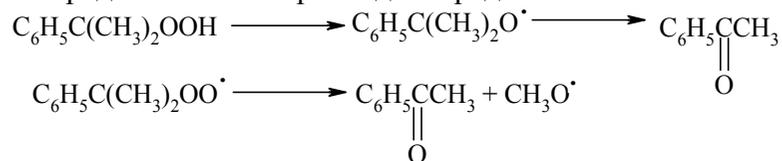
При 70-80 °С гидропероксид кумола устойчив и реакция окисления углеводорода протекает как цепная неразветвленная по следующей схеме:



При более высоких температурах реакция окисления кумола протекает как цепная вырожденно-разветвленная:

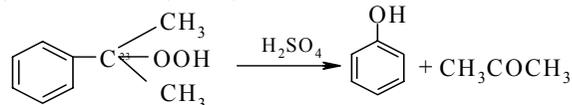


Среди продуктов окисления обнаружен ацетофенон, который образуется как при распаде гидропероксида, так и непосредственно из пероксидных радикалов:

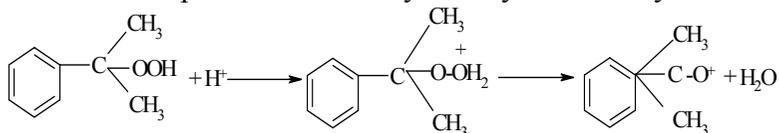


Окисление кумола в водно-щелочных эмульсиях идёт с высокими скоростями и высокой селективностью по гидропероксиду.

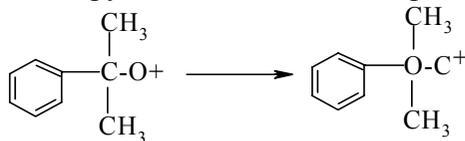
Гидропероксид кумола подвергается разложению в присутствии разбавленной серной кислоты: при температуре 70-80 °С, давлении 1,75-3,5 атм



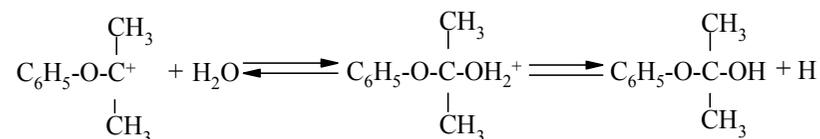
Реакция протекает по следующему механизму:



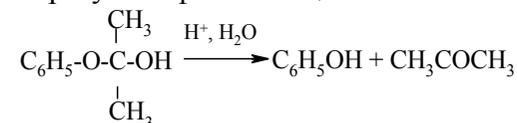
В образующемся ионе происходит перегруппировка между фенильной группой и атомом кислорода:



Не исключается образование полуацетали в присутствии воды

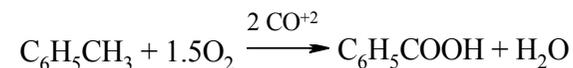


Под действием протона кислоты и воды протекает гидролиз и образуется фенол и ацетон:



В настоящее время разработаны технологические схемы получения фенола минуя стадию кумола. В качестве сырья используется толуол, который окисляется на кобальтовом катализаторе с образованием бензойной кислоты.

На первой стадии в жидкой фазе при температуре 160-200 °С и давлении 0,6МПа происходит окисление толуола воздухом:

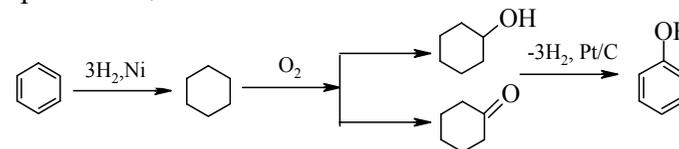


Бензойная кислота выделяется ректификацией и подвергается дальнейшему восстановлению до фенола:



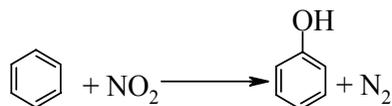
Окисление проводится при температуре 220-246 °С, давлении 0,14МПа. Выход фенола 80% относительно толуола.

Существует технологическая схема получения фенола на основе бензола, которая включает три стадии: гидрирование бензола, окисление полученного циклогексана и дегидрирование циклогексанола:



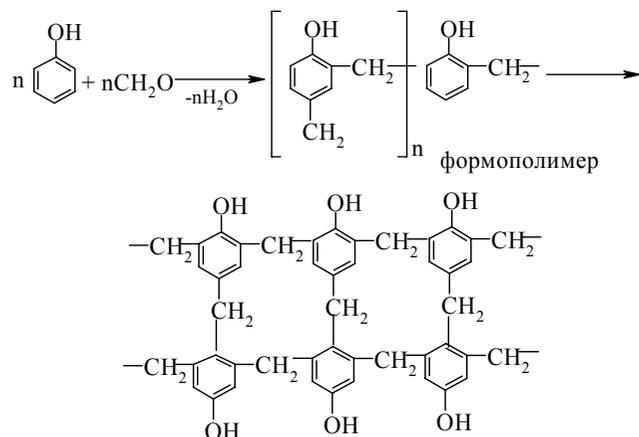
Выход фенола составляет 80 %. Преимуществом этого процесса является возможность получения наряду с фенолом товарных циклогексанола и циклогексанона.

Разработан процесс непосредственного превращения бензола в фенол в результате каталитической реакции с диоксидом азота:



В настоящее время ни один из указанных способов не вносит существенного вклада в производство фенола, и основным является кумольный способ получения фенола.

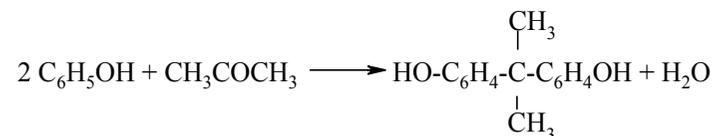
Фенол в больших количествах используется для производства фенолформальдегидных смол — самый старый вид в производстве пластмасс. Реакция конденсации фенола с формальдегидом, приводящая к образованию смол, впервые была описана профессором Байером в 1872 году. Через 30 лет Бакеланд разработал способ практического применения фенолформальдегидных смол. Эти смолы получают в присутствии кислотного или основного катализатора, причём вначале образуется линейный полимер с низкой молекулярной массой, который при нагревании и повышенном давлении превращается в сетчатую фенолформальдегидную смолу.



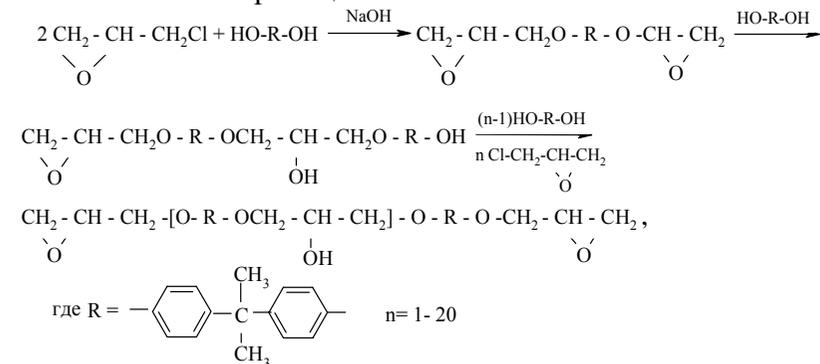
Фенолформальдегидные смолы — самые дешёвые из всех формуемых материалов, поскольку обычно они содержат около 50 % наполнителя (опилки, стекловолокно, масло). Наиболее важными свойствами этих материалов

являются термостабильность, превосходные диэлектрические свойства и хорошая формуемость.

Из фенола получают бисфенол, который является ценным мономером для получения эпоксидных смол. Его получают конденсацией фенола с ацетоном в присутствии серной кислоты:



Реакция бисфенола с эпихлоргидрином приводит к линейному полимеру с низкой молекулярной массой, который при отверждении аминами (R-NH₂) образует термореактивный полимер общего назначения



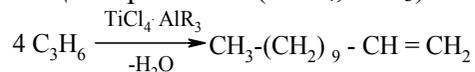
Эпоксидные смолы были разработаны после второй мировой войны. Они чрезвычайно термостабильны и устойчивы к коррозии, а также обладают адгезией к металлам. Они применяются в производстве хороших лакокрасочных покрытий, клеев, литых и слоистых пластмасс, электроизоляционных материалов и т.д.

Алкилирование бензола высокомолекулярными алкенами. Промышленное значение имеют алкилбензолы, содержащие в алкильном радикале 10-15 атомов углерода. Для их получения можно использовать тетрамеры пропилена, тримеры бутенов, пентамеры пропилена, которые получают при олигомеризации низших алкенов в присутствии серной кислоты.

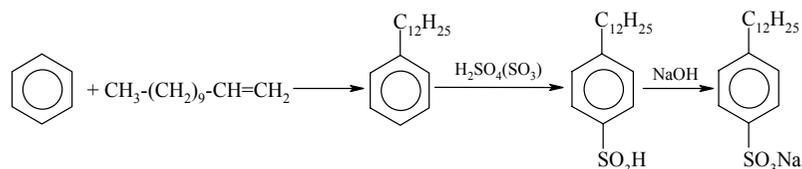


При алкилировании такими алкенами образуются алкилбензолы с разветвлённым радикалом.

При их сульфировании и нейтрализации образуются натриевые соли алкилбензолсульфокислот, которые обладают поверхностно-активными свойствами и являются хорошими детергентами. Но недостатком их является плохая биоразлагаемость. Микроорганизмы не перерабатывают эти соединения в сточных водах, что приводит к значительному загрязнению водоёмов. Поэтому производство детергентов такого типа запрещено. В настоящее время алкилбензолсульфонаты производятся алкилированием бензола хлоркеросином или α -олефинами, получаемыми олигомеризацией низкомолекулярных алкенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта (TiCl_4 , AlR_3).



α -додецилен



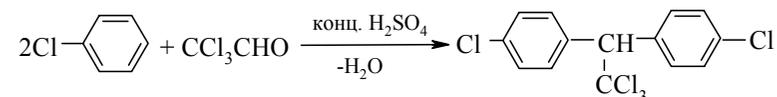
Хлорирование бензола. Хлорирование бензола ведут при избытке бензола от отношению к хлору 2:1 при температуре 80°C в жидкой фазе.



Хлорбензол используется в качестве промежуточного продукта в производстве анилина, являющегося основой красок.

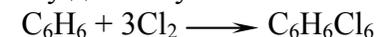


На основе хлорбензола производится инсектицид ДДТ 2,2-[4,4'-дихлорфенил]-1,1,1-трихлорэтан — продукт конденсации с хлоралем:



Установлено, что ДДТ обладает способностью накапливаться в растениях, и поэтому его применение ограничено.

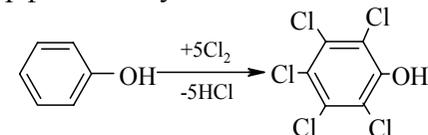
Промышленное значение имеет реакция присоединения хлора к бензолу для получения гексахлорциклогексана.



Применяется фотохимический метод хлорирования бензола. Получаемый при этом 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан, называемый гексахлораном, состоит из смеси изомеров с различным расположением атомов водорода и хлора относительно плоскости кольца. Из всех стереоизомеров инсектицидной активностью обладает только γ -изомер, который содержится в техническом продукте в количестве 11-16 %.

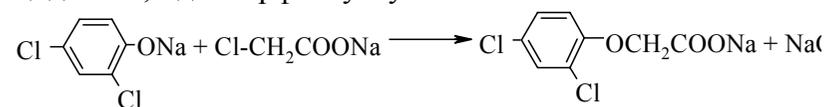
Промышленное применение находят и продукты хлорирования фенола — пентахлорфенол и 2,4-дихлорфенол.

Пентахлорфенол получают действием хлора на фенол:



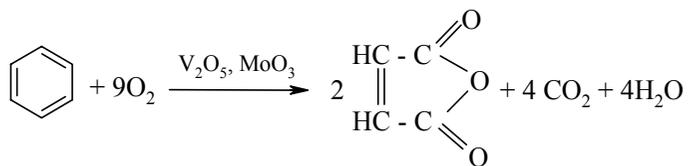
Он применяется как дезинфицирующее средство.

2,4-дихлорфенол применяется для синтеза важного гербицида — 2,4-дихлорфеноуксусной кислоты:



Окисление бензола. Промышленное значение имеет окисление бензола с целью получения малеинового ангидрида.

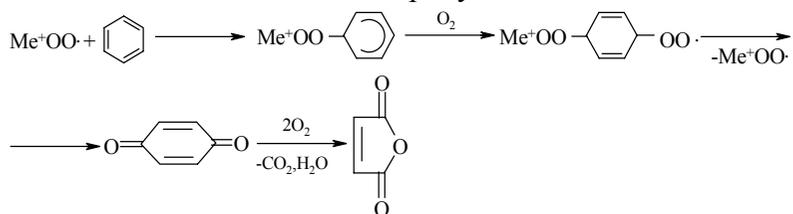
Реакция проводится в присутствии катализатора пентаоксида ванадия (V_2O_5) в присутствии промотора MoO_3 при температуре $370\text{-}480^\circ\text{C}$ при большом избытке воздуха (75:1)



При окислении на переходных металлах вначале кислород адсорбируется на поверхности металла с образованием ион-радикала.



При взаимодействии образовавшегося ион-радикала с бензолом образуется промежуточное соединение, превращающееся далее в конечный продукт.



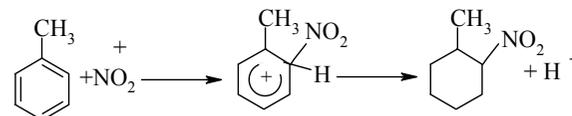
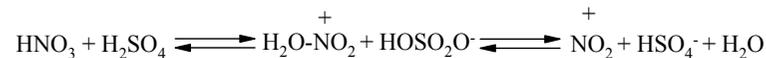
Малеиновый ангидрид (около 60 %) применяется для получения ненасыщенных полиэфиров и алкидных смол, которые образуются при его взаимодействии с гликолями. Из полиэфирных смол изготавливают стеклоармированные детали для корпусов автомобилей, лодок, труб и др. Алкидные смолы в основном идут на материалы для покрытий (краски, лак, глазурь, эмаль).

Малеиновый ангидрид широко используется для производства пластификаторов и двухосновных кислот (фумаровой, малеиновой, янтарной). Около 15 % от общего количества малеинового ангидрида используется на производство присадок, улучшающих индекс вязкости и диспергирующих присадок для смазочных масел.

9.4.2. Синтезы на основе толуола

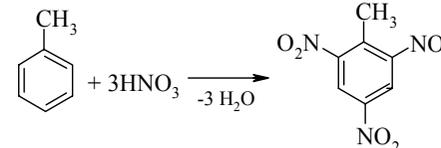
Толуол в промышленном масштабе подвергают нитрованию с целью получения нитропроизводных и далее диизоцианатов.

Нитрование осуществляется смесью азотной и серной кислот. В нитрующей смеси происходит кислотно-основное взаимодействие, которое ведёт к образованию активного нитрующего агента – иона нитрония N^+O_2

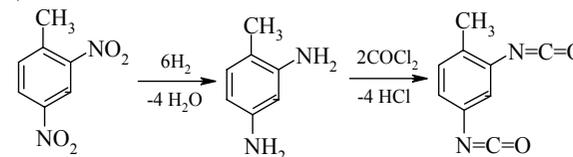


Ввиду значительного дезактивирующего влияния нитрогруппы каждая последующая стадия нитрования протекает значительно медленнее предыдущей; поэтому реакцию можно осуществить с высоким выходом любого из продуктов последовательно-параллельного замещения (моно-, ди- или тринитропроизводных), подбирая соответствующие условия.

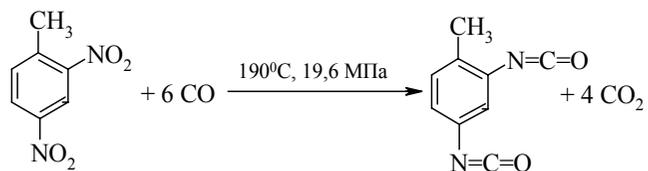
В промышленности получают тринитротолуол, который является взрывчатым веществом (тол, тротил):



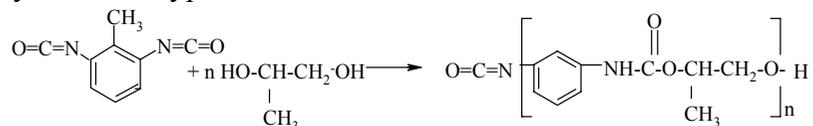
На основе динитротолуола получают полиуретаны. Для этого 2,4-динитротолуол восстанавливают в 2,4-толуилендиамин, при конденсации которого с фосгеном образуется диизоцианат.



Более рациональным является процесс одностадийного получения диизоцианата в присутствии металлических катализаторов:

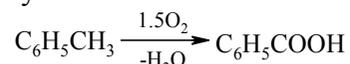


При взаимодействии диизоцианатов с диолами образуются полиуретаны

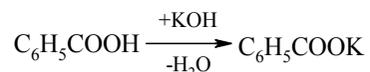


Конденсация толуиленидиизоцианата с диолом даёт линейный полимер; если требуется образование поперечных связей, применяются полиолы. Таким полимером является пенополиуретан. Полиуретаны применяются как эластичные пенополимеры, но из них можно получать и твёрдые пенопласты и слоистые материалы (ламинаты).

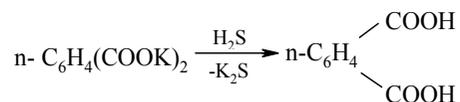
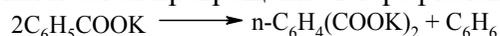
Окисление толуола. Разработаны методы получения из толуола терефталевой кислоты — сырья для производства синтетического волокна лавсана, чтобы заменить дефицитный п-ксилол. На первой стадии толуол окисляют в бензойную кислоту:



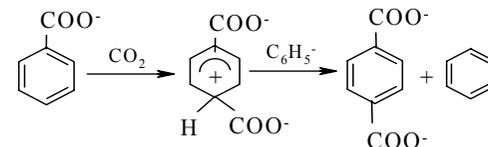
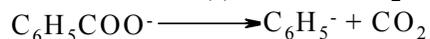
На следующей стадии получают калиевую соль бензойной кислоты:



На третьей стадии проводится диспропорционирование бензоата калия и затем превращение в терефталевую кислоту:



Основной стадией реакции является диспропорционирование бензоата калия с выделением CO_2 .

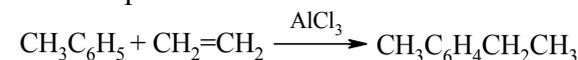


Процесс проводится в присутствии катализатора (5 %) нафтената или олеата кадмия или циркония при температуре 440-460 °С под давлением диоксида углерода 1-1,5 МПа.

Фирмой Mitsubishi Gas разработан метод получения терефталевой кислоты из толуола в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ при температуре 200-210 °С и давлении 2 МПа.



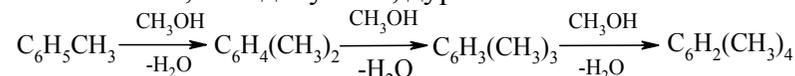
Алкилирование толуола. Делаются многочисленные попытки использовать толуол вместо дефицитного бензола. Так, при алкилировании толуола этиленом получается смесь трёх изомерных метилэтилбензолов.



После отделения орто-изомера смесь п- и м-метилэтилбензолов подвергают дегидрированию и получают смесь п- и м-винилтолуолов, которые можно использовать в качестве мономеров:



Важной областью применения толуола является его алкилирование метанолом для получения более дефицитных ксилолов, псевдокумола, дуrolа.



Реакции протекают в паровой фазе над гетерогенными катализаторами кислотного типа с высоким выходом и являются вполне конкурентоспособными по сравнению с другими способами получения дефицитных или малодоступных метилбензолов.

Надо также отметить, что в настоящее время значительное количество толуола и ксилолов используется для компаундирования авиационного бензина, что связано с их

хорошими октановыми характеристиками (октановое число 103-106), и в качестве растворителей.

9.4.3. Синтезы на основе ксилолов

В продуктах нефтепереработки ксилолы содержатся в виде смеси о-, м-, п-изомеров и этилбензола.

Таблица 9.2

Содержание изомеров ксилолов и этилбензола в продуктах нефтепереработки

Продукты	Каталитический риформинг, %	Производство олефинов, %	Диспропорционирование, %	Температура кипения, °С	Температура заморозки, °С
этилбензол	26	52	-	136,1	-94,4
пара-ксилол	14	10	26	138,3	13,3
орто-ксилол	41	25	50	144,4	-25,0
мета-ксилол	19	19	24	139,1	-47,9

Температуры кипения изомеров ксилола очень близки, но они различаются по температурам заморозки. Орто-ксилол отделяется от остальных компонентов перегонкой, так как температура его кипения сильно отличается от остальных. Температуры кипения этилбензола и пара-ксилола различаются всего на 2,2 °С, но они могут быть выделены при использовании многотарелочных ректификационных колонн. Однако разделение мета- и пара-ксилолов, температуры кипения которых различаются только на 0,8 °С, затруднено. Температуры заморозки этих углеводородов сильно различаются: мета-ксилол кристаллизуется при -47,9 °С, а пара-ксилол — +13,3 °С, то есть температуры кристаллизации различаются более, чем на 60 °С. Поэтому их разделяют методом криогенной кристаллизации. Для разделения мета- и пара-ксилолов разработан также промышленный метод с использованием молекулярных сит.

Наибольшим промышленным спросом пользуется пара-ксилол, а наименьшим — мета-ксилол. Поскольку содержание трёх изомеров в смесях ксилолов, полученных из разных

источников, сильно различается, разработаны процессы, в результате которых состав смеси ксилолов и этилбензола изменяется в пользу пара-изомера за счёт мета-изомера.

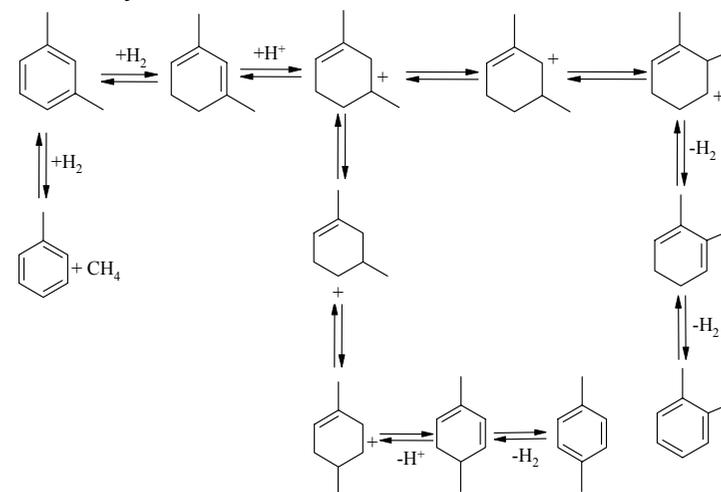
Запатентован целый ряд катализаторов изомеризации, таких как, алюмосиликатный катализатор с нанесённой платиной или хромом, трифторид бора в смеси со фтористоводородной кислотой. Выход пара-ксилола составляет около 70 %.

Таблица 9.3

Содержание трёх изомеров ксилолов и этилбензола, полученных в процессах нефтепереработки

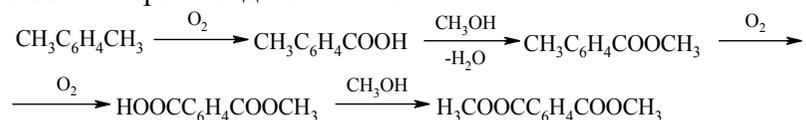
Ароматические углеводороды	Содержание в сырье, %	Содержание в изомеризате,
Этилбензол	26	-
Пара-ксилол	14	71
Мета-ксилол	41	-
Орто-ксилол	19	20

Катализатор Pt/алюмосиликат является бифункциональным: атомы Pt выполняют функции дегидрирования, а на алюмосиликате имеются активные кислотные центры — доноры протонов. Механизм изомеризации мета-ксилола в пара-ксилол следующий:

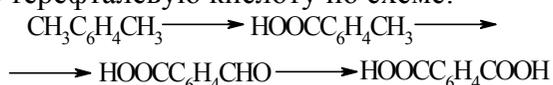


Пара-ксилол является основным сырьём для производства терефталевой кислоты. Разработаны различные

процессы окисления п-ксилола. Один из них основан на каталитическом окислении п-ксилола под давлением при 140-150 °С в присутствии солей кобальта или марганца. Реакция протекает по радикально-цепному механизму, образующую п-толуидиновую кислоту этерифицируют метиловым спиртом и доокисляют:



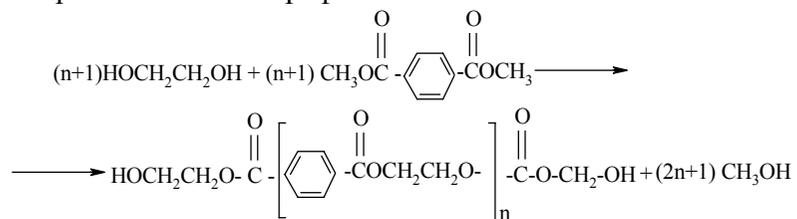
Разработан одностадийный процесс окисления п-ксилола в терефталевую кислоту по схеме:



Процесс окисления п-ксилола проводят в среде монокарбоновых кислот в присутствии катализатора — соли переходного металла (Co и Mn) и промотора — бромсодержащей добавки. Применяется уксусная кислота при 195-205 °С и давлении до 1,5 МПа. Количество вводимых промотора и катализатора — 0,45 % (масс). Выход терефталевой кислоты достигает 94-95 %, а её чистота 99 %.

Модификацией данного способа является окисление п-ксилола до терефталевой кислоты без применения агрессивных бромсодержащих добавок с использованием кобальтового катализатора и активатора — ацетальдегида, паральдегида (C₆H₁₂O₃), метилэтилкетона. Выход терефталевой кислоты достигает 97-98 %.

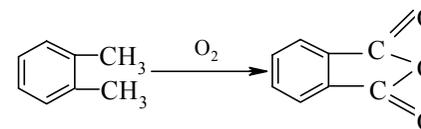
При поликонденсации диметилового эфира терефталевой кислоты с этиленгликолем получают полиэфирный полимер — полиэтилентерефталат.



Из этого полиэфира прядут синтетическое волокно

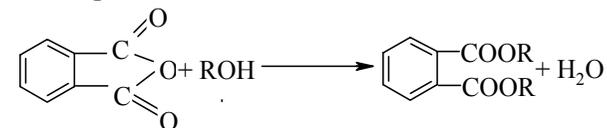
лавсан (дакрон, терилен).

Орто-ксилол используется для получения фталевого ангидрида. Окисление орто-ксилола проводится кислородом воздуха в присутствии пятиокиси ванадия в качестве катализатора:



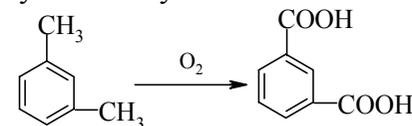
Фталевый ангидрид получается и при аналогичном окислении нафталина.

Фталевый ангидрид применяется в производстве полиэфирных и алкидных смол, а также пластификаторов для поливинилхлорида.



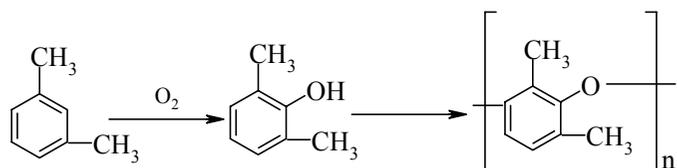
Этерификацией фталевого ангидрида получают промышленные пластификаторы поливинилхлорида — ди-(2-этилгексил)фталат и фталевый эфир смеси спиртов C₇-C₉ нормального строения. В качестве катализаторов применяются оксид титана TiO₂ или его эфиры Ti(OR)₄

При окислении м-ксилола при 160 °С и 1,5-2 МПа в присутствии ацетата марганца и бромида кобальта получают изофталевую кислоту

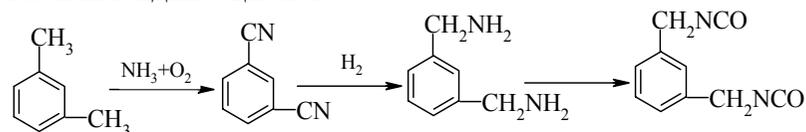


Изофталевая кислота — мономер для получения термостойкого полиимида, полиэфира и алкидных смол, а также пластификаторов для поливинилхлорида.

При окислении м-ксилола возможно также получение 2,6-ксиленола, а из него термостойкого полимера — поли-2,6-диметил-1,4-дифениленоксида.



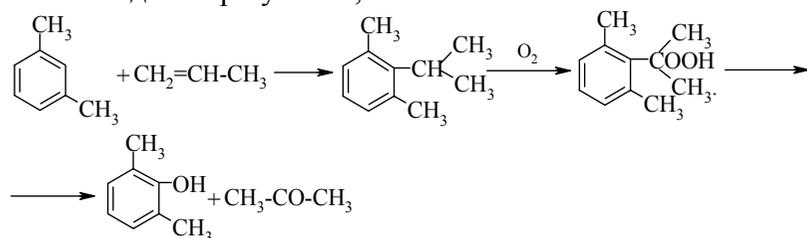
Интерес представляет окислительный аммонолиз м-ксилола, в результате которого образуется изофталонитрил, при гидрировании которого получают м-ксилилендиамин и м-ксилилендиизоцианат



Окислительный аммонолиз проводится в паровой фазе при 400-550 °С.

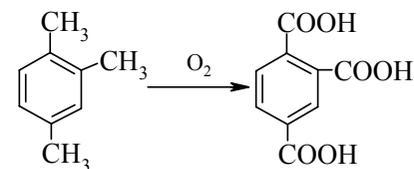
Сополимеризацией адипиновой кислоты с м-ксилилендиамином в Японии производят Найлон-658, м-ксилилендиамин используется также для производства м-ксилилендиизоцианата и полиуретанов на его основе.

Алкилированием м-ксилола пропиленом получают 2,4-диметилизопропилбензол, из которого по аналогии с кумольным методом образуется 2,4-ксиленол



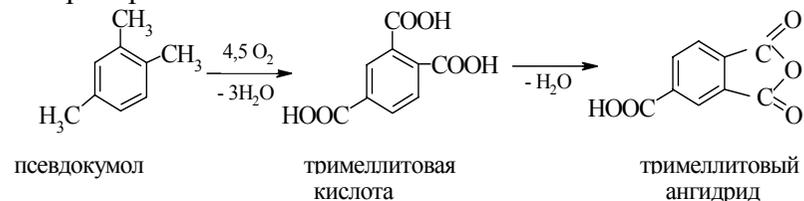
Ксиленол применяется в производстве пластмасс, ядохимикатов, фармацевтических препаратов.

Из фракции C_4 катализата риформинга ректификацией выделяют псевдокумол (1,3,4-триметилбензол). Окислением его получают тримеллитовую кислоту и тримеллитовый ангидрид, которые применяются для производства пластификаторов, полиэфироимидных лакокрасочных покрытий, в качестве отвердителя эпоксидных смол.

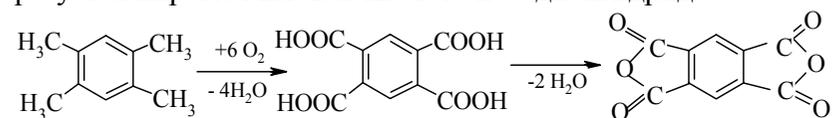


9.4.4. Окисление три- и тетраметилбензолов

Более высокомолекулярные гомологи бензола в индивидуальном виде из нефти не выделяются, однако концентраты ароматических углеводородов, экстрагированные селективными растворителями из керосиновых фракций или дизельного топлива, находят применение. При окислении псевдокумола, мезиэтилена, геммелитола получают бензолтрикарбоновые кислоты.



При окислении 1,2,4,5-тетраметилбензола (дурола) образуется пиромеллитовая кислота и её диангидрид:



Эти кислоты используют в качестве сырья для получения пластификаторов, термостойких полимеров, присадок, эпоксидных смол, красителей.

9.4.5. Применение нафталина и полициклических углеводородов

Нафталин и полициклические ароматические углеводороды содержатся в жидких продуктах пиролиза, получаемых на этиленовых установках, при использовании в

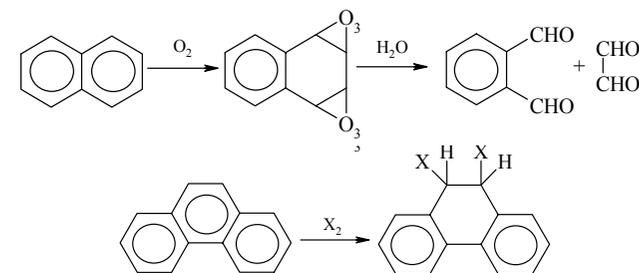
качестве сырья низкооктановых бензинов и газойля. Их выделяют также из каменноугольной смолы, которая образуется при коксовании каменного угля с целью получения металлургического кокса.

На установке ЭП-300 при пиролизе низкооктанового бензина получается 6-6,5 тыс.т/год нафталина и его алкилпроизводных, а при пиролизе газойля — 18-24 тыс.т/год. Получающийся нафталин, в отличие от коксохимического, почти не содержит бензотиофена, а примеси алкенов легко удаляются гидрированием. Нафталин в промышленности получается также гидроалкилированием алкилнафталинов, содержащихся в тяжёлых фракциях пиролизной смолы и катализаторов риформинга.

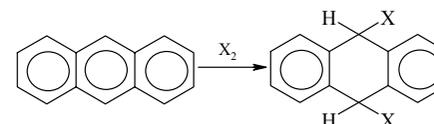
Нафталин и полициклические углеводороды — фенантрен, антрацен, хризен, пирен — как и бензол, подчиняются правилу Хюккеля — содержат $4n+2$ π -электронов на связывающих молекулярных орбиталях. Молекулы этих углеводородов плоские, для них характерны высокие значения энергий сопряжения и комплекс свойств аренов. В частности, все эти углеводороды, как и бензол, легко вступают в реакции электрофильного замещения.

Все конденсированные арены в большей или меньшей степени приближаются к непредельным соединениям. Так, нафталин значительно менее устойчив и более реакционноспособен, чем бензол. В отличие от молекулы бензола, в которой все углерод-углеродные связи равноценны, в молекулах нафталина и полициклических аренов связи неравноценны.

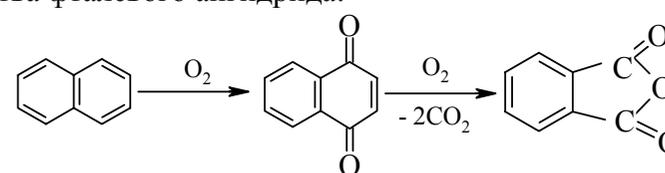
В молекуле нафталина связи 1-2, 3-4, 5-6 и 7-8 имеют более высокий порядок, более непредельны и имеют меньшую длину, чем связи 2-3 и 6-7. В молекуле фенантрена наибольшая электронная плотность характерна для связи 9-10, приближающейся по характеру к двойной. Естественно, что реакции присоединения идут по связям с более высоким порядком и с большей скоростью, чем в случае бензола:



Реакции присоединения к молекулам антрацена идут за счёт мезо-положений 9 и 10:

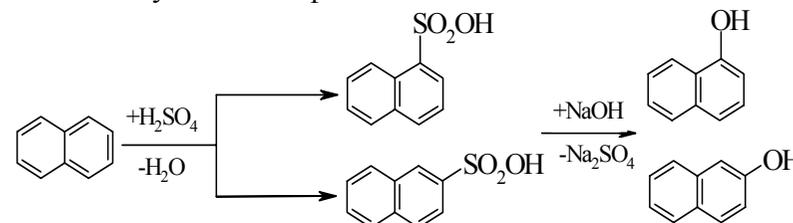


Нафталин в промышленности используют для производства фталевого ангидрида:

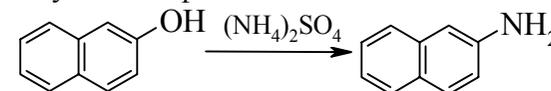


Окисление проводится при температуре 370-430 °С в присутствии катализатора — солей калия и ванадия, нанесённых на силикагель.

При сульфировании с последующим щелочным плавлением получают нафтолы.



Нагреванием нафтолов с водным раствором сульфата аммония получают нафтиламины.

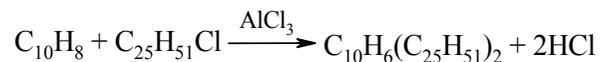


Нафтолы, сульфокислоты и нафтиламины используются для производства азокрасителей.

При гидрировании нафталина в присутствии никелевого катализатора получают тетралин и декалин, которые являются ценными растворителями.

Промышленный интерес представляют некоторые алкилпроизводные нафталина. При алкилировании нафталина олефинами (от этилена до высших олефинов) в присутствии хлористого алюминия получают полиалкилнафталины, которые применяются как синтетические смазочные масла.

Из монохлорпарафина и нафталина синтезируют диалкилнафталины, которые добавляются к смазочным маслам для понижения их температуры застывания (парафлору).



Взаимодействием нафталина с этилбензолом или этиленом в присутствии м-ксилола и хлорида алюминия получается 2-этилнафталин, который дегидрированием можно превратить в 2-винилнафталин. Полимеры винилнафталина и сополимеры его со стиролом имеют высокую механическую прочность и теплостойкость.

Окислением 2,6-диметилнафталина получают 2,6-нафталиндикарбоновую кислоту — мономер для полиэфирных волокон более термо- и водостойких, чем полиэтилентерефталат.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ

10.1. Методы получения непредельных углеводородов из нефти

Непредельные соединения (алкены, ди-, три- и полиены, алкины) в сырой нефти и природных газах отсутствуют. Они образуются в процессах переработки нефти и являются важнейшим сырьём для нефтехимического синтеза.

Существует две группы процессов получения непредельных соединений из нефти: процессы, в которых они являются побочными продуктами, и специальные, направленные на их максимальную выработку. К первой группе относят термический и каталитический крекинг, риформинг и коксование нефтяных остатков, основное назначение которых — производство топлив и нефтяного кокса. Вторая группа включает пиролиз, полимеризацию низкомолекулярных алкенов, дегидрирование алканов и синтез высших алкенов в присутствии металлоорганических катализаторов.

Объёмное содержание непредельных соединений в газах жидкофазного термического крекинга (470-520 °С; 2-5 МПа) составляет примерно 10 %, в газах пиролиза (670-900 °С; 0,1 МПа) — 30-50 %. Среди алкенов термических процессов преобладают этилен и пропилен; в меньшем количестве присутствуют бутены и бутадиен. Алкены, содержащиеся в газах каталитического крекинга, состоят в основном из пропилена и бутенов (табл.10.1).

Объёмный состав газов термической
и термокаталитической переработки нефтяного сырья, %

Компоненты	Термический крекинг	Коксование	Пиролиз	Каталитический крекинг
1	2	3	4	5
H ₂	0,4	1-2	10	1,0-1,5
Алканы	16-20	20-30	40-45	8-12
CH ₄	19-20	15-20	6-10	8-10
C ₂ H ₆	25-28	5-10	1-2	10-15
C ₃ H ₈	5-7	3-5	1-2	20-25
изо-C ₄ H ₁₀ C ₄ H ₁₀	9-10	10-15	1-2	8-12
Алкены				
C ₂ H ₄	2-3	10-15	20-30	2-3
C ₃ H ₆	9-10	20-25	12-15	10-15
C ₄ H ₈	9-10	10-15	1-2	15-20
C ₄ H ₆	1-5	-	3-10	-

Высшие непредельные углеводороды содержатся также в жидких продуктах термической и каталитической переработки нефти. Так, массовое содержание непредельных соединений в бензине жидкофазного термического крекинга 30-35 %, бензине каталитического крекинга 10 %. Но они образуют такую сложную смесь углеводородов, что выделять их экономически невыгодно. Поэтому для получения высших олефинов в промышленности применяются следующие процессы:

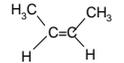
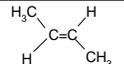
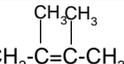
1. Крекинг твёрдых парафинов;
2. Процесс Фишера-Тропша;
3. Кислотная полимеризация низкомолекулярных олефинов;
4. Полимеризация в присутствии катализаторов Циглера-Натта с образованием α-олефинов

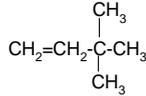
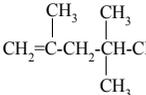
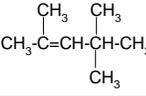
10.2. Физические свойства алкенов

Низшие алкены (C₁-C₄) при обычных условиях — газы. Алкены C₅-C₁₆ — жидкости, более высокомолекулярные алкены — твёрдые вещества. Физические свойства алкенов приведены в табл.10.2.

Таблица 10.2

Физические свойства алкенов

Название	Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	n _D ²⁰	ρ ₄ ²⁰
1	2	3	5	6	7
Этилен	CH ₂ =CH ₂	-169,2	-103,7	1,3630	0,5700
Пропилен	CH ₃ -CH=CH ₂	-185,2	-47,7	1,3623	0,5139
Бутен-1	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	-185,3	-6,3	1,3777	0,5951
Бутен-2	цис- 	-138,9	+3,7	-	0,6213
	транс- 	-105,5	+0,9	-	0,6042
Изобутилен	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	-140,3	-6,9	1,3796	0,5942
Пентен-1	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH=CH ₂	-165,2	+30,0	1,3715	0,6405
Пентен-2		-151,4	36,9	1,3830	0,6556
2-Метилбутен-1	C ₂ H ₅ (CH ₃)C=CH ₂	-137,5	31,2	1,3778	0,6504
3-Метилбутен-1	(CH ₃) ₂ CH-CH=CH ₂	-168,5	20,1	1,3643	0,6272
2-Метилбутен-2	(CH ₃) ₂ C=CH-CH ₃	-133,8	38,6	1,3874	0,6623
Гексен-1	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₃ -CH ₃	-139,8	63,5	1,3879	0,6732
2,3-Диметилбутен-2		-74,3	73,2	1,4122	0,7080

1	2	3	5	6	7
3,3-Диметилбутен-1		-115,2	41,2	1,3760	0,6529
Гептен-1	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₄ -CH ₃	-119,0	93,6	1,3998	0,6970
Октен-1	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₅ -CH ₃	-101,7	121,3	1,4087	0,7149
2,4,4-Триметилпентен-1		-93,5	101,4	1,4086	0,7150
2,4,4-Триметилпентен-2		-106,3	104,9	1,4160	0,7218
Децен-1	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₇ -CH ₃	-66,3	170,6	1,4215	0,7408
Октадецен-1	CH ₂ =CH-(CH ₂) ₁₅ -CH ₃	+17,6	314,8	1,4450	0,7888

Из данных по критической температуре видно, что этилен можно превратить в жидкость только при низкой температуре под высоким давлением, другие алкены сжижаются под давлением уже при охлаждении водой.

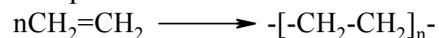
В промышленных процессах нефтепереработки алкены получают в смеси с алканами. Их свойства заметно различаются, что используется при разделении смесей и выделении индивидуальных соединений. 1-Алкены нормального строения имеют более низкую температуру кипения и плавления, чем соответствующие алканы, но более высокую плотность и показатель преломления. Разветвлённые алкены имеют значительно более высокие температуры кипения и плавления, а также более высокую плотность, чем остальные изомеры. Цис-изомеры алкенов характеризуются более высокой температурой кипения, чем транс-изомеры.

10.3. Применение алкенов в нефтехимическом синтезе

Химия алкенов определяется в основном наличием слабой и легко поляризуемой двойной связи $-C=C-$, которая взаимодействует как с электрофилами, так и со свободными радикалами. Характерными реакциями этих углеводородов являются реакции полимеризации, электрофильного присоединения, окисления и др.

10.3.1. Синтезы на основе этилена

Из всех алкенов по масштабам промышленного потребления первое место занимает этилен. Основным способом производства этилена — пиролиз углеводородного сырья. В настоящее время около половины заводов по производству этилена работают на этан-пропановом сырье, а остальные применяют низкооктановые бензины и газойль. Самый крупный потребитель этилена — производство полиэтилена. Для получения различных форм полиэтилена применяется 75 % от общего количества этилена, производимого во всём мире.



Полиэтилен получают четырьмя способами: полимеризацией в массе (при высоком давлении), в растворе, в суспензии и в газовой фазе.

Полимеризация в массе осуществляется при высоком давлении (3500 атм) при температуре 200-340 °С в присутствии пероксидного инициатора. При этом получается разветвлённый полимер, имеющий низкую плотность — 0,920-0,935 г/см³ (ПЭНП).

Полимеризацию этилена в растворе проводят при значительно более низком давлении (84 атм) при температуре 200-315 °С на катализаторах Циглера-Натта. Эти катализаторы были открыты в 1950-60 годах Карлом Циглером и Джулио Натта. Они состоят из соединений титана (TiO₂) и алюминийорганических производных (AlR₃). Вместо тита-

на можно использовать производные других переходных металлов — циркония или ванадия. Преимущество этих катализаторов состоит в том, что они позволяют вести полимеризацию при низком давлении и низкой температуре. В 1980-е годы в промышленность были внедрены катализаторы на основе дихлорида бис(циклопентадиенил)циркония, которые сохраняют высокий уровень активности в течение длительного времени. Эти катализаторы позволяют получать линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Последние открытия в области катализа связаны с появлением металлоценов в 1990-х годах. Такие катализаторы включают традиционные металлы: цирконий, титан, ванадий или палладий, которые входят в координационные соединения. В настоящее время эти катализаторы используются во всех четырёх вариантах полимеризации этилена. Они позволили создавать новые сочетания сомономеров, в частности, вводить в процесс стирол, акрилаты, оксид углерода, винилхлорид и норборнен. Металлоценовые катализаторы усиливают действие катализаторов Циглера-Натта при получении полиэтилена высокой плотности и линейного ПЭНП.

Полимеризацию в суспензии используют для получения полиэтилена высокой плотности. Этот процесс проводится в растворителе (н-гексан, изобутан или изопентан) при температуре 85-100 °С и давлении 5,25-10,5 атм. При этом образуется полиэтилен большой молекулярной массы, который характеризуется высокой плотностью и высокой температурой плавления (ПЭВП).

Процесс полимеризации в газовой фазе проводится при температуре 65-100 °С и давлении 21 атм в псевдосжиженном слое катализатора. При этом получают ПЭВП и ЛПЭНП.

Наиболее важными характеристиками полимеров являются их такие свойства, как внешний вид, химические реакции, в которые они вступают, и поведение в различных условиях. Полиэтилен низкой плотности — более гибкий и

прозрачный материал, а полиэтилен высокой плотности имеет более высокую прочность, низкую ползучесть и меньшую газопроницаемость. Линейный полиэтилен низкой плотности сочетает в себе прочность, гибкость, прозрачность, диэлектрические свойства и устойчивость при высоких и низких температурах.

Значительное количество полиэтилена идёт на производство промышленных покрытий и изделий, получаемых литьём под давлением, на изготовление плёнки, применяемой для упаковки, для покрытия теплиц и парников (в отличие от стекла, такие плёнки пропускают ультрафиолетовые лучи), для производства бутылей, сосудов и труб.

В промышленности синтетических каучуков определённое значение имеют сополимеры этилена и пропилена — СКЭП (синтетический каучук этиленпропиленовый), используемый в ряде областей техники, в том числе и в производстве шин. Этот сополимер получается с помощью металлокомплексных катализаторов и стоимость их ниже стоимости бутадиенового или изопренового каучуков.



Однако этот каучук не содержит двойных связей, необходимых для последующей серной вулканизации при производстве на его основе резин, и поэтому получают тройной сополимерэтилена и пропилена с небольшим количеством этилиденнорборнена или другого аналогичного соединения, обеспечивающего в дальнейшем возможность вулканизации.

Резины на основе СКЭП обладают очень высоким сопротивлением к старению, превосходя резины из натурального каучака.

Производство α -олефинов

α -олефины – это углеводороды с неразветвлённой цепью, содержащие двойную связь между первым и вторым атомами углерода. В цепи может быть от четырёх атомов

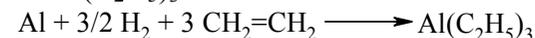
углерода — C_4H_8 (бутен-1) и до тридцати ($\text{C}_{30}\text{H}_{60}$). Особенности их современного производства таковы, что образуются практически все α -олефины с чётным числом атомов углерода в молекуле.

Получают α -олефины в промышленности олигомеризацией этилена тремя способами:

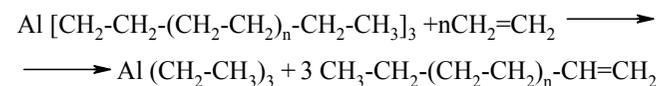
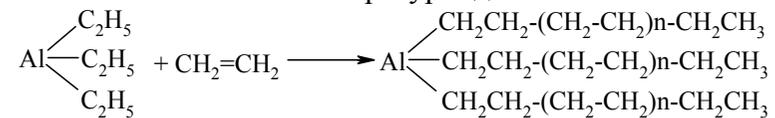
1. Метод Циглера, катализатор — триэтилалюминий
2. Метод компании Shell, катализатор — никель-фосфитовый комплекс
3. Процесс Альфа-селект, в присутствии металлоценового катализатора.

Механизм процесса в присутствии триэтилалюминия следующий:

Образование $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$



При высоких температурах и давлении в присутствии избытка этилена атом водорода в крайнем положении этильных групп может замещаться на этилен, что даёт начало росту цепи. Другие молекулы этилена последовательно присоединяются к концу растущей цепи до тех пор, пока сохраняется их достаточное количество. Когда рост цепи заканчивается, три углеводородные цепи, привязанные к одному атому алюминия, разделяют с помощью реакции замещения, для чего триалкилалюминий подвергают действию более высоких температур и давления.



Промышленность выпускает товарные продукты, содержащие 4,6,8 и т.д. до 30 атомов углерода в молекуле.

Области применения α -олефинов разнообразны:

C_4 - C_8 – полимеры и сополимеры с этиленом;

C_6 - C_8 – низкомолекулярные жирные кислоты и меркаптаны;

C₆-C₁₀ – спирты-пластификаторы;
 C₁₀-C₁₂ – синтетические смазки и присадки;
 C₁₄-C₁₆ – спирты детергенты, неионогенные детергенты;
 C₁₆-C₁₈ –поверхностно-активные вещества, присадки к смазочным маслам;
 C₂₀-C₃₀ – нефтепромысловые химические реагенты, заменители парафина.

Производство стирола на основе этилена

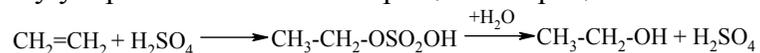
Примерно 6-7 % этилена используется для получения стирола (гл.9.)

Производство этилового спирта

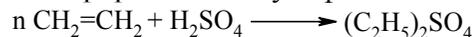
Одним из основных потребителей этилена является производство синтетического этилового спирта.

Способ получения этилового спирта в виде вина брожением крахмала (картофеля и хлебных злаков) в присутствии ферментов уходит корнями в глубь веков. И в настоящее время этот метод используется для изготовления различных спиртных напитков.

В 1919 году был разработан сернокислотный метод получения этилового спирта из этилена газов нефтепереработки. При этом образуется этилсерная кислота, при взаимодействии которой с водой получается этиловый спирт и регенерируется серная кислота; разбавленную серную кислоту упаривают и вновь возвращают в процесс:



В качестве побочного продукта всегда образуются диэтиловый эфир и диэтилсульфат



При сернокислотном процессе серная кислота частично действует в качестве окислителя, в результате чего образуются смолы. Поэтому более прогрессивным методом получения этилового спирта является прямая гидратация этилена в присутствии гетерогенного катализатора.

К 1970-м годам прямая гидратация фактически вытеснила сернокислотную. Её преимуществами являются более высокие выходы, меньшее загрязнение окружающей среды и меньшие затраты на эксплуатацию установки вследствие низкой коррозионной агрессивности компонентов процесса.

В настоящее время около 95 % этилового спирта производится прямой гидратацией этилена. Реакция протекает в одном реакторе.

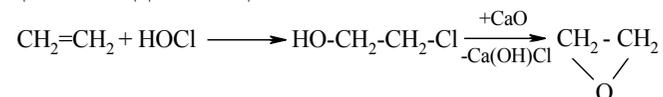


Этилен сжимают до давления 70 атм., смешивают с водой и нагревают до 315 °С. Реагенты в газообразном состоянии проходят через реактор, заполненный катализатором. В качестве катализатора используется фосфорная кислота на инертном пористом носителе (силикагель или кизельгур). Степень превращения этилена за один проход составляет всего 4-6 %, и поэтому этилен неоднократно возвращается в процесс.

Этиловый спирт используется как растворитель для экстракции и кристаллизации, для приготовления лаков, для синтеза органических красителей и т.д.

Производство этиленоксида и этиленгликоля

Значительное количество этилена расходуется на получение этиленоксида. До 1940-х годов промышленный метод производства этиленоксида был связан с получением эпихлоргидрина. Процесс был двухступенчатым: сначала этилен превращали в этиленхлоргидрин реакцией с хлорноватистой кислотой, а затем его дигидрохлорировали с помощью оксида кальция.



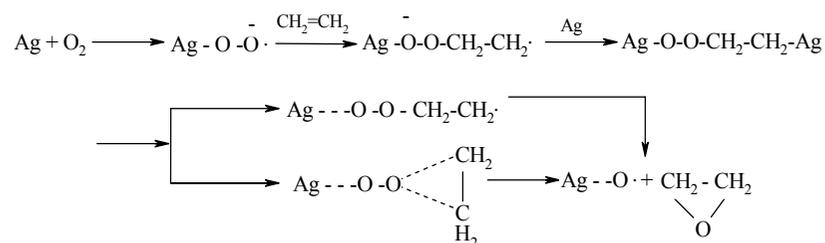
Недостатком этого процесса являются большие потери хлора в виде твёрдого Ca(OH)Cl, бесполезного вещества, требующего извлечения и утилизации.

С 1970-го года стал применяться метод прямого окисления этилена в этиленоксид на катализаторе оксид серебра, нанесённого на глинозём.

В последние годы стали использовать улучшенные катализаторы с добавлением промотора (щелочные и щёлочноземельные металлы), повышающего активность катализатора, и ингибитора (хлорэтан или винилхлорид), уменьшающего скорость дезактивации катализатора.

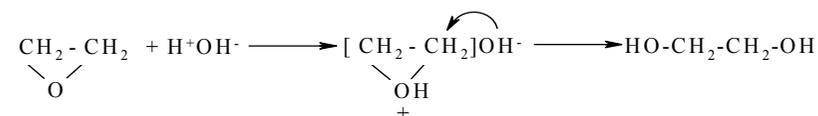
Процесс проводится при температуре 260-290 °С и давлении немного выше атмосферного. Выход этиленоксида составляет 90 %.

Один из предполагаемых механизмов окисления этилена на серебряном катализаторе связан с адсорбцией кислорода на поверхности серебра. При этом металл предоставляет требуемые электроны и переводит адсорбируемый кислород в состояние ион-радикала:

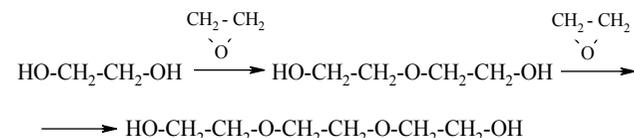


Основным производным этиленоксида является этиленгликоль, на получение которого расходуется более 60 % этиленоксида.

Раскрытие эпоксидного цикла легко протекает под действием воды при температуре 205 °С и несколько повышенном давлении в присутствии кислотного катализатора. Реакцию образования этиленгликоля можно рассматривать как нуклеофильное замещение при атоме углерода с промежуточным образованием оксониевого комплекса.



В зависимости от соотношения этиленоксида и воды образуются диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и полиэтиленгликоли:

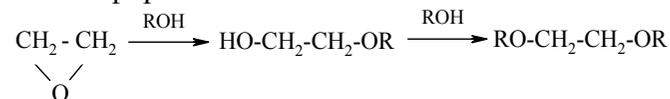


Этиленгликоль используется в виде 40-50 %-ного водного раствора в качестве антифриза – низкозамерзающей жидкости для охлаждения радиаторов автомобильных двигателей, он служит исходным сырьём для получения взрывчатых веществ, в качестве одного из мономеров для получения синтетического волокна – лавсан, для получения неионногенных поверхностно-активных веществ. Его гигроскопичность обуславливает применение этиленгликоля в качестве увлажнителя для текстильных волокон, бумаги, кожи и клеев.

Ди- и триэтиленгликоли применяются как растворители для производных целлюлозы и красителей, как осушители для газов нефтепереработки.

Ценность этиленгликолей обусловлена тем, что они смешиваются с водой, обладают высокой растворяющей способностью, легко летучи, не разлагаются щёлочами.

При алкоголизе этиленоксида образуются моно- и диалкиловые эфиры:



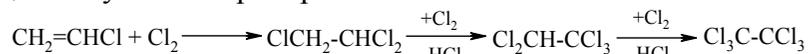
Моноалкиловые эфиры называются целлозольвами; их широко применяют в качестве растворителей лаков и олиф, а также антифризов для топлив.

При аммонолизе этиленоксида образуются этаноламины:

кий каучукоподобный. Пластификатор – диоктилфталат добавляют в количестве 25-30 %.

Полимеры и сополимеры винилхлорида часто называют виниловыми смолами. Наиболее важным представителем виниловых смол является поливинилхлорид (ПВХ); к этой группе относятся поливинилацетат (ПВА), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилиденхлорид (ПВДХ) и поливинилацеталь.

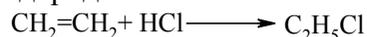
Небольшие количества винилхлорида применяются для получения перхлорэтилена.



Перхлорэтилен является хорошим растворителем, малотоксичным и безопасным в пожарном отношении.

Получение хлористого этила

Хлористый этил получается при присоединении к этилену хлористого водорода



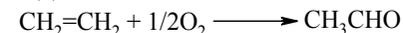
Реакция этилена с хлористым водородом протекает при температуре 200-220 °С в газовой фазе в присутствии хлористого алюминия или висмута при 40 °С и 25-10 атм, в жидкой фазе в растворе хлористого этила. Можно получать хлористый этил и хлорированием этана:



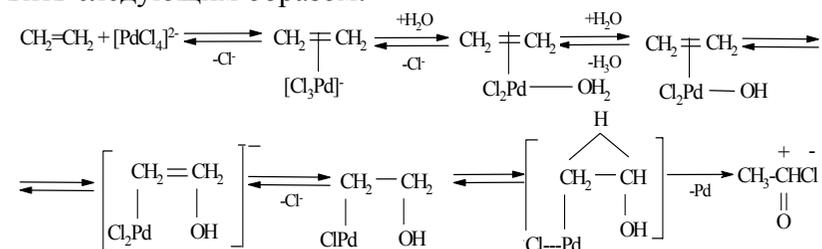
Но при этом образуются побочные продукты хлорирования. Чтобы сделать процесс более избирательным, его осуществляют в газовой фазе, в атмосфере азота при избытке этана. Отношение $\text{C}_2\text{H}_6:\text{Cl}_2:\text{N}_2=2:1:3$. Процесс проводится при температуре около 400 °С в присутствии хлоридов железа, алюминия, марганца или молибдена. Наиболее рациональным является сочетание обеих реакций. При этом хлористый водород, выделяющийся при хлорировании этана, присоединяется к этилену. Исходным сырьём является этан-этиленовая фракция. Хлористый этил применяется в производстве тетраэтилсвинца, используемого в качестве антидетонатора в бензинах.

Получение уксусного альдегида на основе этилена

Прямое окисление этилена на катализаторе $\text{PdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ даёт возможность получать альдегид из дешёвого сырья в одну стадию с выходом 95 %.

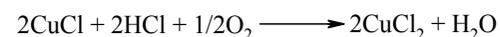
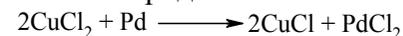


Механизм процесса включает промежуточные стадии замещения хлорид-анионов в координационной сфере палладиевого комплекса молекулами этилена и воды. Координационный комплекс хлористого палладия с этиленом и водой обратимо отщепляет протон. Дальнейшая реакция протекает внутри образующегося нового комплекса, причём гидроксильный ион атакует один из ненасыщенных атомов углерода этилена с одновременной миграцией гидрид-иона к соседнему атому углерода с выделением металлического палладия. Все эти превращения можно представить следующим образом:

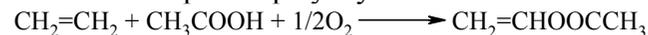


Существуют и другие методы получения уксусного альдегида: прямая гидратация ацетилена и дегидрирование этилового спирта. Метод получения из этилена имеет экономические преимущества.

Ацетальдегид является промежуточным звеном в производстве уксусной кислоты, уксусного альдегида, н-бутилового и 2-этилгексилового спиртов. PdCl_2 применяется в солянокислом растворе хлорной меди. При этом происходит непрерывная регенерация PdCl_2 , а также CuCl_2 за счёт окисления кислородом:

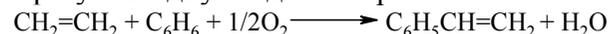


Разработан процесс окисления этилена в присутствии каталитической системы из смеси палладия и ацетата натрия на носителе в растворе уксусной кислоты:

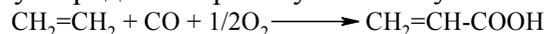


В таком варианте новый процесс производства винил-ацетата вытесняет старый способ из ацетиленов.

В присутствии палладиевого катализатора этилен с бензолом образует в одну стадию стирол:



с оксидом углерода — акриловую кислоту.



10.3.2. Синтезы на основе пропилена

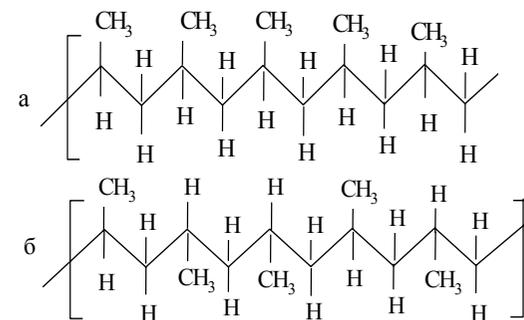
Основным промышленным способом производства пропилена, как и этилена, является пиролиз. Масштабы потребления и области применения пропилена непрерывно расширяются.

Пропилен используется для получения полипропилена, изопропилбензола (а из него фенола и ацетона), олигомеров, пропиленоксида и пропиленгликоля, изопропилового спирта, глицерина, акрилонитрила и других ценных продуктов.

Производство полипропилена

Полимеризацию пропилена проводят в присутствии катализаторов Циглера-Натта в жидкой фазе при температуре 150-160 °С и давлении 7-28 атм.

При полимеризации пропилена возможно образование трёх изомеров: изотактический полимер, когда все метильные группы лежат в одной плоскости, синдиотактический полимер — метильные группы поочередно располагаются в двух разных плоскостях, атактический полимер — метильные группы случайным образом расположены в данной плоскости или вне её.



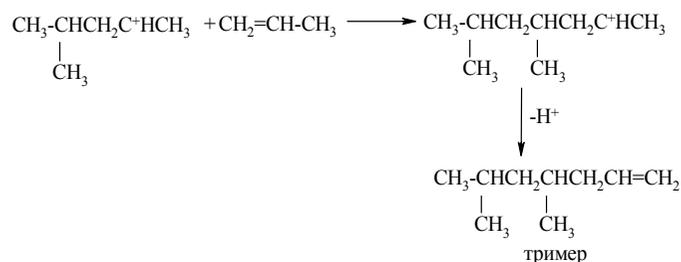
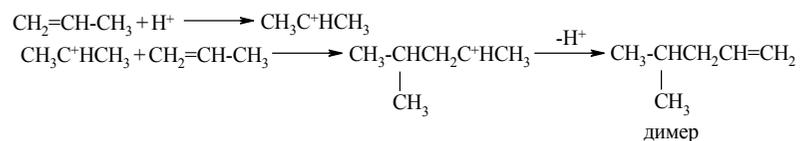
- а) Изотактический полипропилен (все метильные группы находятся в одной плоскости).
 б) Атактический полимер (метильные группы случайным образом располагаются в данной плоскости или выходят из неё)

Из трёх изомеров пропилена изотактический полимер образует лучший пластик. Атактический полимер — мягкий, эластичный и каучукообразный материал, по свойствам он хуже, чем синтетический и натуральный каучуки. Его обычно отделяют от изотактического полимера и считают отходом производства.

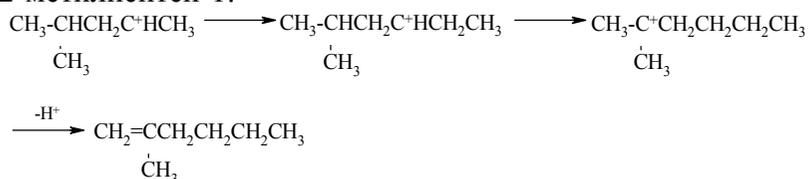
Изотактический полимер характеризуется высокой степенью кристалличности, поскольку цепи молекул близко уложены друг к другу вследствие более регулярной ориентации. Высокая степень кристалличности приводит к большому пределу прочности при растяжении, лучшей термической стабильности, безусадочности, твёрдости и более высокой температуре плавления.

Полипропилен легко перерабатывается формованием, литьём под давлением или экструзией. Области его применения — детали автомобилей, упаковочные материалы, трубы, бутылки, волокно, посуда, игрушки.

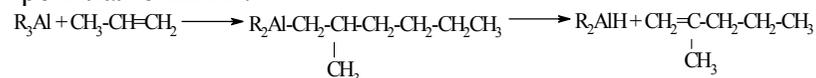
Низшие полимеры пропилена (а также и бутиленов) образуются в результате полимеризации, катализируемой кислотами. Эти реакции протекают по ионно-цепному механизму. На примере пропилена такой процесс можно изобразить с помощью следующих уравнений:



Промежуточными активными частицами являются карбоний-ионы (карбокатионы), которые образуются в результате присоединения протона кислоты к алкену. Карбокатионы, связанные с катализатором, способны изомеризоваться, что в конечном итоге приводит к образованию смеси изомеров. Так, главным компонентом димерной фракции является не написанный выше 4-метилпентен-1, а 2-метилпентен-1:



Однако наряду с димерами в присутствии кислых катализаторов образуются и высшие полимеры. Поэтому, когда нужна только димерная фракция, например, для последующего получения из неё изопрена, наилучшие результаты даёт димеризация пропилена в присутствии трипропилалюминия:



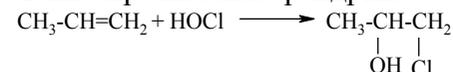
Промежуточным соединением является дипропилалюминийгидрид. Исходным сырьём является пропан-пропиленовая фракция, содержащая 60-80 % пропилена. Её очи-

щают от следов влаги, ацетиленовых и сернистых соединений. Конверсия пропилена достигает 70-85 %; основным продуктом реакции является 2-метилпентен-1, крекингом которого получают изопрен и метан.

Получение пропиленоксида и пропиленгликоля

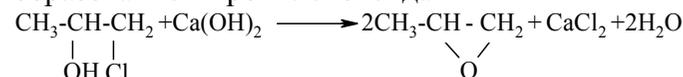
Пропиленоксид в промышленности получают хлоргидриновым методом. Этот процесс включает две стадии:

1. Образование пропиленхлоргидрина



2. Дегидрохлорирование пропиленхлоргидрина

с образованием пропиленоксида

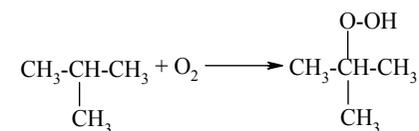


В качестве побочного продукта образуется дихлорпропан.

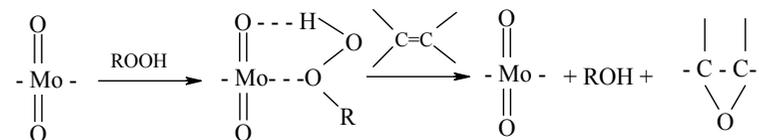
В настоящее время 40-50 % пропиленоксида производится этим методом.

Существует и метод косвенного окисления пропилена с применением гидропероксида изобутана.

Гидропероксид изобутана получают при окислении изобутана кислородом воздуха при 120-150 °С под давлением 3,5 атм.



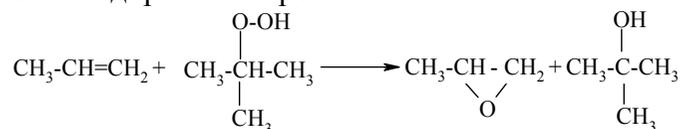
Эпоксидирование пропилена и других алкенов гидроперекисями при катализе солями и комплексами некоторых переходных металлов, особенно молибдена, приводит к образованию α-оксидов и одновременно спиртов:



Реакция протекает при 60-100 °С под давлением, необходимым для поддержания смеси в жидком состоянии, и

отличается высокой селективностью, достигающей 95 % по алкену и 95-98 % по гидропероксиду. Её особенностью является одновременное образование спирта, который путём дегидратации легко превращается в алкен. Этим путём реализуется совместное получение двух ценных продуктов и возможность создания комбинированных процессов.

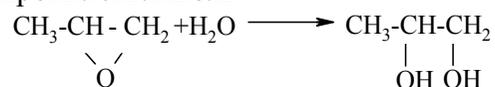
Эпоксидирование пропилена:



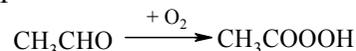
Одним из экономических преимуществ этого метода является образование в качестве побочного продукта трет-бутилового спирта, который гидрированием можно снова превратить в изобутан.

Этим методом также совместно получают оксид пропилена и стирол.

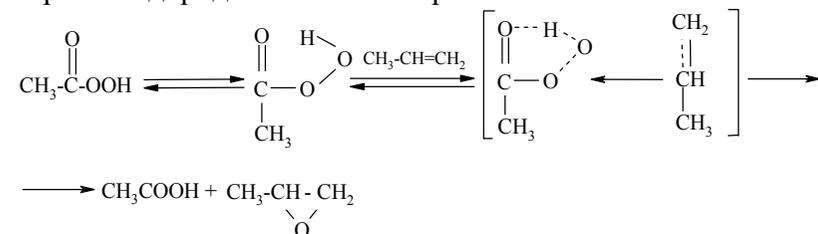
Около 20 % производимого пропиленоксида перерабатывается в пропиленгликоль



Существует метод получения пропиленоксида при взаимодействии пропилена с надуксусной кислотой, которая образуется при окислении ацетальдегида.



Реакция проводится при температуре 50-80 °С и давлении 0,9-1,3 МПа. При этом в качестве промежуточного продукта образуется комплекс кислоты с внутримолекулярной водородной связью и пропилена



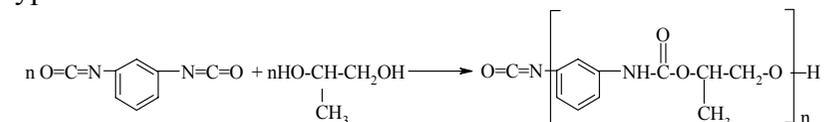
Эпоксидный цикл раскрывается в присутствии разбавленной серной кислоты при 65 °С.

В качестве побочного продукта получается небольшое количество дипропиленгликоля.

Пропиленгликоль является хорошим растворителем, кроме того, его применяют как увлажнитель для табачных и косметических изделий, автомобильный антифриз, компонент тормозной жидкости, пластификатор.

Основное количество пропиленоксида и пропиленгликоля используется для производства полиэфиров.

При реакции их с диизоцианатами образуются полиуретаны.

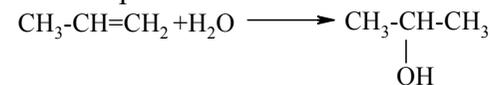


Для получения вспененного полиуретана вначале получают низкомолекулярный полимер, затем его смешивают с небольшим количеством воды и нагревают. Вода вступает в реакцию со свободными изоцианатными группами, при этом выделяется диоксид углерода, который вспенивает полимер.

Пенополиуретаны легче, чем пенорезина, поэтому они заменили её во многих областях применения, таких как изготовление сидений в автомобилях, подлокотников, матрацев и т.д.

Получение спиртов на основе пропилена

Сернокислотной гидратацией пропилена получается изопропиловый спирт.



Пропилен поглощается концентрированной серной кислотой с образованием моноизопропилсульфата, который после гидролиза водой даёт изопропиловый спирт и разбавленную серную кислоту.

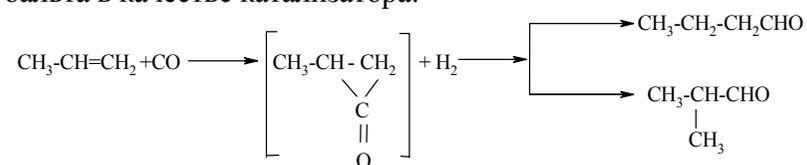
Разработан и процесс прямой гидратации пропилена в присутствии катализатора, представляющего собой сульфированную катионнообменную смолу на основе полистирола.

В 1980 году более 50 % производимого изопропилового спирта использовали для получения ацетона. К 2000 году эта доля снизилась до 6 %. Установки, выдающие одновременно фенол и ацетон, почти полностью вытеснили технологию получения ацетона из изопропилового спирта.

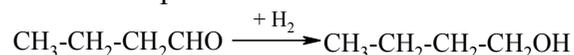
В настоящее время изопропиловый спирт применяется в первую очередь как растворитель для красок, синтетических смол, при производстве электронной техники. Он используется также для получения изопропиловых сложных эфиров и пероксида водорода.

На основе пропилена получают н-бутиловый и изобутиловые спирты реакцией оксосинтеза.

Оксосинтез – это гомогеннокаталитическая реакция, протекающая в жидкой фазе в присутствии карбониллов кобальта в качестве катализатора:

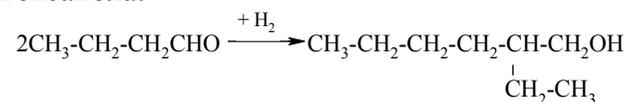


При этом образуются масляный и изомасляный альдегиды, при гидрировании которых получают н-бутиловый и изобутиловый спирты.



Н-бутиловый спирт применяется в качестве нетоксичного и не горючего растворителя для лаков. Другие области его применения – пластификаторы и производство простых и сложных эфиров, используемых в покрытиях на водной основе и клеях.

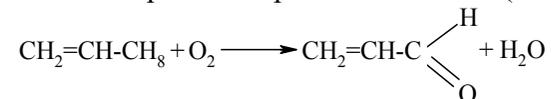
На основе масляного альдегида возможно получение 2-этилгексанола.



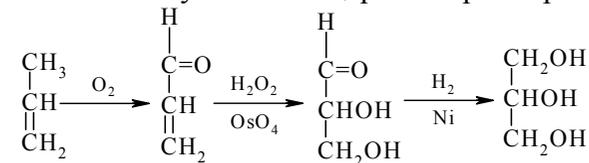
Наиболее важным направлением применения 2-этилгексанола является производство пластификатора, используемого для повышения гибкости поливинилхлорида.

Производство глицерина на основе пропилена

Большой практический интерес представляет процесс окисления пропилена в непредельный альдегид — акролеин. Процесс ведут при 350-400 °С в присутствии катализатора, например, окиси меди. Чтобы предотвратить дальнейшее окисление и полимеризацию акролеина, берут значительный избыток пропилена; отношение пропилен : кислород составляет от 4:1 до 10:1; кроме того, реакционную смесь разбавляют азотом или углекислым газом так, чтобы концентрация кислорода не превышала 4-8 % (объёмных);

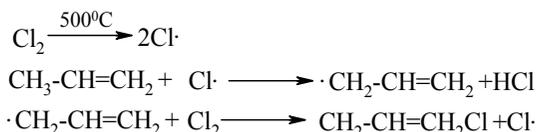


Наиболее перспективным использованием акролеина является получение из него глицерина по бесхлорному методу. Глицерин, как известно, получают уже давно в качестве побочного продукта при производстве мыла из природных жиров, которые представляют собой сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот. На получение 1 т глицерина требуется более 10 т растительных или животных жиров — ценных пищевых продуктов. В связи с ростом потребности в глицерине, который используется для получения алкидных (глифталевых) смол, нитроглицерина (для динамита и бездымного пороха) и многих косметических препаратов, а также из-за меньшего использования жиров для производства мыла в связи с увеличением производства синтетических моющих средств (детергентов), очень остро встал вопрос о разработке процессов получения синтетического глицерина из пропилена. Ниже приведена схема получения глицерина через акролеин:



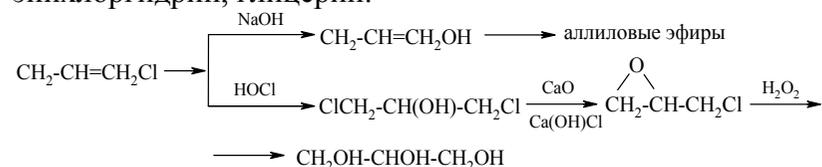
Разработаны и другие процессы получения глицерина из пропилена. Так, при заместительном хлорировании пропилена при 500-530 °С получают хлористый аллил.

Реакция протекает по радикально-цепному механизму:

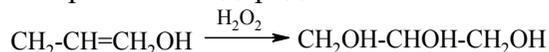


Процесс проводят в избытке пропилена при соотношении $\text{C}_3\text{H}_6:\text{Cl}_2 = 3:1-5:1$. Выход хлористого аллила около 80 % по хлору.

Хлористый аллил является важным промежуточным продуктом для получения некоторых ценных соединений. Из него получают аллиловый спирт, аллиловые эфиры, эпихлоргидрин, глицерин.

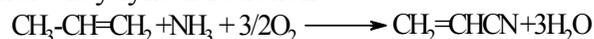


Глицерин можно получать также окислением аллилового спирта перекисью водорода:

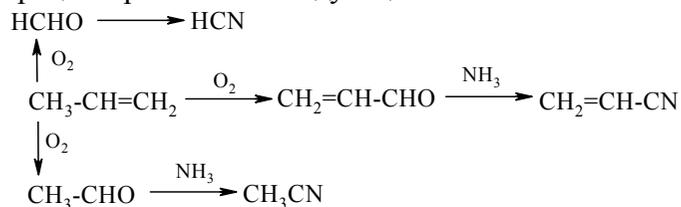


Окислительный аммонолиз пропилена

При окислении смеси пропилена с аммиаком образуется акрилонитрил – важный мономер для получения синтетического каучука и волокон



Процесс проводится в псевдооживленном слое катализатора (оксиды сурьмы и урана $\text{UO}_2\text{Sb}_3\text{O}_7$) при температуре 425°C и давлении 2,1 атм, мольное соотношение пропилен:аммиак:кислород = 1:1:2. Выход акрилонитрила 70 % в расчёте на пропилен. Этот процесс протекает по следующей схеме:

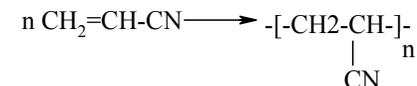


Наряду с акрилонитрилом образуются в качестве по-

бочных продуктов метилнитрил и цианистый водород. Этот метод получения акрилонитрила настолько экономичен по сравнению с другими способами получения акрилонитрила (из оксида этилена и HCN, из ацетилена и HCN), что вытеснил их из промышленности.

Эта реакция распространена также на получение метакрилонитрила из изобутена.

Около половины всего произведённого акрилонитрила перерабатывается в акриловые волокна — орлон, акрилон, динель, которые являются полимерами или сополимерами акрилонитрила

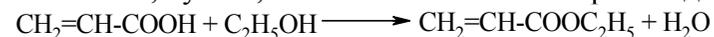


Эти волокна находят широкое применение в производстве одежды, в обивке мягкой мебели, а также в промышленности для получения сополимера стирола и акрилонитрила (САН) и тройного сополимера – акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС). Эти пластмассы недороги, они обладают высокой ударной прочностью и долговечностью.

При гидролизе акрилонитрила образуется акриловая кислота.

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH} + \text{NH}_4\text{HSO}_4$$

Промышленное применение находят эфиры акриловой кислоты – акрилаты. Наиболее важным среди акрилатов является этил-, бутил-, 2-этилгексил- и метилпроизводные.



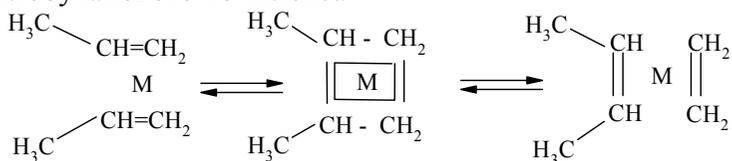
Наиболее существенные рынки сбыта этих соединений связаны с изготовлением покрытий, клеев, мелованной бумаги, добавок к цементу.

Диспропорционирование пропилена

Фирма Phillips Petroleum Co разработала процесс «Triol», посредством которого пропилен диспропорционируется на кобальтовых и молибденовых катализаторах при температуре $150-210^\circ\text{C}$ и давлении $1 \text{ МН}/\text{м}^2$ (10 атм), превращаясь в этилен и н-бутилены.

Полагают, что в этой реакции быстро устанавливается

обратимое равновесие между пропиленом и продуктами его диспропорционирования, которое включает образование на поверхности металлического катализатора квазициклобутанового комплекса



10.3.3. Синтезы на основе бутиленов

Углеводороды C₄ содержатся в продуктах пиролиза тяжёлых фракций нефти. Эти изобутан, н-бутан, бутадиен, изобутилен, бутен-1 и бутен-2 (таблица 10.3).

Таблица 10.3

Структура	Название
1	2
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изобутан
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Изобутилен
CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	Бутен-1
CH ₃ -CH=C=CH ₂	Бутадиен-1,2
CH ₂ =CH-CH=CH ₂	Бутадиен-1,3
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	н-Бутан
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	транс-Бутен-2
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	цис-Бутен-2

Стандартная смесь C₄-углеводородов, выходящая из установки пиролиза газойля имеет следующий состав:

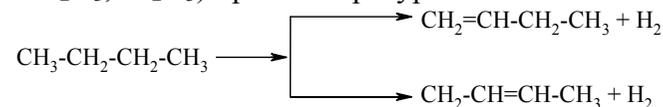
Изобутан 5 %

н-Бутан 5 %
 Бутадиен 42 %
 Изобутилен 18 %
 Бутен-1 18 %
 Бутен-2 12 %

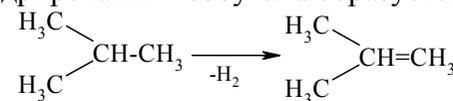
Для разделения этих углеводородов обычное фракционирование не подходит ввиду близости температур кипения некоторых из них. Поэтому применяются методы экстракции, абсорбции и химические реакции.

Бутилены в нефтехимическом синтезе

Бутилены получают дегидрированием бутана в присутствии алюмохромкалиевого катализатора (0,6 % K₂O, 17,4 % Cr₂O₃, Al₂O₃) при температуре 560-620 °C.



При дегидрировании изобутана образуется изобутилен.



Бутилены широко используются для получения бутадиена. Кроме того, они применяются и для других целей. Димеризацией бутиленов получают полимер бензин — высокооктановый компонент моторного топлива.

Но в настоящее время этот процесс вытеснен каталитическим алкилированием изобутана бутиленами с целью производства алкилатов — компонентов высокооктанового топлива.

Реакцию каталитического алкилирования проводят в присутствии кислых катализаторов, например, серной или фтористоводородной кислоты. Реакция протекает по ионно-цепному механизму через промежуточное образование карбокатионов. Поскольку последние легко изомеризуются, конечный продукт представляет собой сложную смесь изомеров.

Протон от катализатора присоединяется к бутену-1, а

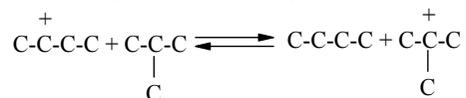
образовавшийся карбокатион взаимодействует с молекулой изобутана, в результате чего образуется н-бутан и третичный бутилкарбокатион. Так зарождается цепь; третичный бутилкарбокатион присоединяется к бутену-1, в результате чего образуется новый карбокатион, имеющий уже восемь атомов углерода. При взаимодействии его с изобутаном получается октан разветвлённого строения, который является целевым продуктом, и третичный бутилкарбокатион, который продолжает цепную реакцию.

Получаемый при этом алкилат (смесь изооктанов) характеризуется высоким октановым числом (100) и является ценным компонентом бензина.

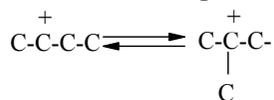
1. Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование олефина:



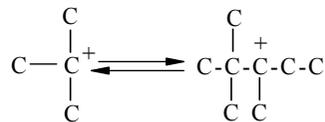
2. При высоком отношении изобутан: бутен бутильный карбоний-ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбоний-иона:



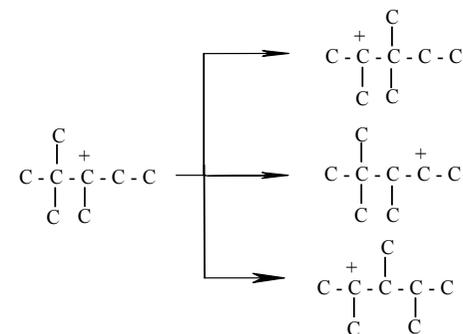
- 2а. Возможна также изомеризация первичного бутильного катиона в третичный без обмена протонами



3. Образовавшийся по реакциям 2 и 2а третичный бутильный карбониевый ион вступает в реакцию с бутеном:



4. Далее вторичный октильный карбокатион изомеризуется в более устойчивый третичный:

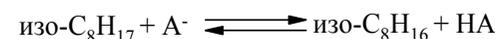


5. Изомеризованные октильные карбокатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса – 2,2,4-, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентаны:



Реакции 2, 3, 4 и 5 представляют собой звенья цепи, повторение которых приводит к цепному процессу.

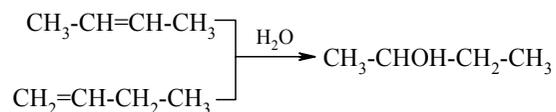
6. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбокатиона карбаниону кислоты:



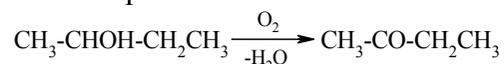
Наряду с основными реакциями C-алкилирования изобутана бутиленами, при которых на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина в процессе протекают и побочные реакции, приводящие к образованию продуктов более лёгких или более тяжёлых, чем целевой продукт, к потере активности и увеличению расхода катализатора. К таковым относят реакции деструктивного алкилирования, самоалкилирования изобутана, C-алкилирования с участием C₃ и C₅ алканов и алкенов, полимеризацию алкенов, сульфирование олефинов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Деструктивное алкилирование происходит в результате β-распада промежуточных карбониевых ионов и приводит к образованию углеводородов C₅-C₇. Скорость этих реакций снижается с понижением температуры.

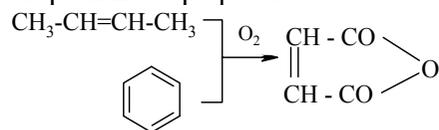
Сернокислотной гидратацией бутиленов получают вторичный бутиловый спирт:



Его используют в качестве растворителя природных смол, эфиров целлюлозы, а также для производства метилэтилкетона (МЭК) — ценного растворителя для нитроцеллюлозы и хлорвиниловых лаков и для депарафинизации смазочных масел. Метилэтилкетон получают дегидрогенизацией, или частичным окислением вторичного бутилового спирта аналогично тому, как ацетон можно получить из изопропилового спирта.



Разработаны также способы окисления бутано-бутиленовых смесей с целью получения малеинового ангидрида. Последний получали раньше парофазным окислением бензола:

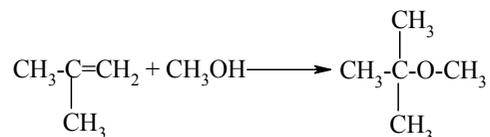


Малеиновый ангидрид используют для получения некоторых алкидных смол.

Применение изобутилена

Изобутилен, находящийся в смеси C₄-углеводородов, используется для получения метилтретичнобутилового эфира (МТБЭ), полиизобутилена и бутилкаучука.

Основная область применения изобутилена как отдельного нефтехимического продукта — это получение МТБЭ — компонента бензина, обладающего высоким октановым числом.



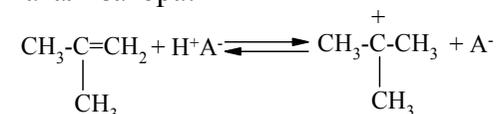
Присутствие кислорода в молекуле МТБЭ способствует более полному сгоранию бензина в двигателе. В резуль-

тате выхлопные газы практически не содержат несгоревших углеводородов.

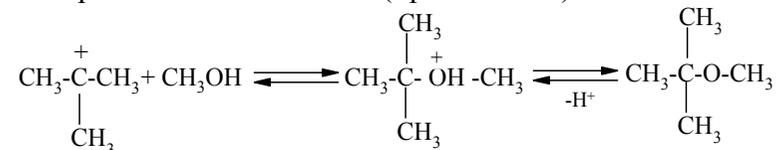
Процесс получения МТБЭ проводится в реакторе с твёрдым катализатором — кислотная ионообменная смола, через который проходит смесь изобутилена и метанола при температуре 50-95 °С и давлении 21 атм. В некоторых модификациях данной технологии в качестве катализатора используется серная кислота. Выход МТБЭ — 98 %.

Реакция синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола протекает, как и С-алкилирование, по цепному карбоний-ионному механизму с выделением 66 кДж/моль тепла, а её равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры.

1. Первой стадией о-алкилирования метанола изобутиленом является протонирование последнего гидрид-ионом кислотного катализатора:



2. Образовавшийся третичный карбониевый ион вступает в реакцию с метанолом (при избытке):



3. Образовавшийся протон далее реагирует с изобутиленом, как и в стадии 1.

4. Причиной обрыва цепи может стать возврат протона к катализатору



Помимо основной целевой реакции о-алкилирования, при синтезе МТБЭ протекают следующие побочные реакции:

- димеризация изобутилена с образованием изооктена;
- гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырьё с образованием изобутилового спирта;
- дегидроконденсация метанола с образованием диме-

тилового эфира:

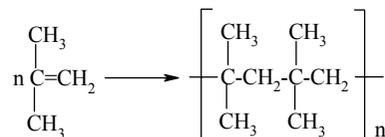


– если в метаноле содержится этанол, то образуется третичный амиловый эфир (ЭТБЭ) и т.д.

Примерно 95 % МТБЭ используется как кислородсодержащая присадка к бензину, предназначенная для повышения октанового числа.

В начале XXI века выяснилось, что МТБЭ является загрязнителем подземных водоносных пластов. Если резервуар для хранения бензина, содержащего МТБЭ, протекает, то углеводороды будут располагаться поверх грунтовых вод или подземного источника воды, в то время как МТБЭ будет уходить из углеводородного слоя и растворяться в воде. Он имеет неприятный вкус и, предположительно, является канцерогеном. Кроме того, он вызывает раздражение глаз и дыхательных путей. МТБЭ имеет низкую температуру вспышки и может быть взрывоопасным.

Изобутилен подвергают полимеризации в присутствии фтористого бора BF_3 при температуре 100°C в растворе жидкого этилена



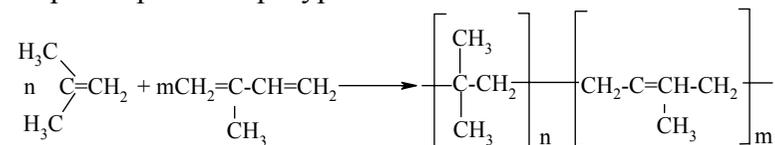
Полиизобутилены с молекулярной массой ниже 50000 представляют вязкие полужидкие продукты и применяются в качестве вязкостной присадки к смазочным маслам.

Полиизобутилены с молекулярной массой выше 50000 являются твёрдыми продуктами. Каучукоподобными свойствами обладают полимеры с молекулярной массой 100000-200000.

Отличительными и ценными свойствами полиизобутилена являются высокие диэлектрические показатели и исключительная стойкость к действию сильных кислот, щелочей и окислителей.

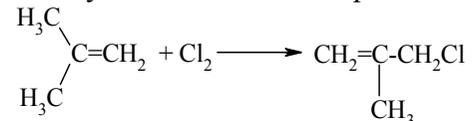
Изобутилен используется также для производства бу-

тилкаучука. При этом изобутилен в присутствии хлористого алюминия, алюминийорганических соединений или фтористого бора подвергают сополимеризации с 2-3 % изопрена при температуре -90°C .

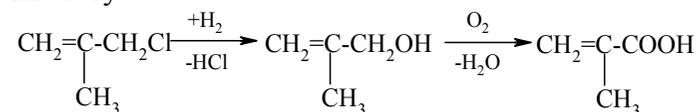


Этот каучук имеет хорошие механические свойства, стоек к действию света и химических реагентов, но имеет малую эластичность при пониженных температурах.

При термическом хлорировании (500°C) изобутилена в газовой фазе получают металилхлорид:



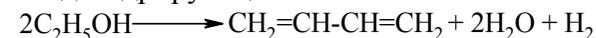
При гидролизе металилхлорида образуется металиловый спирт, окислением которого получают метакриловую кислоту.



Металилхлорид применяется в качестве эффективного инсектицида для обеззараживания зерновых, кроме того, он используется для получения аминов, спиртов, сложных эфиров, пластмасс и др.

10.3.4. Синтезы на основе бутадиена

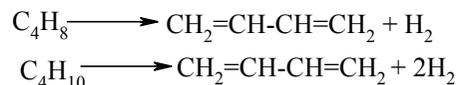
В 1932 году впервые в мире был осуществлён промышленный процесс получения бутадиена по методу Лебедева из этилового спирта в присутствии катализатора ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), обладающего одновременно дегидратирующими и дегидрирующими свойствами.



В качестве побочных продуктов образуются ацетальдегид, бутилены, диэтиловый эфир и другие.

В настоящее время бутадиен получают дегидрированием бутиленов или одностадийным дегидрированием бутана. Кроме того, его выделяют из смесей олефиновых углеводородов, получаемых в термических процессах.

Бутадиен получают из бутана и бутилена в присутствии катализаторов дегидрирования – оксидов или фосфатов металлов: оксид железа (III), оксид хрома (III) или фосфат кальция и никеля при температуре 650 °С и пониженном давлении.



Выход бутадиена в этом процессе составляет 60-65 %. Разработана технология, которая позволяет повысить выход бутадиена до 89 %. При этом в реактор добавляют некоторое количество кислорода, чтобы связать выделяющийся водород.



Для выделения бутадиена из реакционной смеси, содержащей значительное количество других углеводородов C_4 , используется экстрактивная перегонка. В качестве растворителя применяется N-метилпирролидон и диметилформамид.

Самым дешевым источником бутадиена считается в настоящее время бутиленовая фракция продуктов пиролиза легкого бензина. Она получается в количестве 10-20 % от веса сырья и содержит 25-40 % бутадиена. При крупных масштабах пиролиза и централизованной переработке эта фракция становится все более важным сырьём для получения больших количеств бутадиена. Последний можно извлекать из фракций методом экстрактивной дистилляции, используя остальную её часть для каких-либо других целей, или подвергать её комплексной переработке в бутадиен. В этом отношении состав C_4 -фракции пиролиза более благоприятен, чем полученный при крекинге, так как она содер-

жит мало парафинов. При комплексной ее переработке это позволяет избежать первой стадии дегидрирования, сохраняя лишь вторую стадию превращения нормальных бутенов в бутадиен.

Стоимость бутадиена, выделенного из газов пиролиза, примерно на 40 % ниже бутадиена, получаемого двухстадийным дегидрированием бутана.

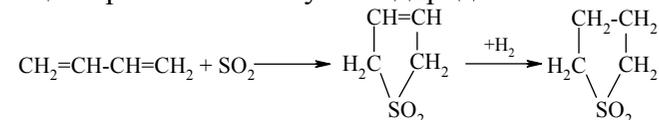
75 % бутадиена используется в промышленности для получения каучуков



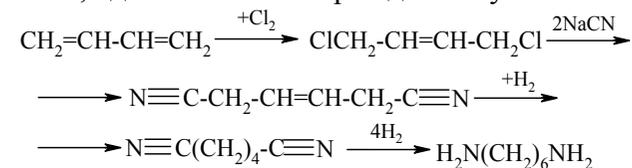
В смеси с другими мономерами получают также бутадиенстирольный, полихлоропреновый, нитрильный и другие каучуки.

Эти каучуки в основном используются в производстве автомобилей – это шины, сальники, изолирующие прокладки.

Бутадиен находит и ряд других применений. Из бутадиена и сернистого ангидрида с последующим гидрированием получают сульфолан – селективный растворитель для экстракции ароматических углеводородов.



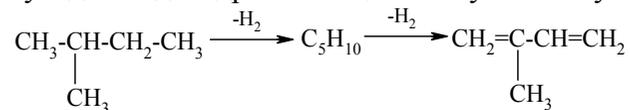
Присоединение одной молекулы хлора к бутадиену с последующим взаимодействием образовавшегося 1,4-дихлорбутена-2 с цианистым натрием является одним из путей производства адипонитрила, а из него — гексаметилендиамина, одного из мономеров для получения нейлона.



10.3.5. Синтезы на основе изопрена

Этот продукт может быть получен двухстадийной дегидрогенизацией изопентана, содержащегося в попутных газах и лёгких нефтяных погонах, или одностадийной де-

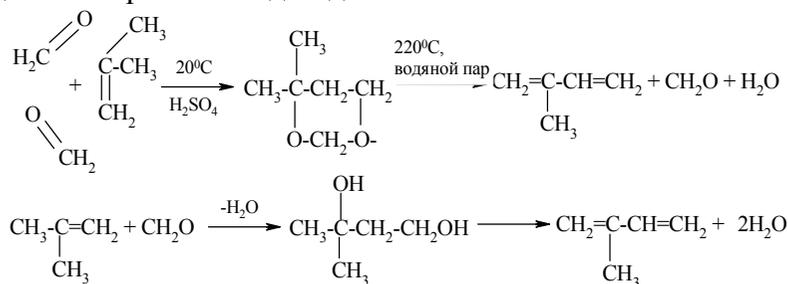
гидрогенизацией изопентенов (изоамиленов), образующихся при термическом крекинге. (Процесс аналогичен получению бутадиена дегидрогенизацией н-бутана и бутенов):



Однако при этом кажущемся столь простым процессе трудно получить изопрен высокой степени чистоты, ибо одновременно образуется много других предельных (метан, этан, пропан, н-пентан) и непредельных (этилен, пропилен, бутилены, н-пентены, пиперилен) углеводородов.

Разработаны процессы получения стереорегулярного полиизопренового каучука (цис-полиизопрена), практически почти идентичного по своим свойствам природному каучуку и значительно превышающего по качеству полибутадиеновый каучук. Но для этой цели требуется изопрен высокой степени чистоты.

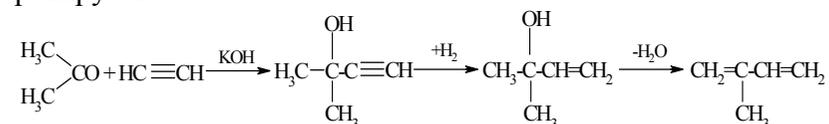
Поэтому разработаны и другие процессы получения изопрена. В одном из них сырьём являются изобутилен и формальдегид. Сначала в присутствии серной кислоты при 20 °С под небольшим давлением осуществляют конденсацию одной молекулы изобутилена с двумя молекулами формальдегида. Образовавшиеся 4,4-диметил-1,3-диоксан и в качестве примеси 3-метилбутандиол-1,3, в присутствии катализатора, содержащего фосфорную кислоту, при 220 °С дают изопрен с выходом до 85-95 %:



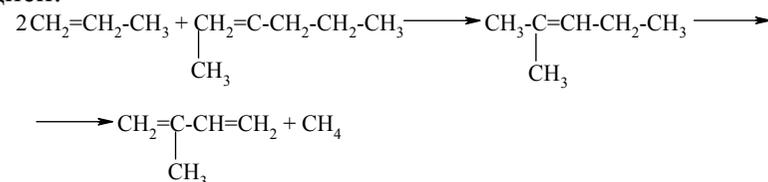
Для этого процесса можно использовать не только чистый изобутилен, но и бутан-бутиленовую фракцию, получаемую в процессе каталитического крекинга и содер-

жащую 15-20 % изобутилена, или аналогичную фракцию, получаемую при пиролизе (после извлечения из неё бутадиена) и содержащую до 35 % изобутилена, поскольку в реакцию вступает только изобутилен.

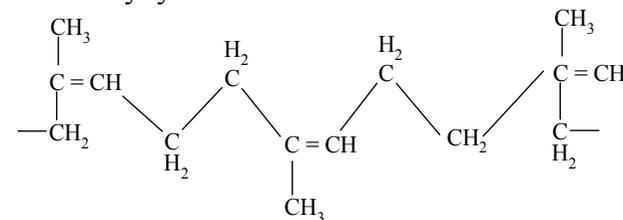
Согласно другому процессу конденсируют ацетилен с ацетоном по методу Фаворского в присутствии твёрдой щелочи. Реакцию эту удобно проводить в среде жидкого аммиака, и тогда выход диметилацетиленилкарбинола достигает 85 %. Затем избирательно гидрируют тройную связь до двойной, а полученный диметилвинилкарбинол дегидратируют:



Интересен путь получения изопрена димеризацией пропилена с последующими изомеризацией и деметанизацией:



Изопрен применяется для производства синтетического полиизопренового каучука – аналога натурального каучука. Полимеризация изопрена проводится в присутствии стереоспецифических катализаторов. Получаемый цис-1,4-полиизопрен имеет ту же молекулярную структуру, что и натуральный каучук:



10.3.6. Синтезы на основе ацетилена

Старый способ получения ацетилена, по которому и сейчас производят около 50 % его, это карбидный процесс, сырьем для которого являются известь и уголь.

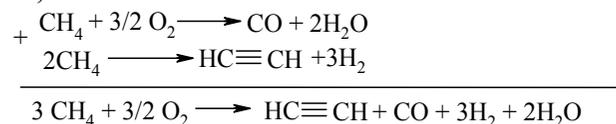
Однако значительно более прогрессивным методом является получение ацетилена из метана или других углеводородов. Для получения ацетилена из метана разработан ряд методов.

Процесс электрокрекинга заключается в том, что метан пропускают через электрическую дугу, где он распадается и дает ацетилен и водород:



После кратковременного нагрева до 1400-1600 °С газ быстро охлаждают. В отходящем газе обычно содержится не более 12 % ацетилена. Процесс требует значительного расхода электроэнергии, порядка 12 квт/ч на 1 м³ ацетилена.

Более перспективным считают окислительный крекинг метана, при котором тепло, затрачиваемое на эндотермическую реакцию образования ацетилена из метана, получают за счёт сгорания части метана в специальных горелках, где при температуре 1600-2200 °С и образуется ацетилен;



Смесь образующихся одновременно оксида углерода и водорода после выделения ацетилена представляет собой синтез-газ — ценное сырьё для ряда синтезов.

Окислительный крекинг этана (и других гомологов метана) считается более экономичным процессом, чем крекинг самого метана.

Перспективным является также пиролиз углеводородов в плазме, которая образуется при нагреве газа до очень высокой температуры. Плазма состоит из заряженных час-

тиц — ионов и электронов; физики часто называют плазму четвертым агрегатным состоянием вещества. На практике в струю плазмы, образовавшейся из водорода или паров воды в результате прохождения их через электрическую дугу, пропускают пары бензина или иного углеводородного сырья. При этом до 90 % углеводородов превращаются в смесь ацетилена и этилена, общее содержание которых в газе достигает 40 %. Для этого процесса характерны полное отсутствие сажеобразования и низкий расход электроэнергии — 4-5 квт/ч на 1 м³ продукта. Чтобы отделить ацетилен, его поглощают жидким аммиаком или диметилформамидом $\text{O}=\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$, в которых этилен не растворяется.

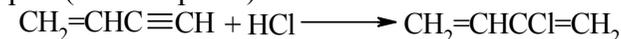
Большое количество ацетилена расходуется для сварочных работ. Но, кроме того, на основе ацетилена осуществлено огромное количество химических синтезов, многие из которых нашли промышленное применение.

Ацетилен, благодаря своей высокой реакционной способности вступает в многочисленные химические реакции — полимеризации, присоединения, конденсации и др.

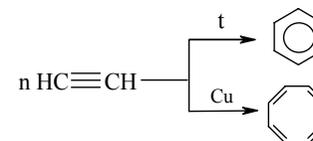
Полимеризация ацетилена в зависимости от условий протекает различно. При пропускании ацетилена через раствор CuCl и NH_4Cl в соляной кислоте при температуре 80 °С образуется винилацетилен:



Эта реакция имеет большое практическое значение. Винилацетилен, легко присоединяя HCl , превращается в хлоропрен (мономер СК):



Возможна полимеризация ацетилена с образованием циклических соединений (бензола, циклооктатетраена и др.):



Полимеризационные превращения ацетилена и его замещённых являются эффективными и экономически вы-

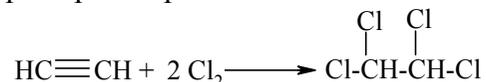
годными способами получения полимеров, содержащих в макромолекулах достаточно протяжённые участки с сопряжёнными связями.



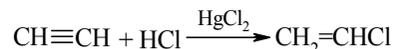
Такие полимеры называются полисопряжёнными системами (ПСС). Они обладают необычными свойствами — высокой проводимостью, фоточувствительностью, каталитической активностью и др.

Изменяя условия полимеризации, можно получать линейные полимеры ацетилена различной степени кристалличности. На их основе получены материалы, обладающие металлической проводимостью. Они получили название органических металлов.

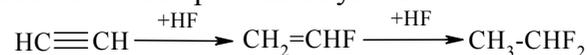
Присоединение галогенов к ацетилену используется для синтеза ряда растворителей:



Гидрохлорированием ацетилена в промышленности получают винилхлорид — мономер, служащий сырьём для изготовления пластических масс:



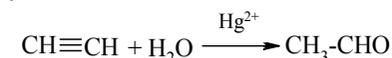
Аналогичным образом к ацетилену присоединяется фтористый водород в присутствии ртутных катализаторов, нанесённых на активированный уголь.



В этом процессе наряду с фтористым винилом получается также этиленфторид: при пиролизе при температуре 700 °С в присутствии медного катализатора он превращается в винилфторид. При полимеризации винилфторида образуются тепло- и светостойкие плёнки.

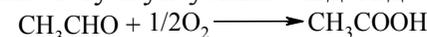
При гидратации ацетилена образуется ацетальдегид. Реакция протекает при каталитическом действии солей

ртути (была открыта М. Г. Кучеровым и обычно называется его именем) :



Ядовитость солей ртути и их летучесть делают этот процесс нежелательным с точки зрения техники безопасности, что и вызвало поиски других, не ртутных катализаторов гидратации ацетилена. Хорошие результаты даёт применение кальцийкадмийфосфатного катализатора, однако в настоящее время в промышленности основное количество ацетальдегида производится окислением этилена.

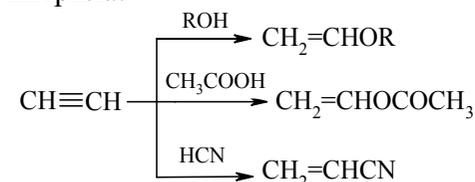
Окислением ацетальдегида кислородом воздуха в присутствии марганцевых и никелевых катализаторов получают уксусную кислоту и уксусный альдегид.



В настоящее время уксусную кислоту получают также жидкофазным окислением бутана или прямогонных бензинов.

Ацетальдегид является сырьём для производства уксусной кислоты, её эфиров и других ценных продуктов.

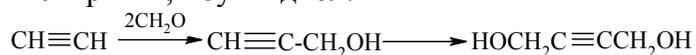
Реакции винилирования — присоединения к ацетилену соединений с подвижным атомом водорода — используют как способ получения виниловых эфиров, винилацетата, акрилонитрила:



Винильная группа в продуктах реакции придаёт им способность к полимеризации, поэтому они используются как мономеры для производства пластических масс. Наибольшее значение имеют простые виниловые эфиры $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, винилацетат $\text{CH}_2=\text{CHOCOSCH}_3$, акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$.

Конденсация с карбонильными соединениями приводит к образованию алкиновых спиртов и гликолей. Таким

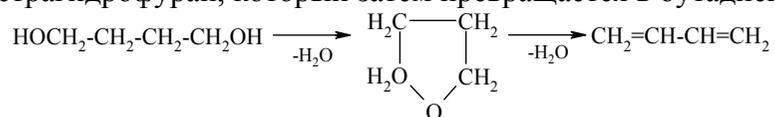
путём из ацетилена и формальдегида получают пропаргиловый спирт и 1,4-бутиндиол:



При гидрировании водного раствора бутиндиола в присутствии катализатора (9 % Cu, 90 % Ni, 1 % Cr, нанесённого на силикагель) при температуре 180-200 °С образуется 1,4-бутандиол



При дегидратации 1,4-бутандиола в присутствии фосфорной кислоты образуется промежуточный продукт — тетрагидрофуран, который затем превращается в бутадиен



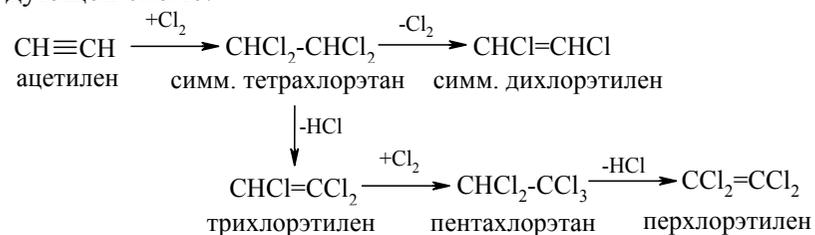
Известен синтез бутадиена из ацетилена через моновинилацетилен



Нитрование ацетилена азотной кислотой происходит с расщеплением тройной связи и даёт тетранитрометан:



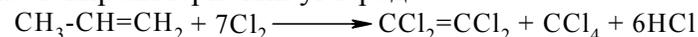
Из ацетилена получают также весьма ценные хлорсодержащие растворители: перхлорэтилен, трихлорэтилен, симметричный дихлорэтилен. Их используют для растворения жиров, масел и смол. Они негорючи и не вызывают коррозии. Особенно ценен перхлорэтилен, широко используемый для сухой чистки одежды. Получаются они по следующей схеме:



Сначала к ацетилену присоединяют две молекулы хлора; если образовавшийся симметричный тетрахлорэтан подвергнуть дехлорированию цинковой пылью, то образуется симметричный дихлорэтилен, а при дегидрохлорировании гашёной известью — трихлорэтилен. Последний можно вновь прохлорировать, образовавшийся пентахлорэтан дегидрохлорировать, при этом получают перхлорэтилен.

Несмотря на кажущуюся сложность и многостадийность этого метода получения перхлорэтилена, он вполне конкурентоспособен с другим методом, по которому перхлорэтилен получают высокотемпературным (500 °С) хлорированием пропилена.

В этом процессе наряду с перхлорэтиленом образуется также четырёххлористый углерод.



ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

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.

11.1. 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.

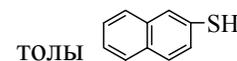
В нефтях сера содержится в виде растворённой элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в виде сложных соединений, содержащих одновременно атомы серы, кислорода и азота.

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 $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \\ \text{(CH}_2\text{)}_n \end{matrix}$ CHSH, ареноалкилтиолы R-ArSH, тионаф-

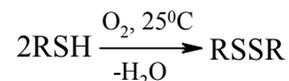


Меркаптаны содержатся во всех нефтях в количестве 2-10 % от общего содержания сернистых соединений. Они сосредоточены в основном в лёгких фракциях нефти, где их содержание может составлять от 40 до 75 % всех сернистых соединений. С повышением температуры кипения фракции их содержание резко падает и во 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 (0,6·10⁻⁴ – 2·10⁻⁶ %).

Это их свойство используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта.

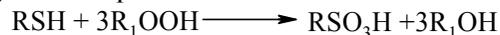
Меркаптаны – очень реакционноспособные соединения, они могут подвергаться превращениям, которые необходимо учитывать при применении нефтепродуктов. В мягких условиях меркаптаны окисляются с образованием дисульфидов.



В жёстких условиях при повышенных температурах в присутствии каталитически активных металлов, под действием сильных окислителей ($\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}_2$) меркаптаны окисляются до сульфокислот и даже до серной кислоты.

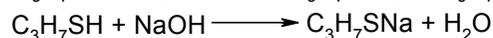
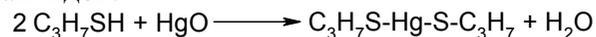


В среде нефтепродуктов меркаптаны взаимодействуют с гидропероксидами, разрушая их, и тем самым тормозят окисление углеводородов



На этом свойстве меркаптанов основано их применение в качестве регуляторов радикальных процессов.

Меркаптаны обладают слабокислыми свойствами, поэтому могут реагировать с оксидами тяжёлых металлов или гидроксидами щелочных металлов с образованием солей — меркаптидов:

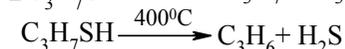


На этом свойстве основано выделение меркаптанов из нефтяных фракций. Однако с увеличением молекулярной массы меркаптанов возрастает склонность меркаптидов к гидролизу и выделение меркаптанов становится затруднительным. Для демеркаптации бензинов применяется обработка их щелочным раствором с добавкой сульфида

натрия.

Из бензинов меркаптаны выделяются также обработкой 25 % раствором этиленамина, из дизельных фракций нефти — двухкратной экстракцией водно-спиртовым раствором щёлочи.

Меркаптаны термически нестабильны, особенно высокомолекулярные гомологи, которые могут разлагаться при температуре ниже 100°C . Низшие меркаптаны при нагревании до 300°C разлагаются с образованием сульфидов и сероводорода, а при более высоких температурах образуются алкен и сероводород:



Меркаптаны являются очень вредной примесью к нефтепродуктам, так как вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах и придают нефтепродуктам отвратительный запах. Содержание меркаптановой серы ограничивается в реактивных топливах до 0,001-0,005 %, а в дизельных — до 0,01 %.

Сульфиды и дисульфиды. Сульфиды (тиоэфиры) — широко распространены в средних дистиллятных фракциях нефти, где они могут составлять более половины всех сернистых соединений. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе составляет 50-80 % от всех сернистых соединений.

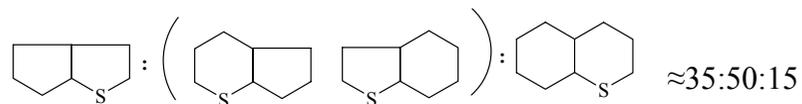
Нефтяные сульфиды подразделяются на две группы: соединения, содержащие атом серы в открытой цепи (диалкилсульфиды — тиаалканы) и циклические сульфиды, в которых атом серы входит в полиметиленовое кольцо. Диалкилсульфиды чаще всего встречаются в нефтях метанового основания, а циклические — в нефтях нафтенового и нафтеново-ароматического типов.



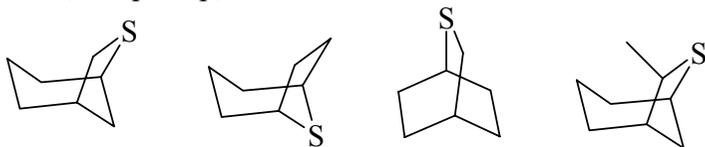
Диалкилсульфиды ($\text{R}_1\text{-S-R}_2$) обнаружены в керосино-

вых фракциях нефти, где могут составлять основную массу сульфидов. С повышением температуры кипения фракции их количество уменьшается и выше 300 °С они практически отсутствуют. Установлено, что углеводородные фрагменты, содержащие более трёх атомов, связаны с атомом серы значительно 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 C₂–C₆. Сведений об алкилциклоалкилсульфидах и алкиларилсульфидах пока немного, некоторые из них идентифицированы из американских нефтей.

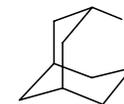
Тиацикланы во многих нефтях составляют главную часть сульфидов средних фракций. Цикл, содержащий атом серы, может входить в состав конденсированной циклической углеводородной системы, включающей до 7 колец. Серосодержащие циклы на 60-70 % состоят из тиациклопентанов и на 30-40 % из тиациклогексанов. Насыщенные углеводородные циклы, конденсированные с серосодержащим кольцом, могут быть пяти- или шестичленными. Например, в американских нефтях обнаружено следующее соотношение бициклических структур:



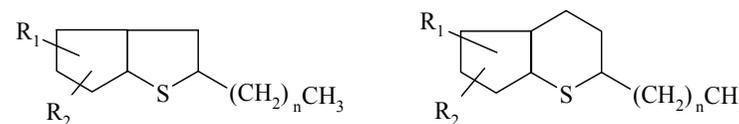
В би- и полициклических соединениях, содержащих кольцо с атомом серы, последний всегда находится в α-положении к соседнему кольцу. Кроме конденсированных структур, включающих атом серы, в нефтях обнаружены полициклические сернистые соединения мостикового строения, например, тиабицикланы типа:



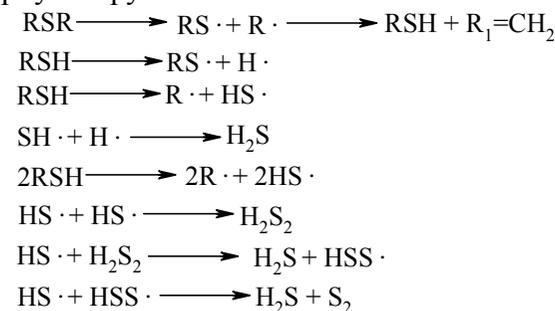
и тиаадамантана



Однако наиболее распространенные бициклические соединения представляют собой алкилзамещённые структуры типа:

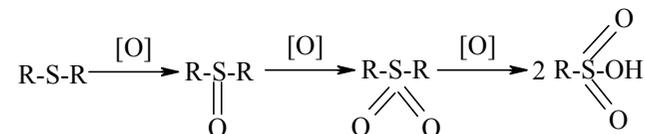


Сульфиды термически устойчивы при низких температурах. При повышенной температуре они образуют свободные радикалы, которые, присоединяя протон углеводородов, превращаются в меркаптаны, алкены, сероводород и элементарную серу по схеме:



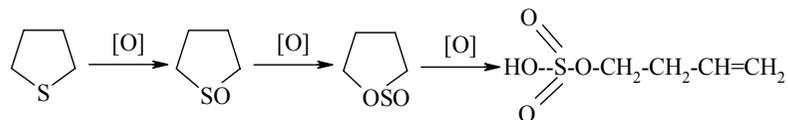
По химическим свойствам сульфиды нейтральные вещества, не реагирующие со щёлочами.

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,

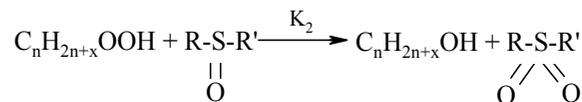
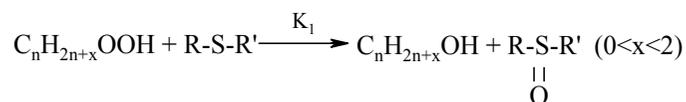
непредельные соединения, альдегиды и кетоны. Тиофан (тетрагидротиофен) окисляется с разрывом кольца по связи C-S:



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
Дисульфиды	0,02-0,05

В присутствии нефтяных сульфидов механизм окисления углеводородов претерпевает изменение: сульфиды снижают скорость образования свободных радикалов по реакции вырожденного разветвления цепей. Сульфиды взаимодействуют с гидропероксидами без образования свободных радикалов:



В дистиллятах с нефтяными сульфидами образуются низкомолекулярные оксосоединения, сульфоксиды и сульфоны.

Нефтяные сульфиды образуют стабильные комплексы донорно-акцепторного типа с галогенами, галогеналкилами

(метилтиоидом и др.), с солями металлов — олова, серебра, ртути, алюминия, цинка, титана, галлия и другими кислотами Льюиса, за счёт передачи неподелённой пары электронов атома серы на свободную электронную орбиталь акцептора. Важнейшие комплексообразователи — хлорид алюминия, тетрагидрид титана, хлорид ртути (II), ацетат серебра, карбонилы железа. Реакции комплексообразования не селективны, в той или иной степени они протекают и с другими типами гетероатомных соединений. Однако в сочетании с другими физико-химическими методами комплексообразование служит важным инструментом установления состава, строения сульфидов.

Образование оксониевых соединений. Образование сульфидов оксониевых соединений основано на взаимодействии гетероатома сульфидов — оснований Льюиса с протоном:

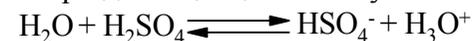


Реакция образования оксониевого соединения характеризуется низкой энергией активации, на полноту превращения оказывает слабое влияние стерический фактор.

Сернокислотная экстракция сульфидов из высокосернистых нефтяных фракций растворами 86-91 %-ной серной кислоты основана на образовании сульфоксониевых соединений:



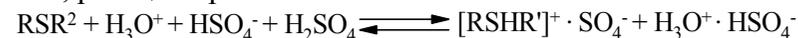
Однако следует учитывать, что при использовании 86 %-ной серной кислоты в растворе находятся ионные пары, образующиеся при диссоциации молекул кислоты:



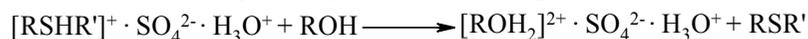
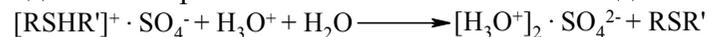
Гидросульфат гидроксония является кислотой Льюиса, образующей с сульфидами сульфоксониевые соединения без их сульфирования:



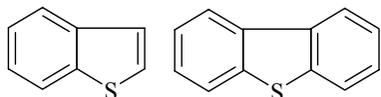
В более концентрированной серной кислоте, например 91 %, реакция протекает по схеме:



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-изо-пропилтиофены. 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

Тетра- 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 π -электронную систему до «ароматического» секстета, а также определяет направленность замещения в тиофеновом кольце: α -положения на несколько порядков активнее β -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.

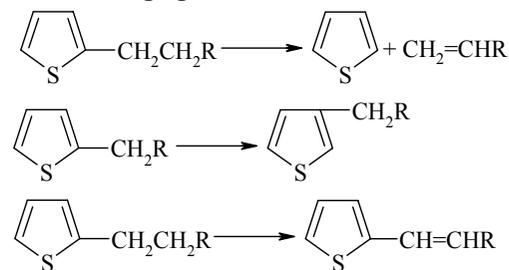
На алюмосиликатном катализаторе крекинг бензотиофенов идет при 450-475 °С, 2-децилтиофена — при 400 °С, 3-циклопентилбензотиофена — при 350 °С. Введение в тиофеновое кольцо заместителей снижает термическую стабильность тем в большей степени, чем сложнее углеводородный радикал.

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).

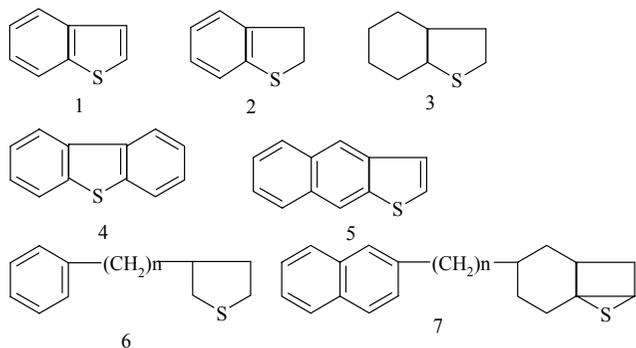
Окисление бензотиофена и 3-метилбензотиофенов до сульфонов протекает с избытком пероксида водорода в уксусной кислоте при 40 °С.

При использовании алкилтиофенов, как химического сырья, возможно, их каталитическое дезалкилирование, изомеризация и дегидрирование по схемам:



Высокомолекулярные сернистые соединения

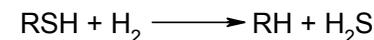
Высокомолекулярные сернистые соединения, попадающие при разгонке в керосиновые и масляные фракции, имеют в основном полициклическое строение. Характерно, что сернистые соединения выделяются при хроматографическом разделении вместе с ароматическими фракциями, что свидетельствует о близости их строения. 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



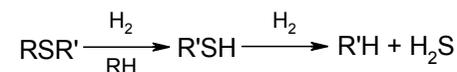
Все серосодержащие соединения нефти, кроме низших меркаптанов химически нейтральны и очень близки по свойствам к аренам нефти. Существующие промышленные

методы разделения такие, как сульфирование, экстракция, адсорбционная хроматография, ректификация малоэффективны и неприемлемы для промышленного применения. Поэтому для удаления серосодержащих соединений используют процесс гидрирования.

Гидрирование проводится в присутствии алюмокобальтмолибденовых или алюмоникельмолибденовых катализаторов на цеолитной основе. (10-40 % MoO₃ и 2-3 % CoO или NiO) при температуре 400-420 °С и давлении 7-8 МПа. При этом меркаптаны превращаются в углеводород и сероводород:



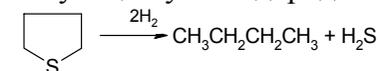
Сульфиды гидрируются через стадию образования меркаптанов:



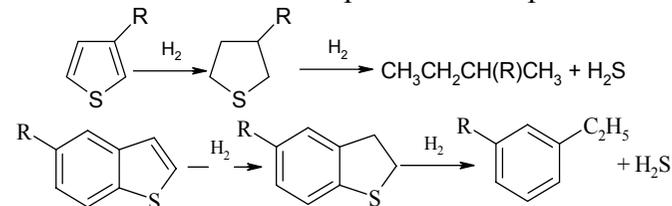
Дисульфиды гидрируются до сероводорода и соответствующих углеводородов также через стадию образования меркаптанов:



В циклических сульфидах, например, тиофане вначале разрывается кольцо, затем отщепляется сероводород и образуется соответствующий углеводород:



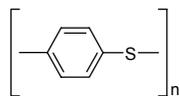
Тиофен, бенз- и дибензтиофен сначала гидрируются до производных тетрагидротиофена, которые затем превращаются в алканы и алкилпроизводные аренов:



Образующийся 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 многотоннажные промышленные процессы по синтезу сернистых соединений, аналогичных нефтяным, имеющих большую народно-хозяйственную ценность. Среди них наибольшее промышленное значение имеют меркаптаны. Метилмеркаптан применяют в производстве метионина — белковой добавки в корм скоту и птице. Этилмеркаптан — одорант топливных газов. Тиолы C₁-C₄ — сырьё для синтеза агрохимических веществ, применяются для активации (осернения) некоторых катализаторов в нефтепереработке. Тиолы от бутилмеркаптана до октадецилмеркаптана используют в производстве присадок к смазочным и трансформаторным маслам, к смазочно-охлаждающим эмульсиям, применяемым при холодной обработке металлов, в производстве детергентов, ингредиентов резиновых смесей. Тиолы C₈-C₁₆ являются регуляторами радикальных процессов полимеризации в производстве латексов каучуков, пластмасс. Среди регуляторов полимеризации наибольшее значение имеют третичный додецилмеркаптан и нормальный додецилмеркаптан. Меркаптаны применяют для синтеза флотореагентов, фотоматериалов, красителей специального назначения, в фармакологии, косметике и многих других областях. Сульфиды служат компонентами при синтезе красителей, продукты их окисления — сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты — используют как эффективные экстрагенты редких металлов и флотореагенты полиметаллических руд, пластификаторы и биологически активные вещества. Перспективно применение сульфидов и их производных в качестве компонентов ракетных топлив, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, пластификаторов, комплексообразователей и т. д. За последние годы резко возрастает применение полифени-

ленсульфидных полимеров.



В промышленности полифенилсульфиды получают поликонденсацией в N-метилпирролидоне п-дихлорбензола с сульфидом натрия.

Они характеризуются хорошей термической стабильностью, способностью сохранять отличные механические характеристики при высоких температурах, великолепной химической стойкостью и совместимостью с самыми различными наполнителями. Твёрдые покрытия из полифенилсульфида наносят на металл, обеспечивая надёжную защиту его от коррозии. Важно ещё подчеркнуть, что в этом полимере почти одна треть массы состоит из серы.

Тиофен и 2-метилтиофен являются эффективными выносителями соединений марганца из карбюраторных двигателей при использовании в качестве антидетонатора циклопентадиенилкарбонилмарганца. В настоящее время этот антидетонатор широко применяется в США, где около 40 % неэтилированных бензинов содержат несвинцовые антидетонаторы.

Учитывая наличие значительных ресурсов серосодержащих соединений в нефтях, исключительно актуальной является проблема их извлечения и рационального применения в народном хозяйстве.

11.2. Кислородные соединения нефти

Содержание в нефти кислорода может быть от 0,1 до 3,5 %. Большая часть этого кислорода входит в состав смолисто-асфальтовых 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).

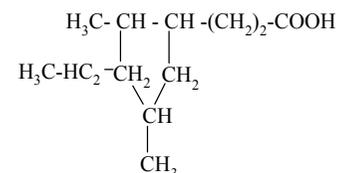
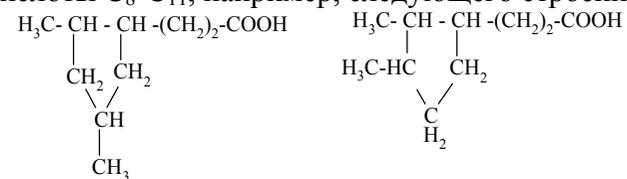
Наиболее распространенными кислородсодержащими соединениями нефти являются кислоты и фенолы, которые обладают кислыми свойствами и могут быть выделены из нефти или её фракций щелочью. Их суммарное количество обычно оценивают кислотным числом — количеством мг КОН, пошедшего на титрование 1 г нефтепродукта.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



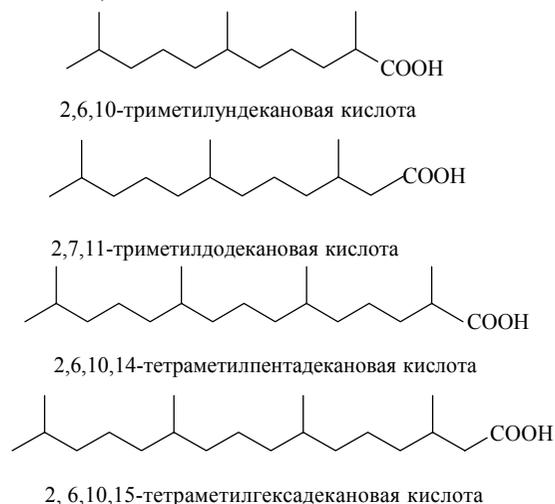
Выделены кислоты как с пятичленным, так и шестичленным нафтенным кольцом. Поскольку эти кислоты оказались производными моноциклических нафтенных с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$, то они получили название нафтенных кислот.

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 нафтенными, 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°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:



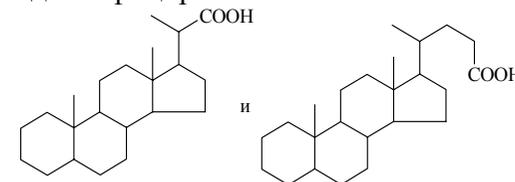
Таким образом, строение алифатических кислот тесно связано со строением алифатических углеводородов тех же фракций и изменяется по аналогичным законам.

Алициклические кислоты особенно характерны для нефтей нафтенового основания. Их содержание в различных нефтях колеблется от 0,03 до 3,0 %.

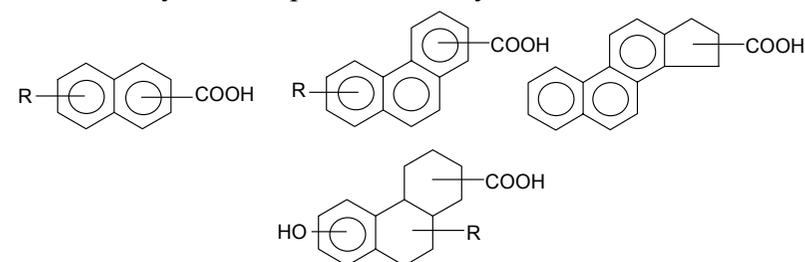
В нефтях обнаружены нафтеновые кислоты, содержащие от 1 до 5 полиметиленовых колец в молекуле. Моно- и бициклонафтеновые кислоты построены в основном из циклопентановых и циклогексановых колец. Карбоксильная группа может находиться непосредственно у углеродного

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).

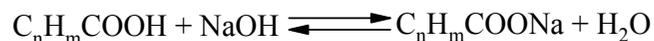
Считается, что в полициклонафтеновых кислотах все циклы сконденсированы в единую систему, причём циклы в основном шестичленные. Сведения о кислотах с неконденсированными полиметиленовыми кольцами отсутствуют. Трициклические нафтеновые кислоты по содержанию в нефти уступают моно- и бициклическим и составляют 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_6-C_9). Например, в западно-сибирских нефтях наблюдается следующая зако-

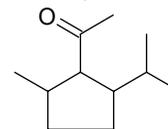
номерность в распределении фенолов, крезолов и ксиленолов: концентрация фенолов возрастает в ряду



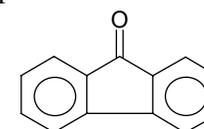
Среди крезолов преобладают орто-изомер, а у ксиленолов 2,4- и 2,5-диметилфенолы.

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:

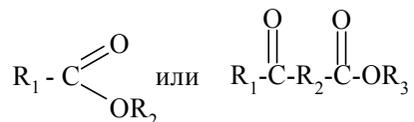


ацетилизопропил-
метилциклопентан

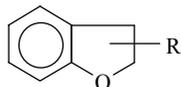


флуоренон

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 алкилди-гидробензофураны (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 нафтеновых 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; мо-нонионефтяные 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.

11.3. Азотистые соединения нефти

Содержание азота в нефти может достигать до 1,7 %, но обычно содержание азота изменяется в пределах 0,02-

0,56 %. Оно снижается с глубиной залегания и мало зависит от входящих пород. Азотистые соединения сосредоточены в высококипящих фракциях и, особенно в тяжёлых остатках. Азотистые соединения обычно делят на две группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.

Азотистые основания могут быть выделены из нефти обработкой слабой серной кислотой. Их количество составляет в среднем 30-40 % от суммы всех азотистых соединений.

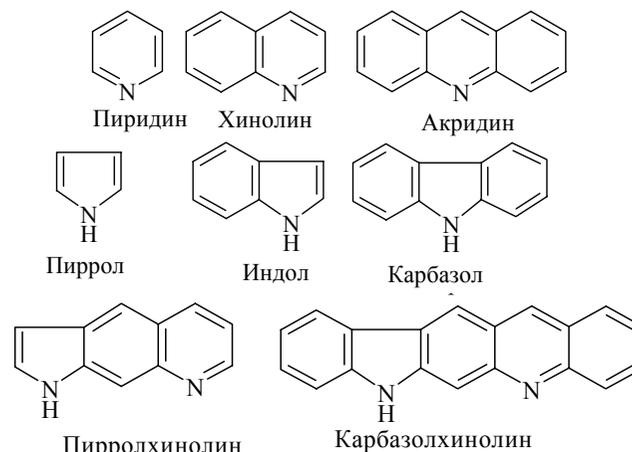
Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном (реже в двух) из колец, с общим числом колец до трёх. В основном они являются гомологами пиридина, хинолина и реже акридина. Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть (иногда до 80 %) азотсодержащих соединений нефти. Они представлены гомологами пиррола, бензпиррола — индола и карбазола. С повышением температуры кипения нефтяных фракций в них увеличивается содержание нейтральных и уменьшается содержание основных азотистых соединений (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Распределение азотистых соединений

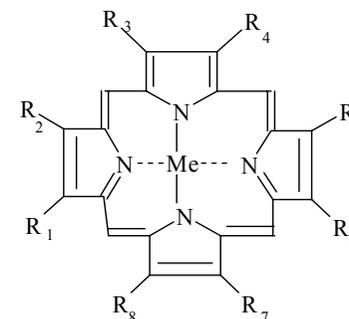
Фракция	N _{общ.} , % мас.	% мас. от N общего	
		N основной	N нейтральный
Нефть	0,64	31	69
300-350 °С	0,04	100	0
350-400 °С	0,15	53	47
450-500 °С	0,49	33	67
>500 °С	1,03	34	66

В кислотных экстрактах газойлевых фракций обнаружены гомологи пирролхинолина, карбазолхинолина, содержащие по два атома азота, один из которых имеет основную функцию, а другой нейтрален.



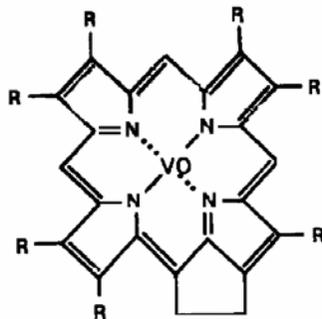
Теоретический интерес, с точки зрения генезиса нефти, представляет обнаружение производных аминокислот. Они содержат карбоксильные и аминогруппы и являются исходным материалом в растениях при биосинтезе гормонов, витаминов, пигментов и др.

Интересным типом азотсодержащих соединений являются нефтяные порфирины, довольно подробно изученные в настоящее время. Они содержат в молекуле 4 пиррольных кольца и встречаются в нефти в виде комплексов с ванадием VO^{+2} или Ni. Порфириновые комплексы чаще всего присутствуют в нефти в виде мономолекулярных соединений типа:



Эти соединения различаются алкильными заместителями $R_1...R_8$. Это могут быть алкилы, алкоксины, изопреноидные радикалы, карбоксильные группы и др. Могут

встречаться порфирины другого типа, которые на периферии содержат конденсированные с пиррольными ароматическое или алициклическое кольцо.



Порфирины по строению похожи на хлорофилл растений, содержащих магниевый комплекс и гемоглобин крови, содержащий железный комплекс. Это позволяет считать порфирины реликтовыми структурами. Порфирины являются биологическими метками нефти и указывают на органическое происхождение нефти.

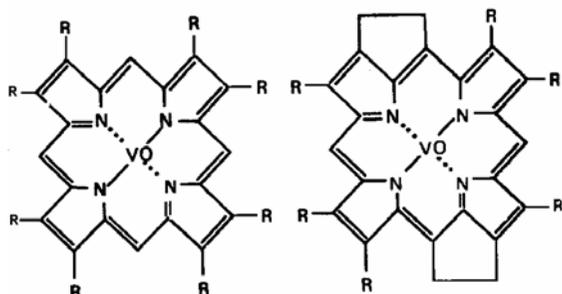


Рис. 11.1. Структура комплексов ванадия с порфинами нефти.

Порфирины содержатся во всех нефтях, причём преимущественно в виде ванадиевых или никелевых комплексов. Количество их довольно значительно – 1-3 кг/т.

Порфириновые комплексы обладают каталитической активностью. Можно предположить, что они являются катализаторами процессов диспропорционирования водорода при генезисе нефти.

Порфирины выделяются из нефти экстракцией полярными растворителями, такими как ацетонитрил, пиридин,

диметилформамид и др.

Извлечение порфиринов из нефти имеет практический интерес, так как было предложено применять соединения порфиринового ряда в качестве катализаторов химических процессов, создания биологически-активных препаратов, в полупроводниковых устройствах.

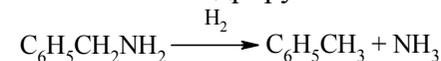
Азотистые основания используются как дезифицирующие средства, ингибиторы коррозии, сильные растворители, добавки к смазочным маслам и битумам, антиокислители.

Основные и нейтральные азотистые соединения достаточно термически стабильны и не оказывают заметного воздействия на эксплуатационные качества нефтепродуктов.

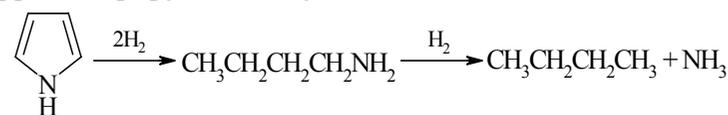
Однако в процессах переработки нефтяного сырья они проявляют отрицательные качества – снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

В процессах гидроочистки нефтепродуктов азотистые соединения превращаются в углеводороды и аммиак.

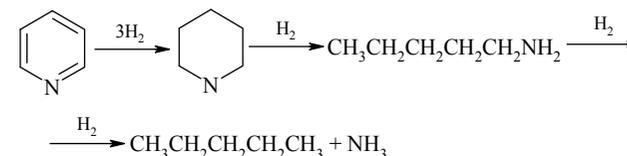
Гидрогенолиз связи C-N протекает труднее, чем связи C-S, поэтому в процессах гидроочистки азот удалить сложнее, чем серу. Легче всего гидрируются амины:



Хуже всего удаляется азот из циклических структур. Пиррол гидрируется до бутана и аммиака:

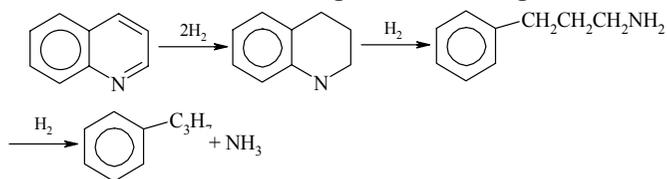


Пиридин превращается в пентан и аммиак по схеме:



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.

11.4. Смолисто-асфальтеновые соединения 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 нафтенно-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, желе-

зо, 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-М-метод, рентгеноструктурная, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, растворимость и т.д.) позволяют лишь дать вероятностное представление о структурной организации, установить количество конденсированных нафтенно-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 углеводе — асфальтены;
- 3) нерастворимые в бензине, толуоле и четырёххлористом углеводе, 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-нафтеновые 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, соединённые 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.

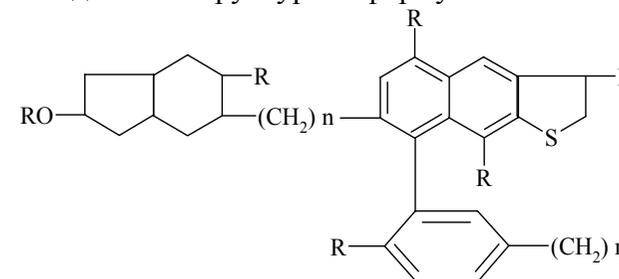
Наиболее существенные отличия смол и асфальтенов проявляются по таким основным показателям, как растворимость в низкомолекулярных алканах, отношение С:Н, молекулярная масса, концентрация парамагнитных центров и степень ароматичности:

Показатель	Смолы	Асфальтены
Растворимость в алканах C ₅ -C ₆	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 (C₃-C₁₂) 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, сложноэфирной и карбонильной.

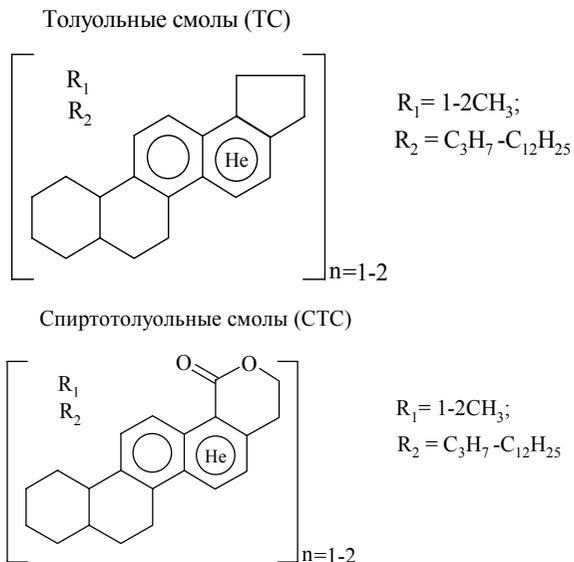
При фракционировании смол наиболее богатые кислородом фракции извлекаются спиртово-толуольной смесью, поэтому они называются спиртово-толуольными смолами.

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 π -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.11.2.).

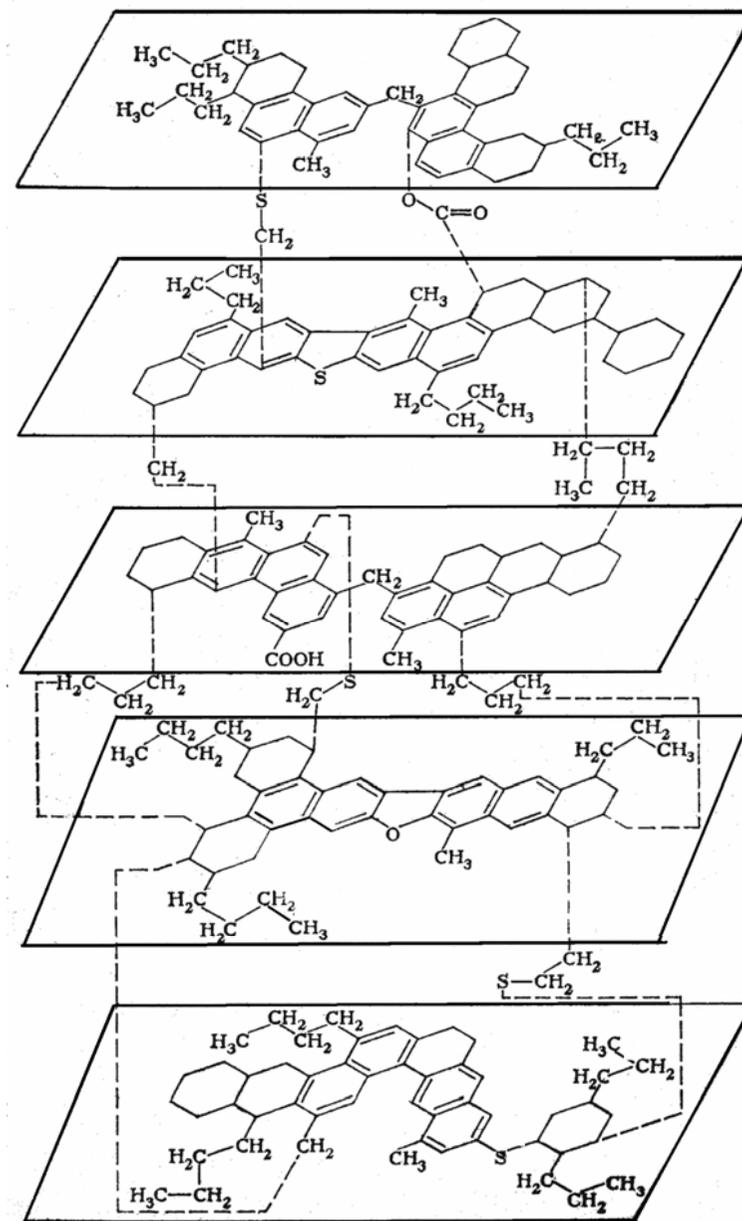
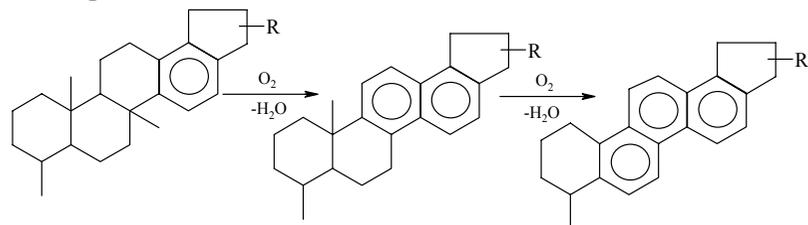


Рис. 11.2. Гипотетические модели асфальтеновых молекул по Залке.

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 н-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 смол 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 высокореакционных 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 идет 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

нафтеновые кольца в центральной части и изолированные бензольные кольца.

В процессе реакции сульфирования асфальтенов также образуются полифункциональные катионообменные вещества, содержащие сульфо-, сульфокарбокислые 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 намечены 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 бессербряной 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 сопро-

вождается 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.

11.5. Микроэлементы нефти

В настоящее время в нефтях различных месторождений обнаружено более 30 элементов – металлов, среди которых: щёлочные и щёлочноземельные 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) элементарноорганические 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 π -системой полиароматических асфальтеновых структур.

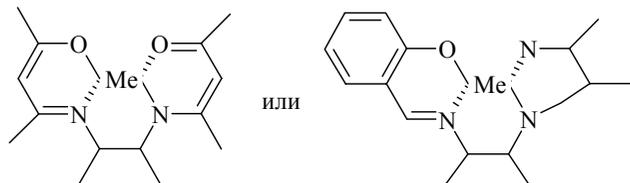
Наличие элементарноорганических соединений в нефти строго не доказано, однако есть косвенные данные о присутствии в нефтях соединений свинца, олова, мышьяка, сурьмы, ртути, германия, таллия, а также кремния, фосфора, селена, теллура и галогенов. Эти соединения встречаются как в дистиллятных фракциях, 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 на-

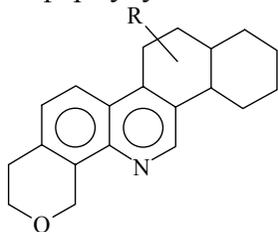
рушено строение порфириновой структуры либо частичным гидрированием входящих в неё циклов, либо, наоборот, конденсацией с порфириновой структурой дополнительных ароматических колец.

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 комплексы 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 (ва-

надилпорфирины) 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.

ГЛАВА 12

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

12.1. Механизм действия поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) относятся к многотоннажным продуктам нефтехимического синтеза. Это моющие вещества, эмульгаторы, деэмульгаторы, смазывающие средства.

Поверхностные явления лежат в основе многих процессов, имеющих важное промышленное значение: смачивание, эмульгирование и деэмульгирование, пенообразование, смазывание и т.д.

Явления сорбции играют важную роль во многих промышленных процессах. Сорбция (на границе жидкость–газ, жидкость–жидкость или твёрдое тело–твёрдое тело) — важнейший фактор, определяющий свойства систем с большой удельной поверхностью.

Между величиной адсорбции и поверхностным натяжением при постоянных температуре и давлении существует соотношение

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{dy}{da},$$

где Γ — поверхностная концентрация (количество вещества, накопленного на единице поверхности раздела фаз); a — активность растворенного вещества; dy — изменение поверхностного натяжения; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В разбавленных растворах величина активности соответствует концентрации ПАВ.

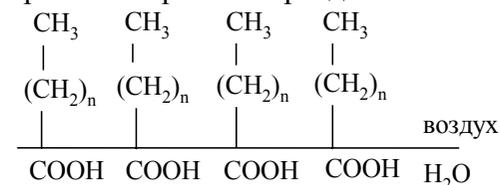
Если увеличение концентрации растворенного вещества приводит к снижению поверхностного натяжения, то растворенное вещество накапливается на поверхности раздела (положительная адсорбция). Наоборот, ес-

ли при возрастании концентрации растворённого вещества поверхностное натяжение увеличивается, то растворенное вещество удаляется с поверхности раздела (отрицательная адсорбция).

Поверхностное натяжение сильно полярных жидкостей (например, воды) уменьшается при растворении в них менее полярных веществ, обладающих меньшим поверхностным натяжением (например, спирта). Две жидкости, полярности которых сильно отличаются, смешиваются плохо. Межфазовое натяжение на поверхности раздела таких систем, как бензол–вода, имеет приблизительно такую же величину, что и для чистых жидкостей (73 дин/см для воды, 29 дин/см для бензола и 33 дин/см на поверхности раздела бензол–вода).

Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей ввести третий компонент, имеющий среднюю полярность (например, жирную кислоту), межфазное натяжение на поверхности раздела может стать меньше величины поверхностного натяжения каждого из компонентов.

Часть молекулы кислоты, представляющая цепь атомов углерода, является неполярной и ориентируется к внешней стороне поверхности раздела:



Минимальная площадь поверхностного слоя соответствует сечению парафиновой цепочки жирной кислоты (около 20 Å). Аналогичные свойства обнаруживаются и у других классов соединений, у которых в молекулах есть полярные элементы (например, сложные эфиры, спирты и т. д.).

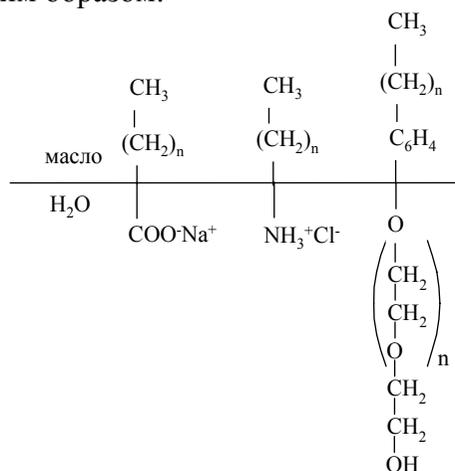
Полярные группы, способные гидратироваться, растворяются и ориентироваться в полярных растворителях,

называют гидрофильными; они могут иметь кислый или основной характер:

$-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{N}(\text{R})_2-\text{N}^+(\text{R})_3$, R_2O , $\text{R}-\text{CONHR}$ и т.д.

Гидрофобные неполярные или слабополярные структурные элементы, растворимые в неполярных органических растворителях, чаще всего представляют собой алкильные цепи (прямые или разветвленные), ароматические моно- или полициклические группы или алкилароматические радикалы.

В системе масло–вода молекулы соединений, имеющих гидрофильную и гидрофобную группы, ориентируются следующим образом:

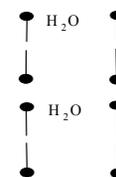


При растворении неорганических электролитов в воде гидратация образующихся при этом ионов приводит иногда к увеличению (сравнительно небольшому) поверхностного натяжения раствора вследствие отрицательной поверхностной сорбции. Так, поверхностное натяжение 10 %-ного водного раствора NaOH около 77 дин/см, а чистой воды — 73 дин/см.

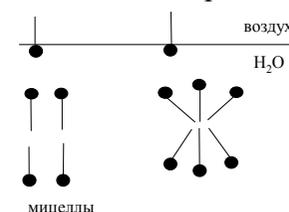
В водных растворах мыл $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}]^-\text{Me}^+$ или других органических соединений, имеющих характер со-

лей (соли алкилсульфокислот, арилсульфокислот, кислых сложных эфиров серной кислоты, четвертичных аммонийных солей), происходит значительная диссоциация молекул. Функциональные группы, имеющие ионные заряды, гидратируются в значительно большей степени, а силы электростатического взаимодействия между ионами с противоположными зарядами намного увеличивают их гидрофильный характер.

В растворах мыл определенной концентрации образуются молекулярные ассоциации анионов $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n\text{OO}^-]$, образующихся при диссоциации солей щелочных металлов жирных кислот. Строение этих мицелл было установлено при помощи рентгеновских лучей (исследовали 15 %-ный водный раствор лаурата калия):



Однако кроме таких мицелл иногда могут образовываться сферические и цилиндрические структуры. Так ориентируются молекулы соединений типа мыл на поверхности и в массе раствора:



Физические характеристики этих систем очень важны с точки зрения эффективности поверхностно-активных веществ, используемых в качестве моющих средств и эмульгаторов, а также процессов полимеризации, протекающих в эмульсии.

Свойства поверхностно-активных веществ оценивают в стандартных условиях (моющая, эмульгирующая, смачиваю-

щая, пенообразующая способности, стабильности эмульсии и пены и т. д.).

Классическими ПАВ являются жировые мыла, вырабатываемые из натуральных жиров и масел.

Натриевое мыло употребляется с незапамятных времён. Несмотря на то, что после второй мировой войны объём потребления этого продукта сократился, он продолжает применяться в мировом производстве туалетных мыл, а во многих странах твёрдое кусковое мыло до сих пор служит наиболее важным моющим средством для стирки.

Наряду с большим числом существенных достоинств моющие средства на основе мыла имеют ряд недостатков, важнейшее из которых — образование нежелательного осадка при стирке в жёсткой воде.

Начиная с конца второй мировой войны, всё более широкое применение находят синтетические ПАВ, которые получают из дешёвого и легкодоступного нефтехимического сырья и во многих случаях обладают лучшим моющим действием, чем мыло.

Синтетические ПАВ разделяются на анионоактивные, катионоактивные, амфотерные и неионогенные (схема 12.1).

схем

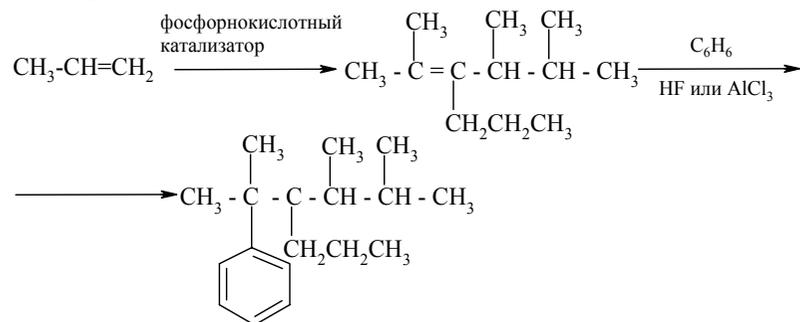
12.2. Анионные поверхностно-активные вещества

12.2.1. Алкилбензолсульфонаты

Анионные ПАВ составляют самый важный в настоящее время класс поверхностно-активных веществ. Наибольшее практическое значение имеют соединения, содержащие насыщенную углеводородную цепь из 10-15 атомов углерода, так или иначе связанную с сульфатной или сульфонатной группой. Эти соединения применяются главным образом для получения бытовых стиральных порошков и средств для мытья посуды.

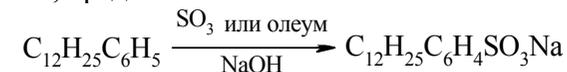
Биохимически неразлагаемые алкилбензолсульфонаты с разветвленной алкильной группой. Первыми из синтетических анионных ПАВ многотоннажными промышленными продуктами стали соединения на основе алкилбензолов, получаемых путём тетрамеризации пропилена и присоединения образующейся смеси сильно разветвленных додеценов к бензолу.

Тетрамеризация пропилена, так же как и последующее алкилирование бензола по Фриделю-Крафтсу, протекает через промежуточные карбониевые ионы, в которых могут происходить перегруппировки углеродного скелета и процессы гидридного сдвига.



Из додецилбензолов можно получить с очень высоким выходом додецилбензолсульфонат натрия, который является хорошим ПАВ, обладающим превосходной пенообразующей способностью. К тому же он вырабатывается из де-

шевого и легкодоступного сырья, вследствие чего этот продукт полностью отвечает всем техническим и экономическим требованиям, предъявляемым синтетическим ПАВ.



Поскольку додецилбензолсульфонат натрия гораздо лучше растворим в воде, чем натриевое мыло, при стирке с додецилбензолсульфонатными моющими средствами в жесткой воде необходимо вводить в них активные добавки. Эффективной и дешевой активной добавкой может служить триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Стиральные порошки на основе додецилбензолсульфоната и триполифосфата натрия, получившие широкое распространение после второй мировой войны, к концу 50-х годов почти полностью вытеснили в большинстве промышленно развитых стран мыльные стиральные порошки. Однако в настоящее время стало очевидным, что моющие вещества на базе тетрамеров пропилена имеют один очень серьезный недостаток — они довольно медленно подвергаются биохимическому разложению. Это означает, что значительная часть додецилбензолсульфоната натрия, попавшего в систему бытовой канализации, проходит без изменения через водоочистные сооружения и поступает в реки и озера, вызывая появление неприятной пены на поверхности очистных и природных водоёмов. Такая пена нежелательна не только с эстетической точки зрения, но и потому, что она сильно затрудняет процесс водоочистки и мешает нормальному поступлению атмосферного кислорода в природные воды. Отсюда следует, что применение биохимически неразлагаемых ПАВ в районах с высокой плотностью населения совершенно недопустимо.

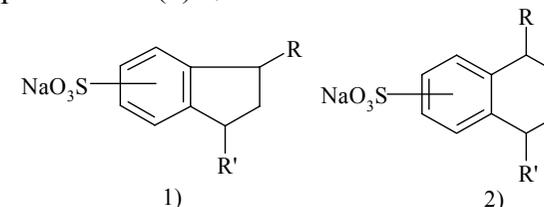
Биохимически разлагаемые алкилбензолсульфонаты с неразветвленной алкильной группой. Медленность биохимического разложения алкилбензолсульфонатов, полученных на базе тетрамеров пропилена, обусловлена высокой степенью разветвленности их алкильной группы. Алкил-

бензолсульфонаты натрия с прямой алкильной цепью гораздо быстрее подвергаются биохимическому разложению. В начале 60-х годов было разработано и реализовано в промышленности несколько методов получения линейных алкилбензолов, и в настоящее время производимые на их основе алкилбензолсульфонаты уже вытеснили в большинстве промышленно развитых стран ПАВ на основе тетрамеров пропилена. Эти алкилбензолсульфонаты дешёвы, обладают отличными моющими свойствами и, поэтому считаются самыми лучшими из существующих сейчас ПАВ. Хотя в ряде случаев с ними успешно конкурируют некоторые позднее появившиеся ПАВ, можно полагать, что они долго будут сохранять важное значение.

Неразветвлённые длинноцепочечные боковые алкильные группы в этих алкилбензолсульфонатах получают из жидких *n*-парафинов C_{10} - C_{15} или из твёрдого парафина (фракции C_{10} - C_{35}). Исходные жидкие парафины выделяют из керосиновых дистиллятов нефти путем селективной адсорбции на молекулярных ситах или карбамидной депарафинизации. Оба эти метода дают парафины с прямой цепью, имеющие степень чистоты свыше 90 %. Полученные *n*-парафины переводят в монохлорпроизводные или в олефины с неконцевой двойной связью, которыми алкилируют бензол по реакции Фриделя-Крафтса. Твёрдый парафин подвергают крекингу в олефины с концевой двойной связью (α -олефины), имеющие самую различную длину цепи. Образующуюся смесь разгоняют, отбирая фракцию C_{10} - C_{15} , которую используют для алкилирования бензола.

Хлорирование парафинов — это радикальная реакция, которая дает смесь продуктов замещения. Например, при хлорировании додекана получают почти в равных соотношениях 2-, 3-, 4-, 5- и 6-монохлордодеканы наряду с меньшим количеством 1-изомера. В реакцию вступает лишь 20-30 % парафина, так как при большей степени конверсии образуются значительные количества полихлорпроизводных. Последнее недопустимо по той причине, что

в этом случае резко снижается качество конечного продукта из-за присутствия в нём большого количества примесей динатриевых солей алкиленди(бензолсульфокислот), а также моносульфонатов натрия, содержащих индановые (1) и тетралиновые (2) циклы.



Смесь хлорпарафинов и парафина после стадии хлорирования направляют в алкилатор, где её обрабатывают большим избытком бензола в присутствии хлористого алюминия как катализатора. Избыток бензола и парафин отгоняют и возвращают на соответствующие стадии процесса, а алкилбензол очищают путём ректификации. Свойства линейных алкилбензолсульфонатов натрия зависят как от длины алкильной цепи, так и от места её соединения с бензольным кольцом. Например, 2-(сульфофенил)алканы значительно отличаются по свойствам от своих изомеров, в которых сульфофенильная группа связана с одним из центральных углеродных атомов алкильной цепи, и в частности уступают им по пенообразующей способности.

Изомерный состав алкилбензола частично определяется изомерным составом олефина или хлорпарафина, используемого для алкилирования бензола, однако главную роль играют условия алкилирования и природа катализатора. Фтористый водород вызывает изомеризацию олефинов, а $AlCl_3$ способен изомеризовать олефины, хлорпарафины и полученные алкилбензолы. Степень изомеризации этих соединений можно варьировать, подбирая условия реакции. Так, содержание 2-фенилдодекана в продукте алкилирования бензола додецем-1 можно изменять в пределах от 14 % (катализатор Hf , температура $55\text{ }^{\circ}C$, растворитель – гексан) до 44 % (катализатор $AlCl_3$, температура $0-5\text{ }^{\circ}C$, без растворителя). Алкилбензолы с низким содержанием 2-

фенилалкана обычно считаются наиболее ценными полу-продуктами, и рядом фирм разработаны собственные методы регулирования реакций изомеризации с тем, чтобы свети к минимуму присутствие этого изомера.

Сульфирование. Алкилбензолы в промышленности сульфорируют олеумом или газообразной трёхокисью серы. Оба эти реагента дают высокие выходы и приводят к преимущественному образованию n-моносulьфоkислоты.

Метод сульфирования олеумом, не требующий сложного оборудования, был первым методом получения алкилбензолсульфонатов и широко применяется до сих пор. По этому методу алкилбензол обрабатывают избытком олеума (обычно 20 %-ного), превращая его с выходом более 95 % в сульфокислоту. Затем к реакционной смеси добавляют воду с таким расчетом, чтобы концентрация серной кислоты снизилась до ~71 %. При этом сульфомасса разделяется на два слоя: слой разбавленной серной кислоты и слой алкилбензолсульфокислоты, содержащей около 10 % H₂SO₄. Алкилбензолсульфокислоту отделяют и нейтрализуют раствором едкого натра. Полученная паста, содержащая 40-55 % алкилбензолсульфоната и 5-6 % сульфата натрия, пригодна для переработки в большинство товарных моющих средств.

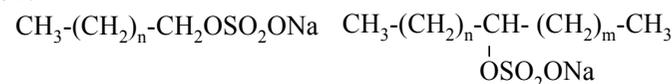
Метод сульфирования трёхокисью серы позволяет избежать применения избытка серной кислоты и является самым экономичным. Реакция SO₃ с алкилбензолами протекает чрезвычайно быстро и сопровождается выделением большого количества тепла. Избыток трёхокиси серы нежелателен, так как при этом получается окрашенный продукт. Современный процесс сульфирования заключается в пропускании газообразного SO₃, разбавленного воздухом (до концентрации SO₃ 3-10 % по объёму), над плёнкой алкилбензола, стекающего по поверхности теплообменника. Это обеспечивает эффективную абсорбцию трёхокиси серы из газового потока и быстрый отвод теплоты реакции. Такая конструкция сульфуратора позволяет точно регулиро-

вать температуру и соотношение SO₃ и алкилбензола и получать высококачественный продукт, практически не содержащий серной кислоты. Далее сульфокислоту, как обычно, нейтрализуют раствором едкого натра, получая 40-60 %-ную пасту, пригодную для переработки в товарные моющие средства.

12.2.2. Алкилсульфаты

Поверхностно-активные и моющие вещества типа алкилсульфатов составляют до 25-30 % общего производства синтетических моющих средств. Их разделяют на две главные группы:

- 1) первичные алкилсульфаты, получаемые из первичных спиртов C₁₂-C₁₈;
- 2) вторичные алкилсульфаты (типолы), синтезируемые из олефинов примерно с тем же числом углеродных атомов:



первичный-алкилсульфат вторичный-алкилсульфат

Моющие свойства алкилсульфатов зависят от строения и длины углеродной цепи, а также от положения сульфозфирной группы. Так, они сильно снижаются при разветвлении углеродной цепи, вследствие чего для синтеза алкилсульфатов используют спирты и олефины с прямой цепью углеродных атомов. Максимальная моющая способность наблюдается у алкилсульфатов с концевым положением сульфозфирной группы (т. е. у первичных) и постепенно уменьшается, когда эта группа находится все дальше от конца цепи. Для пентадецилсульфата C₁₅H₃₁OSO₂ONa данная зависимость выглядит так:

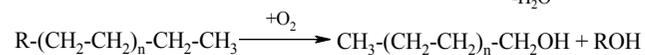
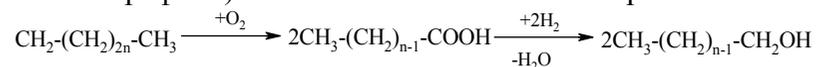
Номер атома углерода с OSO ₂ ONa-группой...	1	2	4	6	8
Моющая способность, %.....	120	100	80	50	30
Максимальная моющая способность для первичных					

алкилсульфатов достигается при 12-16 углеродных атомах в цепи, для вторичных алкилсульфатов — при 15-18. В случае 1-алкилсульфатов моющая способность изменяется в следующем ряду:

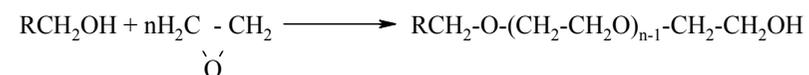
Число атомов углерода	11	13	15	17	19
Моющая способность, %	20	40	120	140	130

Таким образом, для синтеза моющих веществ типа алкилсульфатов наиболее пригодны первичные спирты и α -олефины C_{12} - C_{18} с прямой углеродной цепью. Исходными веществами обычно служат:

- а) первичные спирты, получаемые из кашалотового жира и других природных веществ (лауриловый $C_{12}H_{25}OH$, миристиловый $C_{14}H_{29}OH$, цетиловый $C_{16}H_{33}OH$, октадециловый $C_{18}H_{37}OH$, ненасыщенный олеиловый $C_{18}H_{35}OH$ и др.);
 б) синтетические первичные спирты C_{12} - C_{18} (смесь гомологов), получаемые гидрированием кислот (продуктов окисления парафина) или окислением алюминийтриалкилов:



- в) оксиэтилированные высшие спирты, алкилфенолы и др.:



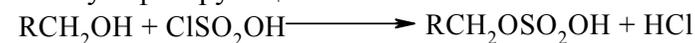
- г) α -олефины C_{12} - C_{18} (смесь гомологов), полученные крекингом парафина, синтезом из CO и H_2 на железном катализаторе или алюминийорганическим синтезом;
 д) смесь главным образом вторичных спиртов C_{12} - C_{18} , полученная непосредственным окислением мягкого парафина.

Моющие свойства первичных алкилсульфатов очень хорошие, и эти соединения относятся к числу лучших поверхностно-активных веществ; им несколько уступают по качеству вторичные алкилсульфаты. Моющие средства на основе алкилсульфатов выпускают в виде жидких составов (с 20-40 % активного вещества) или порошков. Их

применяют для стирки одежды, мойки тканей, шерсти, различных изделий и т. д.

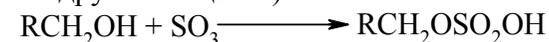
Получение алкилсульфатов из спиртов

Синтез первичных алкилсульфатов был первоначально реализован с применением хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфатирующего агента:



Реакцию вели, постепенно добавляя хлорсульфовую кислоту в спирт при энергичном перемешивании и охлаждении реакционной массы. Соотношение реагентов почти стехиометрическое, в некоторых случаях с добавлением растворителей, облегчающих удаление HCl без чрезмерного вспенивания. В этом варианте можно осуществлять непрерывный процесс (время контакта около 1 мин), почти полностью исключая образование диалкилсульфата. Нежелательной побочной реакцией является превращение части спирта в алкилхлорид.

Энергично протекает взаимодействие спиртов с серным ангидридом (но не с олеумом, который обуславливает образование других веществ):



Ввиду высокой экзотермичности и скорости процесс проводят в растворителях или чаще при барботировании серного ангидрида, разбавленного инертным газом или воздухом, через спирт при температуре около 40 °C с интенсивным охлаждением реакционной массы.

Для сульфатирования соединений, чувствительных к действию других сульфатирующих агентов (оксиэтилированные алкилфенолы и др.), ограниченное применение нашла сульфаминовая кислота, реакция с которой протекает при 125 °C в течение примерно 2 ч:



Достоинство перечисленных сульфатирующих агентов состоит в необратимости реакции, что снижает их расход и делает их особенно пригодными для сульфатирования спиртов, отличающихся малой реакционной способностью, или менее выгодными условиями равновесия при взаимодействии с серной кислотой. Тем не менее в промышленности применяют главным образом серную кислоту как более дешевый реагент. Но её нужно использовать в возможно более концентрированном виде (обычно 98-100 %-ную) и в избытке по отношению к спирту, достигающем на практике 70-80 %. Реакционная масса содержит непревращенные кислоту и спирт, моноалкилсульфат и небольшое количество диалкилсульфата. Процесс с серной кислотой оказывается более длительным, чем с другими агентами. При периодическом оформлении его ведут в реакторе с мешалкой при 30-50 °С, постепенно добавляя спирт к кислоте. Операция продолжается несколько часов и заканчивается, когда реакционная масса становится полностью растворимой в воде.

Предложен непрерывный способ получения алкилсульфата путём кратковременного контакта (2 мин) спирта и серной кислоты в реакционных устройствах, обеспечивающих сильное перемешивание и турбулизацию потока с саморазогреванием массы до 70-75 °С, например, смешение в насосе и пропускание через реакционный змеевик. Непременным условием при этом является моментальная «закалка» реакционной массы по выходе из реактора путем охлаждения ее водой или нейтрализации щелочью. Побочные реакции протекают в меньшей степени, чем при периодическом методе, но в сульфомассе содержится больше непрореагировавшего спирта, который можно, однако, регенерировать путём сепарации или экстракции из нейтрализованного раствора.

Описанными методами можно синтезировать алкилсульфаты из смеси вторичных спиртов, получаемых окислением мягкого парафина. Однако вторичные спирты, как

известно, сульфатируются значительно труднее первичных, поэтому сульфатирование серной кислотой связано с определенными затруднениями и идет с более значительным образованием побочных веществ.

Получение алкилсульфатов из олефинов

При синтезе алкилсульфатов из α -олефинов применяют менее концентрированную серную кислоту (92-95 %-ную) и притом в меньшем избытке (15-20 %), чем при использовании спиртов.

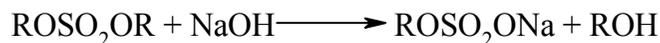


Это обусловлено необратимостью реакции с олефинами при низкой температуре и малым влиянием воды, вносимой с кислотой. В данном случае предотвращение побочных реакций путем сокращения времени контакта и понижения температуры имеет еще большее значение, чем при синтезе алкилсульфатов из спиртов. Обычно рекомендуется температура 5-10 °С (но не выше 20 °С) при времени контакта 5 мин и меньше.

Реакция между высшими α -олефинами и концентрированной серной кислотой протекает практически моментально, и процесс лимитируется скоростью диффузии олефина в кислотную фазу и интенсивностью отвода тепла. Оба эти фактора зависят, в свою очередь, от степени перемешивания и турбулизации реакционной массы.

Эмульгирование реагентов обычно осуществляется в центробежном насосе, после которого смесь поступает в реактор с внутренним или выносным охлаждением (хладоагент — кипящий пропан, хлористый метил). По выходе из реактора сульфомассу немедленно нейтрализуют едким натром, чтобы избежать дальнейшего развития побочных реакций. При этом нейтрализуется и избыточная серная кислота, переходящая в сульфат натрия.

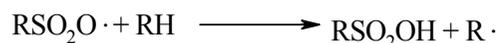
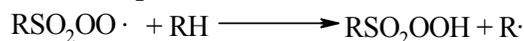
Следующая стадия — гидролиз побочнообразовавшегося диалкилсульфата — осуществляется при нагревании:



Полученная масса содержит сульфат натрия, моноалкилсульфат, непрореагировавший олефин и выделившийся при гидролизе спирт. Для отделения сульфата натрия её обрабатывают этиловым или изопропиловым спиртом, причём водный раствор сульфата натрия отделяется в виде нижнего слоя. Спиртовой раствор алкилсульфата разбавляют водным конденсатом и экстрагируют из него углеводороды и высший спирт бензином или лигроином. Водно-спиртовой раствор алкилсульфата далее поступает в испарители, где отгоняются спирт-растворитель и основная масса воды. Из куба последнего испарителя отводится водный раствор алкилсульфата заданной концентрации.

12.2.3. Алкилсульфонаты

Линейные алканы можно непосредственно превратить в ПАВ общей формулы $\text{RR}'\text{CHSO}_3\text{Na}$ по реакции с двуокисью серы и кислородом. Эта реакция, называемая реакцией сульфоокисления, протекает по радикально-цепному механизму и инициируется УФ-светом или γ -излучением. Наблюдаемые закономерности сульфоокисления индивидуальных *n*-алканов можно объяснить в рамках следующих элементарных реакций (символом RH обозначена молекула алкана):



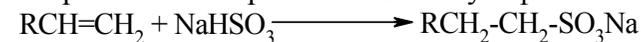
Одной из замечательных особенностей сульфоокисления является то, что после того, как поглотится определен-

ное небольшое количество лучистой энергии, дальнейшее облучение можно прекратить, поскольку процесс становится самоподдерживающимся. Действительно, если после выхода процесса на стационарный режим и прекращения облучения остановить подачу двуокиси серы и кислорода, то реакция может ещё 2-3 суток находиться как бы в скрытом состоянии и вновь начинает энергично идти при возобновлении пропускания SO_2 и O_2 . Это явление обусловлено промежуточным образованием надсульфокислот, которые играют роль химических инициаторов. В результате сульфоокисления получается смесь вторичных алкилсульфокислот; для подавления образования дисульфокислот, которые слишком полярны и, поэтому обладают низкими поверхностно-активными свойствами, процесс проводят с использованием большого избытка алкана. Последний отделяют от алкилсульфокислот в сепараторе и возвращают на стадию сульфирования.

Если в исходном парафине присутствуют примеси олефинов или разветвлённых алканов, то они ингибируют реакцию сульфоокисления. Возможно, что эти соединения улавливают реакционноспособные радикалы, образуя неактивные аллильные или третичные алкильные радикалы, не способные к эффективному продолжению цепного процесса. Один из путей практического решения данной проблемы заключается в том, что реакцию начинают со специально очищенным парафином, а когда процесс выйдет на режим, вместо него используют менее чистый алкан, получаемый с помощью обычных промышленных методов (например, путём карбамидной депарафинизации).

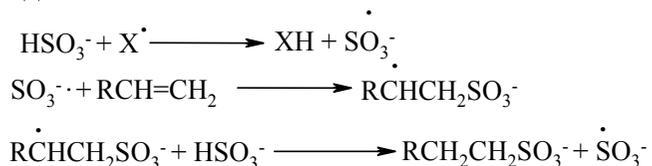
Вторичные алкилсульфонаты легко подвергаются биохимическому разложению и хорошо зарекомендовали себя как моющие вещества в различных областях применения.

Присоединение бисульфита натрия к α -олефинам приводит к образованию первичных алкилсульфонатов натрия.



Эта реакция тоже идет по цепному радикальному ме-

ханизму (инициаторами обычно служат перекиси, например, трет-С₄Н₉ООСОС₆Н₅) и включает следующие основные стадии:



Главной проблемой при осуществлении данного процесса является подбор растворителя, который был бы способен растворять как неполярный олефин, так и бисульфит натрия. Чаще всего используются смеси низших спиртов (например, изопропилового) с водой, которые хотя и не дают гомогенного раствора в начале реакции, но достаточно хорошо растворяют оба реагента.

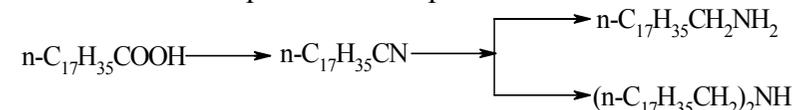
Первичные алкилсульфонаты натрия, полученные этим методом, довольно плохо растворимы в воде, что ограничивает возможность их применения. Однако они могут быть использованы в комбинации с другими ПАВ.

12.3. Катионные поверхностно-активные вещества

В молекуле катионных ПАВ гидрофобная алкильная цепь присоединена к положительно заряженной гидрофильной группе. Все практически важные поверхностно-активные вещества этого класса представляют собой соединения четвертичного аммония или амины.

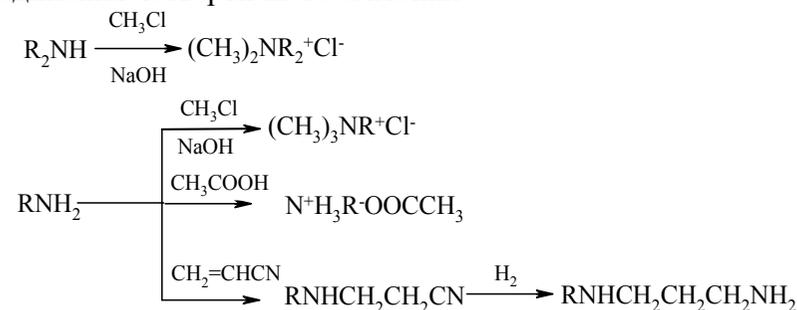
Наиболее распространенный путь их синтеза базируется на жирных кислотах с длинной цепью. Последние, взаимодействием с аммиаком при температуре 200-300 °С переводят в нитрилы, которые далее гидрируют либо в соответствующие первичные амины, либо во вторичные амины, содержащие в молекуле две алкильные группы с длинной цепью. Первичные амины, такие, как н-октадециламин, получают при проведении гидрирования на скелетном никелевом катализаторе при температуре 100-150 °С и давлении 1,5-7 МН/м² (15-70 атм) в присутствии аммиака, добавляемого,

чтобы подавить образование вторичного амина.

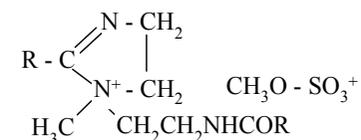


Вторичный амин, например ди-(н-октадецил)амин, образуется при температуре выше 200 °С и удалении из реактора образующегося аммиака.

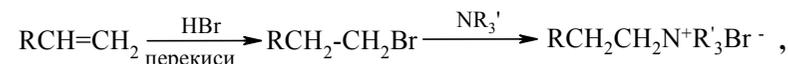
Из аминов получают ряд производных, используемых в качестве ПАВ, причём наиболее важными являются соединения четвертичного аммония.



Другую важную группу веществ данного класса составляют соли четвертичного имидазолиния (где R – углеводородные остатки продуктов гидрирования твердого животного жира) и полиоксиэтилированные амины.



Существуют и другие методы получения катионных ПАВ, но из них практическое значение имеет лишь следующий:



где RCH=CH₂ — олефин с длинной цепью. Радикальная реакция присоединения бромистого водорода протекает быстро и гладко; обработка образующегося продукта, содержащего концевой атом брома, аминами с короткой це-

пью, например, диметиламином, даёт целевые четвертичные аммониевые соединения. Вследствие того, что длинноцепочечные основные молекулы катионных ПАВ несут положительный заряд, а большая часть межфазных поверхностей в водном растворе заряжена отрицательно, эти ПАВ обладают высокой субстантивностью по отношению к большому ряду материалов. Адсорбция катионных ПАВ на межфазных поверхностях уничтожает электростатическое отталкивание, способствующее протеканию процесса мытья, и поэтому соединения этого класса нельзя использовать как обычные моющие вещества. Однако субстантивность, приводящая к образованию защитной поверхностной пленки, а в некоторых случаях также бактериостатические и бактерицидные свойства катионных ПАВ, являются ценными в ряде специальных областей применения. Важнейшими из них являются следующие: смягчение текстильных тканей (четвертичные аммониевые соли с двумя длинноцепочечными алкильными группами), модифицирование поверхности минералов (четвертичные аммониевые соли), флотация руд (ацетаты аминов) и получение асфальтовых эмульсий (оксиэтилированные амины и другие производные); кроме того, катионные ПАВ употребляются в качестве ингибиторов коррозии в нефтяной промышленности и как бактериостатические и бактерицидные средства (соли алифатических диаминов и соединения четвертичного аммония).

12.4. Неионные поверхностно-активные вещества

Наибольшее практическое значение имеют неионные ПАВ на основе спиртов, где гидрофильной группой служит полиоксиэтиленовая цепь, R – углеводородный остаток с длинной цепью, а X – промежуточное звено, такое, как -O- или -COO-. Эти спирты синтезируют путем обработки подходящих соединений структуры RXH окисью этилена.



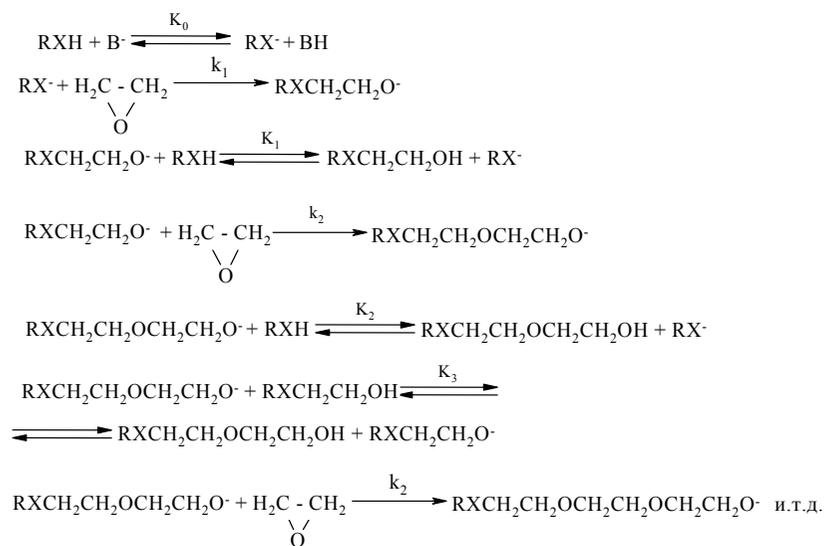
Реакции данного типа принято называть реакциями оксиэтилирования, а их продукты представляют собой смеси веществ с различным числом оксиэтиленовых групп (-OCH₂CH₂-), связанных с гидрофобной группой R. Величина n – это среднее число оксиэтиленовых звеньев, присоединенных к гидрофобной группе. Соотношение продуктов с разным числом оксиэтиленовых звеньев определяется свойствами RXH и условиями оксиэтилирования. Неионные ПАВ — жидкости или твёрдые воскообразные вещества, имеющие ряд важных отличительных особенностей по сравнению с анионными и катионными ПАВ. Они вызывают более сильное понижение поверхностного натяжения при эквивалентной концентрации и обладают меньшими ККМ, чем ионные ПАВ, содержащие ту же гидрофобную группу. Это обусловлено тем, что в них отсутствует электростатическое отталкивание между полярными группами, имеющее место при ориентации молекул ионных ПАВ па границах раздела фаз и внутри мицелл, что облегчает адсорбцию неионных ПАВ на межфазных поверхностях и их агрегацию в мицеллах.

Кроме того, неионные ПАВ необычно ведут себя при растворении в воде. Если водный раствор полиоксиэтиленового неионного ПАВ нагревать, то по достижении так называемой температуры помутнения (T_п) он становится мутным. При температурах выше T_п образуется второй слой, содержащий основную часть ПАВ, а при более низких температурах ПАВ почти целиком смешивается с водой в любых соотношениях. Значение T_п данного вещества зависит от строения его гидрофобной группы и числа оксиэтиленовых звеньев в его молекуле. Чем длиннее углеводородная цепь, тем, естественно, больше требуется оксиэтиленовых групп, чтобы она могла «войти» в водный раствор. Например, n-децильное производное с тремя оксиэтиленовыми звеньями практически нерастворимо в воде,

тогда как при наличии четырех оксиэтиленовых групп оно растворяется в воде при комнатной температуре. В случае н-гексадецильной цепи вещество становится растворимым при наличии 5-6 оксиэтиленовых звеньев. Эти факты принято объяснять тем, что растворение неионных ПАВ в воде при температурах ниже их T_n обусловлено гидратацией полиоксиэтиленовой группировки; по мере повышения температуры довольно непрочная гидратная оболочка молекул ПАВ постепенно расшатывается и, наконец, (при температуре помутнения) настолько разрушается, что вещество становится нерастворимым.

Реакция оксиэтилирования. Окись этилена реагирует с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, только в присутствии щелочного или кислотного катализатора или если это соединение само обладает основными свойствами (например, является амином).

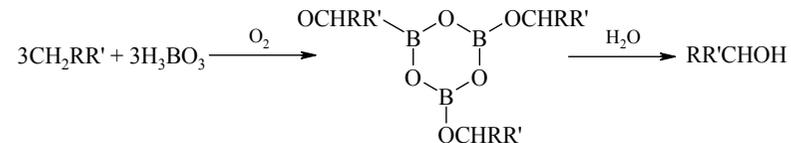
Щелочное оксиэтилирование. Вследствие напряжения в трехчленном цикле окись этилена чувствительна к нуклеофильной атаке и в присутствии щелочного катализатора вступает в реакции конденсации с соединениями типа RXH :



1. *Оксиэтилированные алкилфенолы.* Первыми неионными ПАВ, получившими широкое применение, были оксиэтилированные алкилфенолы. Наиболее важным исходным сырьём для синтеза этих веществ является нонилфенол, который получают в промышленности путём алкилирования фенола тримерами пропилена в присутствии BF_3 . Большое значение как исходные вещества имеют также додецилфенол и октилфенол, получаемые из тетрамеров пропилена и из диизобутилена, соответственно. Неионные ПАВ, вырабатываемые на основе этих алкилфенолов, содержащих разветвленные алкильные группы, обладают биохимической неразлагаемостью и в настоящее время заменяются более легко ассимилируемыми соединениями.

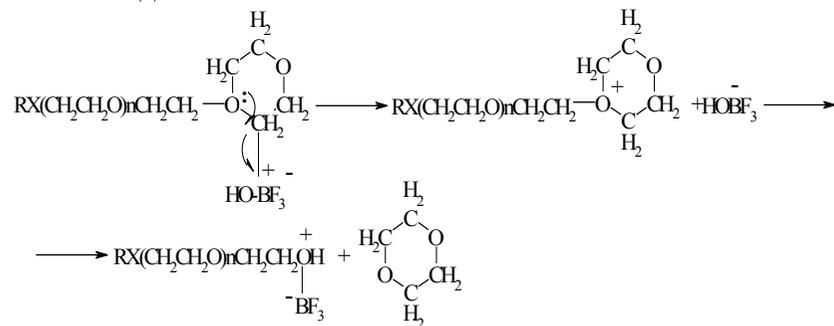
2. *Оксиэтилированные спирты.* В качестве исходных веществ при получении неионных ПАВ этого типа применяются первичные спирты с длинной цепью, вырабатываемые путём теломеризации этилена, гидроформилирования олефинов или восстановления жиров.

Первичные спирты, как и алкилфенолы, легко реагируют с окисью этилена в присутствии щелочных катализаторов, давая продукты с узким распределением полимергомологов, имеющим максимум при степенях оксиэтилирования, близких к числу молей окиси этилена, присоединившемуся к исходному спирту. Вторичные спирты ведут себя несколько иначе. Эти исходные вещества имеют важное значение в производстве неионных ПАВ. Их получают путём окисления н-парафинов $C_{10}-C_{15}$ воздухом (при содержании 5 % O_2 в азоте) в присутствии борной кислоты при температуре 165 °С. Реакция протекает по приведенному ниже уравнению, где R и R' - н-алкильные группы.



Процесс носит радикально-цепной характер, и заме-

ния типа диоксана:



Из-за образования побочных продуктов оксиэтилирование в присутствии кислотных катализаторов применяется редко; единственное важное исключение — это двухстадийное оксиэтилирование вторичных спиртов, имеющее большое практическое значение.

12.5. Бытовые моющие средства на основе синтетических ПАВ

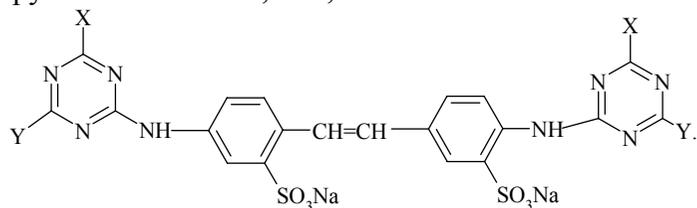
Средства для стирки

Они подразделяются на два важных класса: универсальные стиральные порошки (наиболее важный вид моющих средств, содержащих одно ПАВ), предназначенные главным образом для общей стирки, т. е. стирки белого белья, сильно загрязненной одежды и большинства окрашенных текстильных изделий, и специальные стиральные порошки и жидкости, предназначенные для стирки шерстяных и легко линяющих изделий, а также тонкого белья. Очевидно, что основным назначением стиральных средств является удаление загрязнений с одежды и других текстильных изделий; поэтому они содержат ПАВ, активную добавку и антидесорбционные агенты. Кроме того, средства для стирки должны быть удобны и приятны в обращении и способствовать сохранению у многократно эксплуатируемых и стираемых изделий свежего внешнего вида.

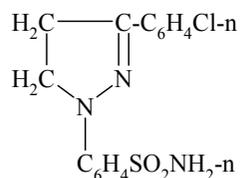
Для придания моющим средствам этих дополнительных качеств в них вводится ряд специальных ингредиентов. Технология стирки в разных странах неодинакова, так как она зависит от социальных традиций и конструкции используемых стиральных машин. Это следует принимать во внимание при разработке рецептуры средств для стирки.

1. *Оптические отбеливатели.* После нескольких циклов стирка-эксплуатация многие белые изделия желтеют или сереют. Для борьбы с этим явлением в состав стиральных средств обычно включают оптические отбеливатели. Действие оптических отбеливателей заключается в том, что они поглощают ультрафиолетовый свет (при ~360 нм) и вновь испускают поглощенную энергию путём флуоресценции в синей части видимого спектра (при 430-440 нм). Возникающее при этом «посинение» изделия компенсирует пожелтение и делает изделие визуально более белым, причём, поскольку поглощение света происходит за пределами видимой области спектра, а излучение внутри неё, то цвет изделия становится ярче. Из сказанного следует, что оптический отбеливатель должен поглощать преимущественно в ультрафиолетовой области солнечного света, и что интервал его поглощения не должен заходить в видимую область, так как это приведет к пожелтению изделия, особенно если падающий свет содержит мало ультрафиолетовых лучей. Излучение за пределами указанного выше интервала может вызвать нежелательное появление тусклого, блеклого тона. Кроме того, оптические отбеливатели должны обеспечивать высокий квантовый выход, быть светопрочными и, если они дороги, быть эффективными при очень низком содержании в стиральном составе. Поскольку невозможно удовлетворить все эти требования с помощью одного вещества, которое годилось бы для любых тканей, обычно, в рецептуру стиральных средств вводят комбинацию оптических отбеливателей, подобранную таким образом, чтобы эффективно отбеливать и натуральные, и синтетические волокна. В случае хлопчатобумажных тканей ис-

пользуются вещества, действующие как прямые красители. Чаще всего это соединения с большими плоскими молекулами, содержащими сопряженную систему кратных связей и сульфогруппы, придающие им растворимость в воде. Концентрация их в стиральной композиции обычно составляет 0,1-0,8 %. В случае полиамидных волокон применяют оптические отбеливатели, которые ведут себя как дисперсные красители и способны диффундировать в волокно. Из-за вязкости полиамидов процесс диффузии протекает довольно медленно, и по этой причине наилучшие результаты дают соединения с небольшими неполярными молекулами; обычно их берут в количестве 0,02-0,1 %.



X = NHC₆H₅, Y = N(CH₂)₄O



2. *Химические отбеливатели.* В процессе стирки должно происходить удаление не только общего загрязнения, но и отдельных пятен (например, пищевого происхождения). Обычно это достигается либо путём использования стиральных средств, содержащих химический отбеливатель, либо путём добавления самостоятельного отбеливателя, чаще всего, водного раствора гипохлорита натрия. Единственным химическим отбеливателем, широко применяемым в составе стиральных порошков, является перборат натрия NaBO₂·H₂O₂·3H₂O. Во время стирки эта соль отщепляет перекись водорода, которая при температуре выше ~70 °С эффективно отбеливает ткани. Можно также включать в ре-

цептуру соединения, реагирующие в стиральной жидкости с гидроперекисным ионом, генерируемым перборатом, с образованием надкислот.



Надкислоты обладают отбеливающими свойствами при температурах ниже 60 °С, и, следовательно, такие композиции более эффективны при стирке в мягких условиях, чем чисто перборатные стиральные составы.

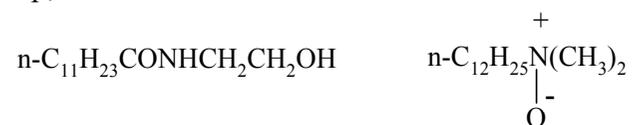
3. *Ферменты.* Хотя обычные стиральные порошки весьма эффективны, они не всегда удаляют трудноотмываемые пятна белковых веществ, например, пятна крови. Для устранения этого недостатка стали выпускать порошки, содержащие протеолитические ферменты. Последние лучше всего действуют при замачивании изделий в холодной воде перед стиркой. Однако они весьма эффективны и непосредственно в процессе стирки. Ферментные добавки вызывают расщепление белковых веществ во время замачивания и обеспечивают полное удаление трудноотмываемых пятен в результате последующей стирки.

4. *Пенообразование.* Традиционное представление, что для успешного отстирывания белья необходима обильная пена, до сих пор бытует среди домохозяек в некоторых странах, особенно там, где все еще широко распространены ручная стирка и стирка в вертикальных машинах. Это представление справедливо лишь в случае мыльных порошков, которые до появления синтетических ПАВ были единственным типом стиральных порошков. Однако при использовании композиций на основе синтетических ПАВ прямой связи между отстирывающей и пенообразующей способностью не существует, и можно создать составы, почти не дающие пены, но обладающие хорошим моющим действием.

Первые моющие средства, включавшие синтетические ПАВ, прекрасно пенились; такие композиции про-

должают сохранять важное значение и в настоящее время. С ростом популярности автоматических стиральных машин, большинство которых не приспособлено для использования сильнопенящихся моющих средств (так как пена выбрасывается из машины) и в которых процесс стирки происходит в условиях полной герметичности, исключая возможность определения степени пенообразования, все более широкое распространение получают слабопенящиеся стиральные составы.

Высокая пенообразующая способность обычно достигается за счёт применения анионного ПАВ в комбинации с так называемым «усилителем пенообразования», например, этаноламидом или окисью амина.



В том случае, когда необходимо слабое пенообразование, используется тройная смесь анионного ПАВ, жирового мыла и неионного ПАВ. Типичные составы сильно- и слабопенящихся универсальных стиральных порошков приведены в табл. 12.1. Нормальная рабочая концентрация этих веществ в растворе колеблется в пределах 0,1-1 %.

Специальные стиральные средства позволяют применять более мягкие условия стирки, необходимые для легко линяющих изделий, шерстяных изделий и тонкого белья. В их состав входят те же основные ингредиенты, что и в состав универсальных порошков, но уменьшено содержание химического отбеливателя и активной добавки и несколько ниже pH стирального раствора. Некоторые композиции даже совсем не содержат ни активной добавки, ни отбеливателя.

Таблица 12.1

Типичные составы универсальных стиральных порошков

Ингредиенты	Содержание, %	
	слабопенящиеся композиции	сильнопенящиеся композиции
Алкилбензосульфонат натрия ^а	3 - 12	14 - 20 ^е
Натриевое мыло ^б	2 - 10	-
Неионное ПАВ ^в	2 - 5	-
Усилитель пенообразования ^г	-	2
Фосфаты натрия ^д	25 - 60	30 - 50
Перборат натрия	0 - 30	0 - 20
Силикат натрия	4 - 8	5 - 10
Сульфат натрия	4 - 18	10 - 15
Натрийкарбоксиметилцеллюлоза	1 - 2	0,5 - 1,5
Оптические отбеливатели, отдушка, ферменты (если необходимо) и вода	До 100	До 100

^а Обычно с линейной алкильной группой C₁₀-C₁₅

^б Обычно из твердого животного жира.

^в Например, спирты C₁₂ - C₁₈ или нонилфенол, к которым присоединено 9-18 оксиэтиленовых звеньев.

^г Обычно RCONHCH₂CH₂OH, где R – алкильная группа C₁₁-C₁₇

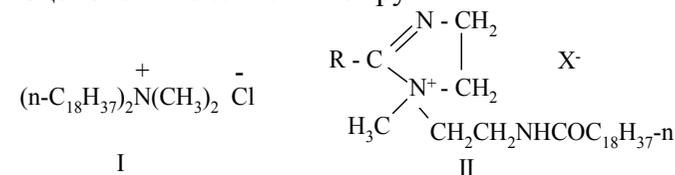
^д Обычно 80 %-ный триполифосфат натрия Na₅P₃O₁₀

Производство стиральных порошков обычно ведется следующим образом. Пасту, полученную в результате сульфирования алкилбензола, смешивают с другими термостойкими ингредиентами и распыляют через форсунки, расположенные в верхней части распылительной сушильной башни. Образующиеся мелкие капли, падая в потоке горячего воздуха, высыхают и превращаются в сферические гранулы стирального порошка. Последние смешивают с сухими термически нестойкими ингредиентами (перборатом, ферментами и др.) и получают готовый порошок, который должен быть сыпучим и не слеживаться при хранении и применении; для уменьшения слеживаемости к порошку добавляют силикат натрия.

В порошках используется вещество, особо опасное для окружающей среды, водного бассейна — триполифосфат натрия. Его содержание в СМС колеблется от 15 до 60 %. Фосфаты – вещества, снижающие жесткость воды путем нейтрализации солей магния и кальция. С уменьшением жесткости увеличивается эффективность действия ПАВ и обеспечивается мягкость тканей после стирки, но наряду с данными положительными качествами фосфаты представляют угрозу для окружающей среды. Попадая вместе со сточными водами в водоёмы, фосфаты начинают действовать как удобрения, вследствие чего начинается «цветение» воды, резкое снижение содержания кислорода, что приводит к гибели рыб. Во многих странах выпуск порошков с использованием фосфатов сначала ограничили, а потом и вовсе запретили. В настоящее время в Германии, Италии, Австрии, Норвегии, Швейцарии и Нидерландах стирают только порошками без фосфатов. В Бельгии бесфосфатных порошков более 80 %, в Дании - 54, в Финляндии и Швеции - 40, во Франции - 30, в Великобритании и Испании - 25, в Греции и Португалии - 15 %. В Японии уже к 1986 году в стиральных порошках фосфатов не было вообще, потому что шестью годами раньше антифосфатные законы были приняты в 42 из 48 префектур. Законы о запрещении фосфатов в стирально-моющих средствах действуют в республике Корея, на Тайване, в Гонконге, Таиланде и в Южно-Африканской Республике. В США такие запреты охватывают более трети штатов. Выход из положения — использовать экологически безвредные цеолиты. Цеолиты позволяют не только удалять из воды разнообразные примеси, в особенности ионы жесткости, а также улучшать пенообразование используемых поверхностно активных веществ. Используют цеолиты уже около четверти века. Опыт показал их преимущества и подтвердил безвредность. Во всех странах, где заботятся о здоровье человека, об экологической безопасности, их использование престижно и модно, даже крупнейшие производители при-

знают, что альтернативы порошкам с цеолитами просто нет.

Смягчители. Некоторые изделия, например, полотенца и пелёнки, при обычной стирке и сушке могут стать жесткими. Если же заключительное полоскание проводить в воде с добавкой катионного ПАВ, то последнее адсорбируется на ткани и придает ей приятную мягкость на ощупь. Добиться того же результата путем введения катионного ПАВ в моющее средство на основе анионного ПАВ нельзя, так как это приводит к образованию в стиральном растворе комплекса катионного и анионного ПАВ, не обладающего поверхностной активностью. Несмотря на неудобство использования двух разных составов, смягчители находят широкое применение, и спрос на них постоянно возрастает. Самыми лучшими смягчающими агентами являются четвертичные аммониевые соединения I и II, содержащие две длинноцепочечные алкильные группы.



В товарной форме смягчители обычно представляют собой водный раствор или пасту, содержащую 5-8 % четвертичной аммониевой соли, 0-1 % неионного ПАВ, оптические отбеливатели и парфюмерную отдушку.

ЧАСТЬ II

НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА

Глава 13

ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

13.1. ЭЛОУ-АВТ

Подготовленную на промыслах нефть далее на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) подвергают более глубокой очистке до содержания солей менее 5 мг/л и воды менее 0,1 % мас. Это производится на электрообезвоживающей, электрообессоливающей установке — ЭЛОУ. Основным аппаратом ЭЛОУ является электродегидратор, где, кроме электрообработки нефтяной эмульсии, осуществляется и отстой деэмульгированной нефти.

Первичным процессом переработки нефти является перегонка. Нефть и особенно её высококипящие фракции характеризуются невысокой термической стабильностью. Для большинства температура термической стабильности соответствует 350-360 °С. Нагрев нефти до более высоких температур будет сопровождаться её деструкцией и, следовательно, ухудшением качества отбираемых продуктов перегонки. Поэтому перегонку нефти и её тяжёлых фракций проводят с ограничением по температуре нагрева. Для того, чтобы повысить относительную летучесть компонентов, проводят перегонку под вакуумом. Так, перегонка мазута при остаточном давлении в вакуумной колонне (133-30 КПа) позволяет отобрать газойлевые (масляные) фракции с температурой конца кипения, соответственно, до 500 и 600 °С. Обычно для повышения чёткости разделения при атмосферной и вакуумной перегонке применяют подачу водяного пара для отпаривания более лёгких фракций.

Технология глубокой перегонки нефти (т.е. отборам фракций до гудрона) должна включать минимум две стадии: атмосферную перегонку и перегонку под вакуумом мазута с отбором газойлевых (масляных) фракций и в остатке гудрона.

Современные установки перегонки нефти являются комбинированными с процессами обезвоживания и обессоливания. Современной типовой установкой перегонки нефти является ЭЛОУ-АВТ.

Установки ЭЛОУ-АВТ. Технологическая схема комбинированной установки ЭЛОУ-АВТ приведена на рис.13.1. Подогретая в теплообменниках 8 нефть I с температурой 120-140 °С в дегидраторах 1 подвергается термохимическому и электрообезвоживанию и обессоливанию в присутствии воды, деэмульгатора и щёлочи. Подготовленная таким образом нефть дополнительно подогревается в других теплообменниках и с температурой 220 °С поступает в колонну 2. Сверху этой колонны отбирается фракция лёгкого бензина XV. Остаток III снизу колонны 2 подается в печь 7, где нагревается до 330 °С, и поступает в колонну 3. Часть нефти из печи 7 возвращается в колонну 2 в качестве горячей струи. Сверху колонны 3 отбирается тяжёлый бензин XVII, а сбоку через отпарные колонны 11 фракции VI (140-240, 240-300 и 300-350 °С). Мазут IV снизу колонны 3 подаётся в печь 15, где нагревается до 420 °С, и поступает в вакуумную колонну 4, работающую при остаточном давлении 60 мм рт. ст. Водяные пары, газообразные продукты разложения и легкие пары XIV сверху колонны 4 поступают в барометрический конденсатор 12, несконденсировавшиеся газы отсасываются эжектором 13. Боковыми погонями колонны 4 являются фракции VII, остатком — гудрон VIII. Бензины XV и XVII, получаемые из колонн 2 и 3, смешивают и отводят в стабилизатор 5. Газ из газосепараторов 10 после компримирования подаётся в абсорбер 6, орошаемый стабильным бензином V. Сухой газ XII сбрасывается к форсункам пе-

чей. Головной продукт стабилизации колонны 5 направляется на ГФУ. Стабильный бензин подвергается защёлочиванию.

Во фракции лёгкого и тяжёлого бензинов, отбираемых с верха отбензинивающей и атмосферной колонн, содержатся растворённые углеводородные газы (C_2-C_4). Поэтому прямогонные бензины должны подвергаться вначале стабилизации с выделением сухого (C_1-C_2) и сжиженного (C_2-C_3) газов и последующим их рациональным использованием.

Прямогонные бензины после предварительной стабилизации не могут быть использованы непосредственно как автомобильные бензины ввиду их низкой детонационной стойкости.

Обычно используется только головная фракция бензина н.к.-62 ($85\text{ }^{\circ}\text{C}$) для регулирования пусковых свойств и упругости паров товарных автобензинов. Эта фракция к тому же обладает достаточно высокой детонационной стойкостью.

Для последующей переработки стабилизированные бензины подвергаются вторичной перегонке на фракции, направляемые как сырьё процессов каталитического риформинга с целью получения высокооктанового компонента автобензинов или индивидуальных ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилолов. При производстве ароматических углеводородов исходный бензин разделяют на фракции с температурами кипения: $62-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (бензольную), $85-105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) (толуольную) и $105(120)-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ксилольную). При топливном направлении переработки прямогонные бензины разделяют на две фракции: н.к.— $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $85-180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

14.1. Типы и назначение термических процессов

Под термическими процессами подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья — совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, т. е. без применения катализаторов. Основные параметры термических процессов, влияющие на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов: качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза

В современной нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов:

1. Термический крекинг высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2-4 МПа) и температуре 500-540 °С с получением газа и жидких продуктов.

С начала возникновения и до середины XX в. основным назначением процесса было получение из тяжёлых нефтяных остатков дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкостью (60-65 пунктов по ОЧММ), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием таких более эффективных каталитических процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и др., процесс термического крекинга остаточного сырья как бензинопроизводящий ныне утратил своё промышленное значение. В настоящее время термический крекинг применяется преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазоля. Применительно к тяжёлым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь

разновидность этого процесса, получившая название висбрекинга,— процесс лёгкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлении (1,53 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива.

2. Коксование — длительный процесс термолиза тяжёлых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температуре 470-540 °С. Основное целевое назначение коксования — производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования — малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

Наиболее массовыми потребителями нефтяного кокса в мире являются производства анодной массы и обожжённых анодов для алюминиевой промышленности и графитированных электродов для электросталеплавнения. Широкое применение находит нефтяной кокс при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов, кремния, абразивных (карбидных) материалов, в химической и электротехнической промышленности, в космонавтике, в ядерной энергетике и др.

Кроме кокса, на УЗК (устройства замедленного коксования) получают газы, бензиновую фракцию и коксовые (газойлевые) дистилляты. Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на ГФУ для извлечения пропан-бутановой фракции — ценного сырья для нефтехимического синтеза. Получающиеся в процессе коксования бензиновые фракции (5-16 % мас.) характеризуются невысокими октановыми числами (=60 по ММ) и низкой химической стабильностью (>100 г I₂/100г), повышенным содержанием серы (до 0,5 % мас.), и требуются их дополнительное гидрогенизационное и каталитическое облагораживание. Коксовые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты дизельного, газотурбинного и судового топлив

или в качестве сырья каталитического или гидрокрекинга, для производства малозольного электродного кокса, термогазойля и т. д.

Сырьём установок коксования являются остатки перегонки нефти — мазуты, гудроны; производства масел — асфальты, экстракты; термокаталитических процессов — крекинг-остатки, тяжёлая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга и др.

Основными показателями качества сырья являются плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание серы и металлов и групповой химический состав. Коксуемость сырья определяет, прежде всего, выход кокса, который практически линейно изменяется в зависимости от этого показателя. При замедленном коксовании остаточного сырья выход кокса составляет 1,5-1,6 % от коксуемого сырья.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные требования. Основными показателями качества коксов являются: содержание серы, золы, летучих веществ, гранулометрический состав, пористость, истинная плотность, механическая прочность, микроструктура и др.

С целью интенсификации электросталеплавильных процессов в последние годы широко применяют высококачественные графитированные электроды, работающие при высоких удельных токовых нагрузках (30-35 Ом/см²). Получить такие электроды возможно лишь на основе специального малозольного и малосернистого, так называемого, игольчатого кокса. Только игольчатый кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводимость. Потребности металлургии в таких сортах коксов непрерывно возрастают.

Игольчатый кокс по своим свойствам существенно отличается от рядового электродного: ярко выраженной анизотропией волокон, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотностью и хорошей графитируемостью.

Наиболее традиционное сырьё для производства игольчатого кокса — это малосернистые ароматизированные дистиллятные остатки термического крекинга, газойлей каталитического крекинга, экстрактов масляного производства, тяжёлой смолы пиролиза углеводородов, а также каменноугольной смолы.

3. Пиролиз — высокотемпературный (750-800 °С) термолиз газообразного, лёгкого или среднетемпературного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефинсодержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов — пиролизную смолу.

4. Процесс получения технического углерода (сажи) — исключительно высокотемпературный (свыше 1200 °С) термолиз тяжёлого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жёсткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твёрдого высокодисперсного углерода — продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья по существу на составляющие элементы. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) — новый внедряемый в нефтепереработку процесс термолиза (карбонизации) тяжёлого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360-420 °С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта — пека — в процессе получают газы и керосино-газойлевые фракции.

5. Процесс получения нефтяных битумов — среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжёлых нефтяных остатков (гудронов, асфальтенов). Процесс проводят при атмосферном давлении и температуре 250- 300 °С.

14.2. Термодинамическая возможность протекания термических реакций углеводородов

В термических, а также каталитических процессах нефтепереработки одновременно и совместно протекают как эндотермические реакции крекинга (распад, дегидрирование, деалкилирование, деполимеризация, дегидроциклизация), так и экзотермические реакции синтеза (гидрирование, алкилирование, полимеризация, конденсация) и частично реакции изомеризации с малым тепловым эффектом. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что в продуктах термолитического катализа нефтяного сырья всегда содержатся углеводороды от низкомолекулярных до самых высокомолекулярных: от водорода и сухих газов до смолы пиролиза, крекинг-остатка и кокса или дисперсного углерода (сажи). В зависимости от температуры, давления процесса, химического состава и молекулярной массы сырья возможен термолитический процесс с преобладанием или реакций крекинга, как, например, при газофазном пиролизе низкомолекулярных углеводородов, или реакций синтеза, как в жидкофазном процессе коксования тяжёлых нефтяных остатков. Часто термические и каталитические процессы в нефте- и газопереработке проводят с подавлением нежелательных реакций, осложняющих нормальное и длительное функционирование технологического процесса. Так, гидрогенизационные процессы проводят в среде избытка водорода с целью подавления реакций коксообразования.

Термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяется величиной изменения в процессе свободной энергии Гиббса ΔG_T .

Зная эту величину, можно рассчитать константу равновесия реакции по уравнению

$$\lg K_p = -\Delta G_T^0 / 4,575T.$$

Значение и знак при ΔG_T являются критерием принципиальной осуществимости процесса, что вытекает из следующих рассуждений. Константа равновесия реакции

определяется отношением

$$K_p = k_1 / k_2,$$

где k_1 - константа скорости прямой реакции;

k_2 - константа скорости обратной реакции.

Чтобы реакция протекала в прямом направлении (слева направо), скорость прямой реакции должна быть выше скорости обратной реакции, т. е. $k_1 > k_2$. В таком случае K_p будет больше 1, а $\lg K_p > 0$.

Согласно уравнению, $\lg K_p > 0$ только при условии $\Delta G_T^0 < 0$. Таким образом, необходимым условием протекания реакции в прямом направлении является отрицательное значение энергии Гиббса. Чем больше числовое отрицательное значение ΔG_T^0 , тем выше скорость прямой реакции.

Термодинамическая стабильность всех углеводородов, за исключением ацетилена, понижается с повышением температуры. В одном гомологическом ряду стабильность падает с повышением молекулярной массы. При высокой температуре алкены, алкадиены и арены значительно более устойчивы, чем алканы и циклоалканы. Отсюда можно сделать вывод, что для переработки алканов в алкены достаточно простого нагревания до высокой температуры. Однако алкены при любой температуре неустойчивы к вторичным реакциям, например, к полимеризации. Кроме того, даже при относительно низкой температуре термодинамически возможен распад углеводородов на элементы. Вследствие этого общее термодинамическое равновесие системы со временем сдвигается в сторону глубоких превращений (с образованием водорода, метана, смолы, кокса). При высокотемпературных процессах (например, пиролизе) время, следовательно, становится одним из основных параметров. Кинетические закономерности приобретают главенствующую роль над термодинамическими. Если конечной целью процесса является получение максимального выхода алкена, то реакцию надо остановить в момент наибольшей концентрации алкенов и не дать ей приблизиться к конечному термодинамическому равновесию.

Термические реакции углеводородов могут протекать как молекулярные, так и радикальные цепные или нецепные. Ионные реакции в условиях термических процессов не протекают, так как гетеролитический распад С-С-связи требует энергии 1206 кДж/моль, значительно большей, чем гомолитический, — 360 кДж/моль.

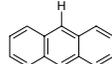
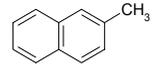
Для прогнозирования вероятности образования того или иного продукта реакций в термодинамике пользуются данными по энергиям связи в химических веществах.

Энергией связи называется количество энергии, необходимое для разрыва или образования определенного типа связи между атомами в молекулах. При возникновении связи происходит переход химической системы в более устойчивое состояние, сопровождающееся выделением тепла. Следовательно, энергия образования связи положительна. При распаде молекул тепло поглощается, и энергия разрыва связи отрицательна.

Таблица 14.1

Энергии разрыва связей в некоторых углеводородах и гетероорганических соединениях

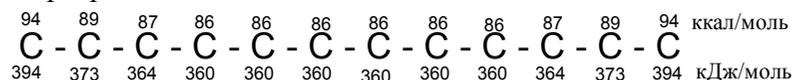
Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
1	2	3	4
Н-Н	435	CH ₃ -CH ₃	360
CH ₃ -Н	431	C ₂ H ₅ -CH ₃	348
C ₂ H ₅ -Н	410	C ₃ H ₇ -CH ₃	339
C ₃ H ₇ -Н	398	C ₄ H ₉ -CH ₃	335
C ₄ H ₉ -Н	394	C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅	335
и-C ₄ H ₉ -Н	390	C ₃ H ₇ -C ₃ H ₇	318
т-C ₄ H ₉ -Н	373	и-C ₃ H ₇ -и-C ₃ H ₇	320
CH ₂ =CH-Н	435	C ₄ H ₃ -и-C ₃ H ₇	318
CH ₂ =CHCH ₂ -	301	C ₄ H ₉ -C ₄ H ₉	310
ц-C ₆ H ₁₁ -Н	389	т-C ₄ H ₉ -т-C ₄ H ₉	264

1	2	3	4
ц-C ₅ H ₉	389	CH ₂ =CH ₂	502
C ₆ H ₅ -Н	427	CH ₂ CH-CH ₃	394
C ₆ H ₅ CH ₂ -Н	348	CH ₂ CHCH ₂ -CH ₃	260
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ -Н	394	CH ₂ C(CH ₃)-C ₂ H ₅	268
(C ₆ H ₅) ₂ CH-Н	310		310
	423		293
	406		364
CH ₃ -SH	293	C ₆ H ₅ -CH ₃	381
C ₂ H ₅ CH ₂ -SH	289	C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	381
C ₆ H ₅ SH	222	C ₆ H ₅ -C ₃ H ₇	360
CH ₃ -SCH ₃	301	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	264
C ₂ H ₅ -SC ₂ H ₅	289	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	414
CH ₃ S-SCH ₃	293	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₂ C ₆ H ₅	197
C ₂ H ₅ S-SC ₂ H ₅	293	(C ₆ H ₅) ₂ CH-CH(C ₆ H ₅) ₂	159

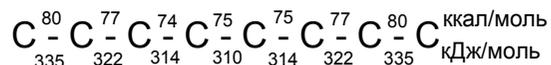
Сокращения: и – изо-; т - третичный; ц - циклический.

Энергии разрыва связей изменяются в углеводородах в широких пределах от ~40 до ~400 кДж/моль (от ~10 до ~100 ккал/моль). В парафиновых углеводородах связи С-Н прочнее связей С-С. Энергия разрыва первичной связи С-Н, наибольшая в метане, снижается с удлинением цепи радикала C_nH_{2n+1}, но при n≤5 становится постоянной — 394 кДж/моль (94 ккал/моль). Прочность связи С_{втор.}-Н меньше, чем С_{перв.}-Н, и для нормальных парафинов, содержащих меньше 10 углеродных атомов, несколько снижается с увеличением числа атомов углерода в радикалах, соединенных

с данным углеродным атомом. Например, в додекане энергии разрыва связей C-H составляют:

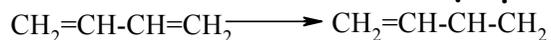


Энергии разрыва связей C-C в молекулах нормальных парафинов несколько уменьшаются к середине углеродной цепи. Так, в n-октане прочность связей составляет:



В молекулах олефиновых углеводородов связи C-C и C-H у атома углерода с двойной связью значительно прочнее, чем в молекулах парафинов, а связи, сопряженные с двойной, т.е. находящиеся к ней в β-положении, сильно ослаблены относительно таких же связей в парафинах.

Двойная связь прочнее одинарной, но значительно меньше, чем в 2 раза. Энергия разрыва π-связи в олефине (тепловой эффект реакции) равна 239 кДж/моль (57 ккал/моль). Если двойная связь является сопряженной, то энергия раскрытия π-связи меньше примерно на 50 кДж/моль (12 ккал/моль). Например, для реакции



тепловой эффект (прочность сопряженной π-связи) составляет 188 кДж/моль (45 ккал/моль).

В молекулах ароматических углеводородов связи C_{ар}-H и C_{ар}-C (C_{ар} — атом углерода, находящийся в ароматическом кольце) прочнее связей C-H и C-C в парафинах, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с ароматическим кольцом снижает прочность связи приблизительно в той же степени, как и сопряжение с двойной связью.

Прочность связей C-H в нафтеновых кольцах такая же, как связей C_{втор.-H} в парафинах. Связи C-C в циклогексановом кольце приблизительно на 8 кДж/моль (2 ккал/моль), а в циклопентановом — на 25 кДж/моль (6 ккал/моль) менее прочны, чем в молекулах парафинов.

Зная энергию разрыва связи, можно оценить (с точностью приблизительно до одного порядка) значение константы скорости распада молекулы по этой связи по уравнению:

$$k = 10^{16 \pm 1} e^{-D/RT}$$

где D - энергия разрыва связи.

14.3. Термолиз алканов и алкенов

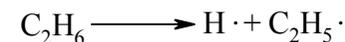
В основе процессов термолиза нефтяного сырья лежат реакции крекинга (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через ряд промежуточных стадий по радикально-цепному механизму.

В реакциях крекинга ведущими являются короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации — долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.

Свойства и реакции радикалов. Радикалы, имеющие неспаренные (свободные) электроны, образуются при гомолитическом распаде углеводородов преимущественно путём разрыва менее прочной C-C-связи:



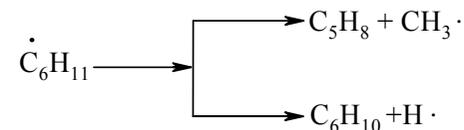
а также C-H-связи:



Гомолитический распад молекул энергетически значительно выгоднее, чем гетеролитический с образованием заряженных ионов.

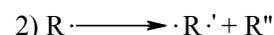
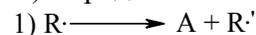
Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают исключительно высокой реакционной способностью и мгновенно вступают в различные реакции.

Радикалы высокой молекулярной массы термически малостабильны и распадаются с образованием низкомолекулярного более устойчивого радикала, в том числе водородного.



При термоллизе протекают следующие типы реакций радикалов:

1. *Мономолекулярные реакции распада* могут быть двух типов с образованием: 1) монорадикала и молекулы с двойной связью или 2) бирадикала:

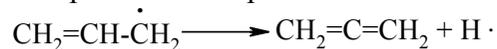


Из двух типов реакций энергетически более выгоден распад 1-го типа. Бирадикалы при дальнейшем распаде образуют только молекулы с двойной связью и далее не участвуют в цепных реакциях термоллиза.

Распад радикалов с образованием водородного радикала энергетически менее выгоден, чем образование алкильного радикала. Если распад радикала возможен по двум путям с образованием в обоих случаях олефина и алкильного радикала, то энергетически более выгоден распад с образованием большего радикала. С перемещением свободной валентности ближе к центру радикала возрастает энергия необходимая для его распада.

Наиболее вероятные направления радикалов те, которые требуют наименьшей энергии активации. Легче всего происходит распад С-С-связи в β-положении к углероду, имеющему неспаренный электрон.

При распаде алкильных радикалов энергетически значительно выгоднее образование алкадиенов и водородного радикала, чем образование бирадикала

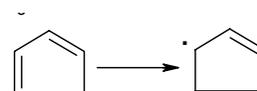
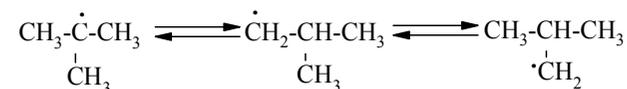


Распад нафтенового радикала с наибольшей скоростью проходит с раскрытием кольца, а не с отрывом водорода от кольца.

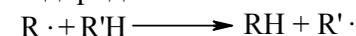
Бензильные радикалы малоактивны в реакциях распада, они склонны главным образом к реакциям рекомбинации и поликонденсации.

2. *Реакции изомеризации.* В процессах термоллиза уг-

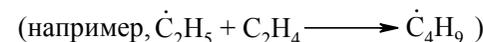
леводородов могут происходить, кроме распада, и реакции структурной и скелетной изомеризации радикалов:



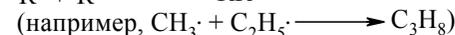
3. *Реакции замещения* представляют собой по существу обмен атомом водорода между радикалом (H-, CH₃ и C₂H₅) и молекулой углеводорода:



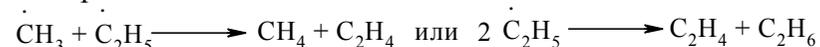
4. *Реакции присоединения* имеют место при взаимодействии радикала с молекулой, имеющей двойную, т. е. π-связь:



5. *Реакция рекомбинации* обратна реакции мономолекулярного распада молекулы на радикалы:



6. *Реакция диспропорционирования* радикалов является обратимой по отношению к реакции бимолекулярного их образования:



Цепные реакции. Первичной реакцией термоллиза нефтяного сырья является образование первичного радикала в результате мономолекулярного распада или бимолекулярного взаимодействия молекул углеводородов. Концентрация радикалов в реакционной системе обычно невелика, и вероятность их столкновения между собой ничтожно мала. При термоллизе более значительно преобладают взаимодействия между радикалом и молекулами исходного сырья. Поскольку радикал имеет свободный неспаренный электрон, то его реакция с молекулами, все электроны которых спарены, должна в силу принципа неуничтожимости сво-

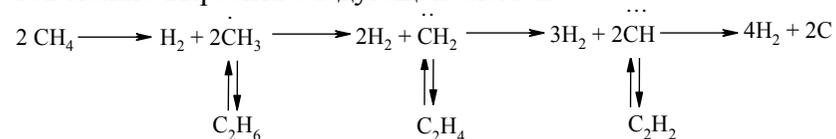
бодной валентности привести к образованию нового вторичного радикала цепи, если последний не является малоактивным, то он, в свою очередь, вступит в реакцию с новой молекулой сырья и т. д. Так как число радикалов, могущих образоваться при термоллизе, велико, на некоторой стадии образуется радикал, принимавший участие в одной из предыдущих стадий, и возникает регулярное чередование двух или более последовательно-параллельных элементарных реакций с образованием конечных продуктов. Этот процесс продолжится до тех пор, пока радикал не "погибнет" в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования. Реакции такого типа называются цепными.

Первичная элементарная реакция с образованием первичного радикала из молекул сырья называется реакцией инициирования цепи. Реакции превращения одних радикалов в другие, при которых расходуется сырье, называются реакциями продолжения цепи. Реакции, при которых радикалы гибнут, превращаясь в стабильные молекулы в результате рекомбинации, диспропорционирования или образования малоактивного радикала, называются реакциями обрыва цепи. Обрыв цепи может произойти также при добавлении или в присутствии в сырье веществ — ингибиторов, которые приводят к замене активных радикалов на малоактивные, не способные к продолжению цепи.

Совокупность элементарных реакций продолжения цепи, повторение которых даёт цепной процесс, называют звеном цепи. В результате реакций обрыва цепи на каждый радикал, инициирующий цепной процесс, приходится некоторое конечное число звеньев, называемое длиной цепи.

Термолиз алканов приводит преимущественно к образованию более термостойких низкомолекулярных алкенов и алканов. Из алканов наибольшей термостабильностью обладает метан. Его термическая деструкция термодинамически возможна при температуре выше 560 °С. С заметной скоростью распад метана протекает при температуре выше 1000 °С. Высокая термостабильность метана объясняется тем, что

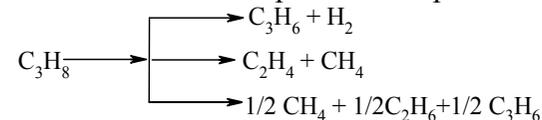
в его молекуле отсутствуют связи С-С, энергия разрыва которых меньше, чем для связей С-Н. При высокотемпературном пиролизе метана, кроме водорода и пироуглерода, образуются этилен, этан, ацетилен и арены. Синтез этих продуктов можно выразить следующей схемой:



Ароматические углеводороды образуются в результате вторичных реакций синтеза из ацетилена и этилена.

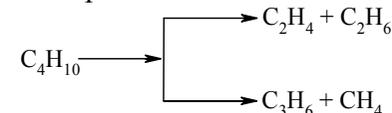
Этан менее устойчив, чем метан: его деструкция начинается при температуре 500 °С. При пиролизе этана образуются, преимущественно, этилен и водород, а также метан и жидкие продукты, богатые аренами и алкенами.

Пропан и бутан термически менее устойчивы, чем этан. Пропан начинает разлагаться при 460 °С, а н-бутан и изобутан — около 435 °С. Основные направления направления пиролиза пропана:



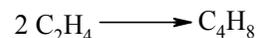
Все другие продукты пиролиза пропана (бутадиен, ацетилен, ароматические углеводороды и др.) являются, несомненно, продуктами вторичного происхождения. Начиная с бутана, при термоллизе алканов преобладающим становится распад по связи С-С. Относительная скорость их термоллиза возрастает с увеличением молекулярной массы, что обуславливается уменьшением энергии разрыва С-С-связей по мере приближения к середине цепи и увеличения степени разветвлённости молекул.

В процессе пиролиза н-бутана преобладают следующие две реакции его распада:



Характерно, что чем выше температура пиролиза бутана, тем больше отодвигается место его распада по С-С-связи к краю молекулы. На это указывает непрерывное возрастание содержания метана в газообразных продуктах реакции вплоть до 900 °С. Аналогичные реакции распада характерны для термоллиза более высокомолекулярных алканов. Для них при умеренных температурах (400-500 °С) наблюдается симметричный разрыв молекулы с образованием олефина и парафина приблизительно одинаковой молекулярной массы. При более высоких температурах в продуктах их термоллиза обнаруживаются низшие алканы и высокомолекулярные алкены и арены, вероятно, как результат вторичных реакций.

Алкены характеризуются ввиду наличия двойной связи высокой реакционной способностью в реакциях присоединения, но повышенной, по сравнению с алканами термостойкостью в отношении реакций распада. Этилен из алкенов наиболее устойчивый. Он всегда содержится в продуктах термоллиза нефтяного сырья как первичный и вторичный продукт их превращений. По термической стабильности он занимает промежуточное положение между метаном и этаном. Термический распад этилена заметно начинается при температуре 660 °С. При 400-600 °С в основном протекает его полимеризация:

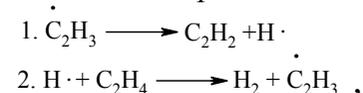


Олефины образуются при термическом разложении парафиновых и циклопарафиновых углеводородов; термические превращения олефинов определяют состав конечных продуктов реакции. Кинетика термического распада парафинов и циклопарафинов также в большинстве случаев определяется реакциями олефинов, образующихся в ходе реакции. Поэтому закономерности термических превращений олефинов представляют особый интерес.

При температурах термических процессов термодинамически возможен распад олефинов с образованием низших олефинов, диенов и парафинов, образование аромати-

ческих углеводородов, а при высоких температурах — ацетилена. Практически термический распад олефинов даёт именно эти продукты, но ароматические углеводороды образуются, видимо, только при вторичных реакциях продуктов превращения олефинов.

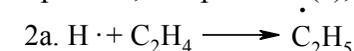
Распад олефинов происходит в основном по цепному механизму. Этилен при высоких температурах и низких давлениях распадается главным образом по следующей схеме:



т.е. происходит дегидрирование по стехиометрическому уравнению:



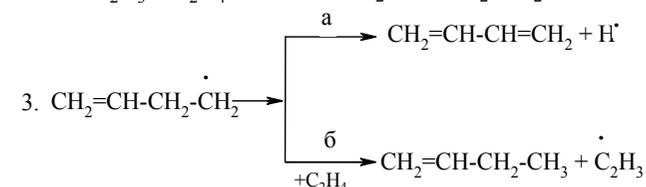
С большей скоростью, чем реакция (2), проходит реакция:



Кроме реакции (1) винильный радикал может вступить в реакцию:

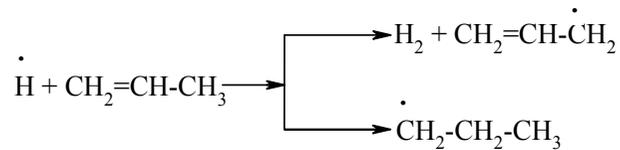
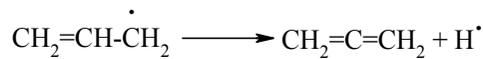


При более низких температурах цепной процесс развивается по схеме:

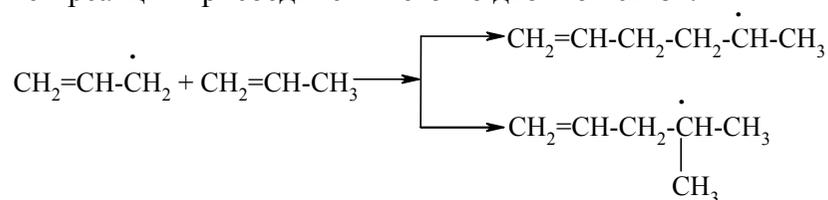


Соотношение скоростей реакций (3а) и (3б) определяется температурой и давлением: чем ниже температура и выше давление, тем больше роль реакций (3б). Инициирование цепей происходит в этом случае при распаде бутена-1, и в начальный период реакция самоускоряется.

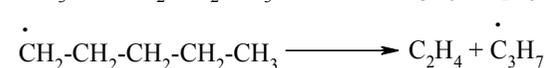
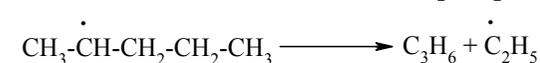
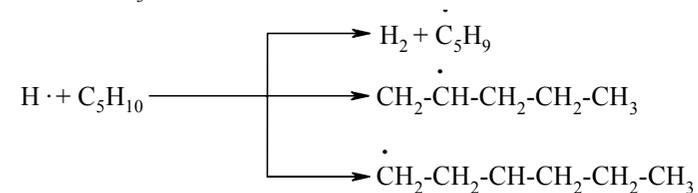
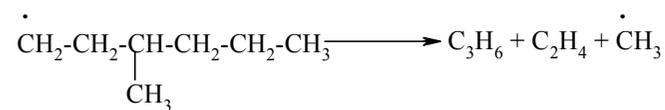
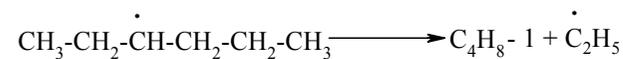
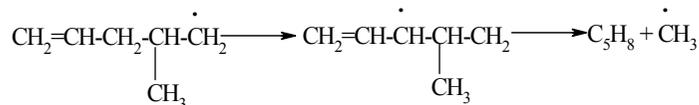
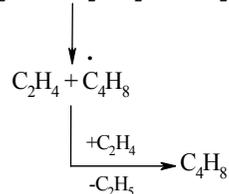
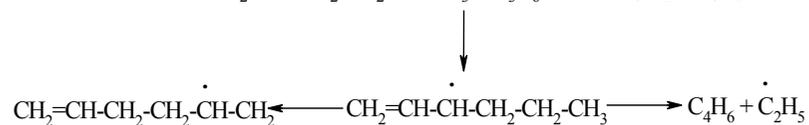
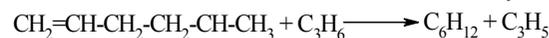
Пропилен при высоких температурах и невысоких давлениях распадается с образованием аллена, водорода, этилена и метана. Реакция идёт по следующей схеме:



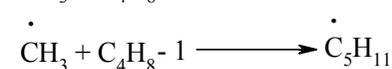
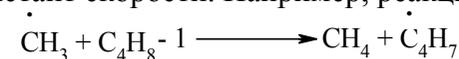
При относительно невысоких температурах (600-700 °С) и атмосферном давлении пропилен разлагается на бутадиен, бутилен, этилен, метан, водород и жидкие продукты сложного состава, выход которых составляет ~50 % (масс.) на превращенный пропилен. В этих условиях распад аллильного радикала проходит значительно медленнее, чем реакция присоединения его по двойной связи:



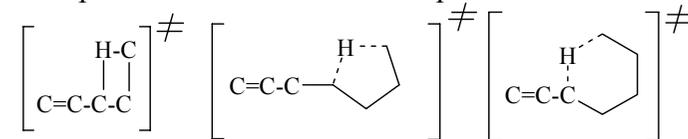
Реакции радикалов C₆H₁₁ дают сложную смесь продуктов:



Параллельные реакции отрыва атома водорода и присоединения радикала по π-связи проходят с близкими значениями констант скорости. Например, реакции

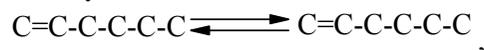


идут с константами скорости, соответственно, $10^{10,95}e^{-3675/T}$ и $10^{11,07}e^{-3625/T}$. Соотношение скоростей этих реакций равно 0,8 и практически не зависит от температуры, так как разница в энергиях активации незначительна. Увеличение числа углеродных атомов в молекуле α-олефина ведёт к ускорению изомеризации радикала аллильного типа относительно его распада вследствие образования большего, менее напряженного цикла в активированном комплексе:

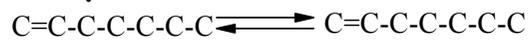


Кроме того, в случае гексена 1,3-изомеризация должна проходить легче, чем для пентена, а в случае гептена 1,4-изомеризация должна быть облегчена по сравнению с такой изомеризацией гексенильного радикала, так как разрыв свя-

зи $C_{\text{втор}}-H$ требует примерно на 21 кДж/моль (5 ккал/моль) меньше тепла, чем разрыв связи $C_{\text{перв}}-H$. Эти соображения объясняют снижение выхода бутадиена с увеличением числа углеродных атомов в молекуле олефина в большей степени, чем это следует из простого сравнения их строения (если образование радикалов аллильного типа из α -олефинов C_4-C_7 равновероятно, а единственной реакцией этих радикалов являлся бы распад, то соотношение выходов бутадиена из бутена, пентена, гексена и гептена было бы соответственно 1:0,8:0,67:0,57). 3-Гексенильный радикал наиболее легко, по-видимому, изомеризуется по реакции:



а 3-гептенильный — по реакции:



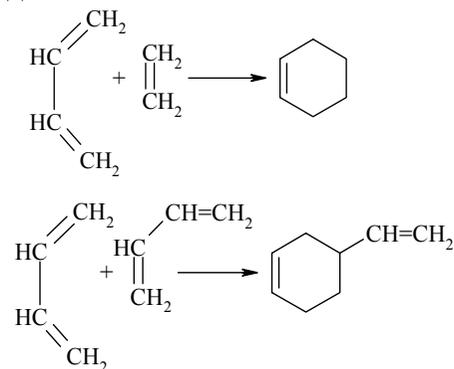
чем объясняются повышенные выходы, соответственно, пропилена и пропилена и бутена при распаде гексена и гептена. Увеличение температуры повышает вероятность образования первичных радикалов, что ведет к росту выхода этилена.

14.4. Термолиз диеновых и ацетиленовых углеводородов

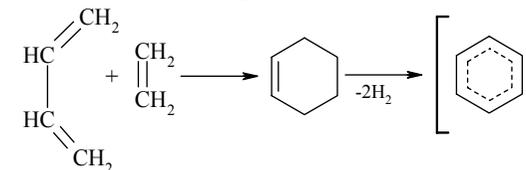
В стандартных условиях бутадиен-1,3 при относительно невысоких температурах может конденсироваться и ароматизироваться, а при высоких — распадаться с образованием ацетилена. Ацетилен при практически применяемых температурах может конденсироваться в ароматические углеводороды. Действительно, при 450-1100 °С термическое разложение бутадиена приводит к образованию сложной смеси продуктов конденсации, включающей винилциклогексен, бензол и его производные, а также водород, метан и этан. Ацетилен в этих же условиях даёт сложную смесь ароматических углеводородов (бензола, стирола, нафталина, антрацена, фенантрена, пирена, хризена и др.). При более высоких температурах преобладает распад

с образованием из бутадиена ацетилена, а из ацетилена — винилацетилена, диацетилена, углерода и водорода.

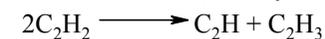
Реакция диенового синтеза по типам:



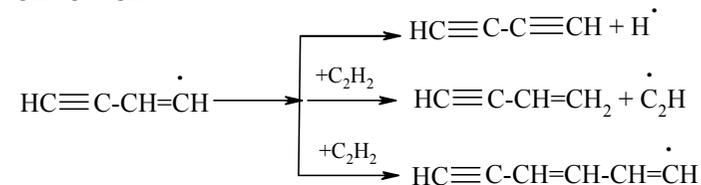
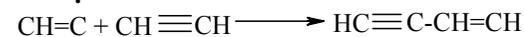
идёт с низкими значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя. Так, для реакции димеризации бутадиена константа скорости составляет $10^{12} e^{-12430/T} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Реакция идет по молекулярному механизму через шестичленный активированный комплекс:

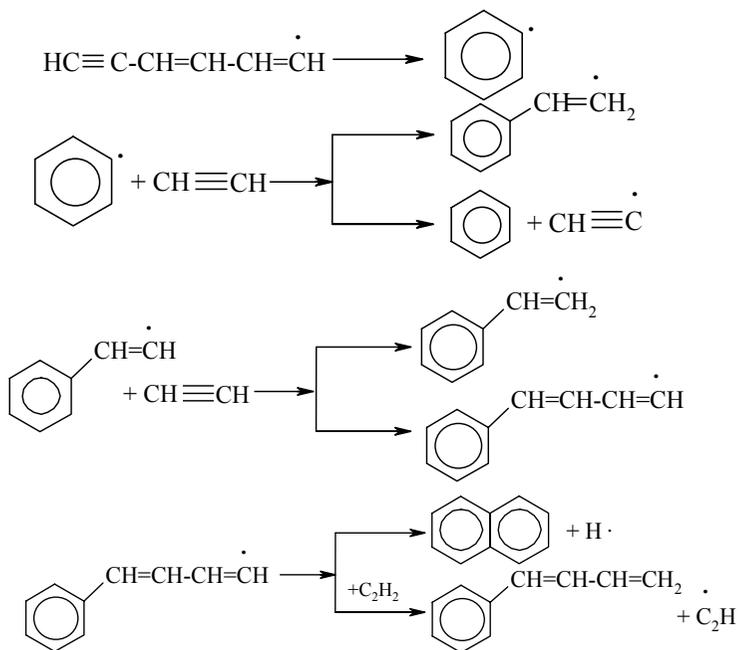


Инициирование цепей при мономолекулярном распаде ввиду высокой прочности связей в молекулах ацетилена и бутадиена затруднено и с большей скоростью происходит по реакциям типа:



Цепной распад ацетилена происходит по следующей схеме:

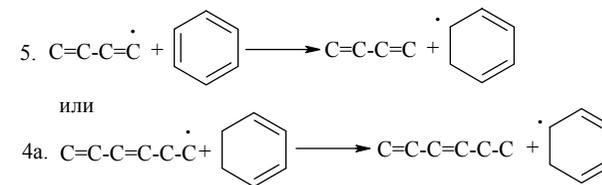
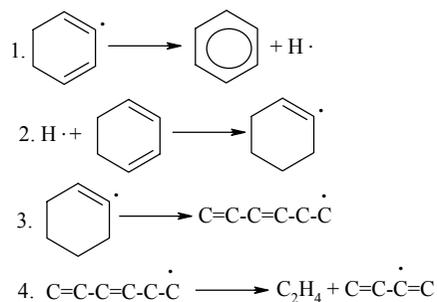




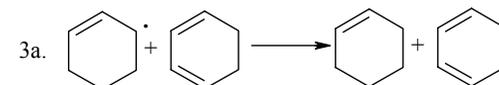
и т. д.

На каждой стадии конкурируют реакции распада, замещения и присоединения. Наименьшую энергию активации имеют реакции присоединения и с понижением температуры их роль возрастает, что приводит к повышению выхода высокомолекулярных конденсированных ароматических углеводородов.

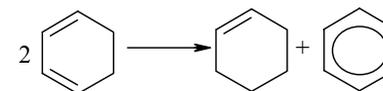
Циклогексадиен-1,3 распадается по следующему цепному механизму:



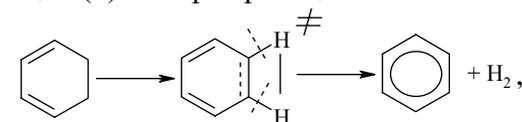
При невысоких температурах и повышенных давлениях циклогексенильный радикал с большей скоростью, чем в реакцию (3), вступает в реакцию:



и в этом случае результатом реакции является диспропорционирование циклогексадиена:

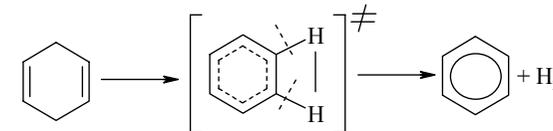


Дегидрирование 1,3-циклогексадиена не происходит, так как реакция (2) быстрее реакции:



а молекулярная реакция затруднена необходимостью образования в активированном комплексе четырехчленного цикла.

Интересно, что в случае 1,4-циклогексадиена дегидрирование по молекулярному механизму при образовании в активированном комплексе шестичленного цикла проходит легко (константа скорости $10^{12} e^{21490/r} \text{ c}^{-1}$).

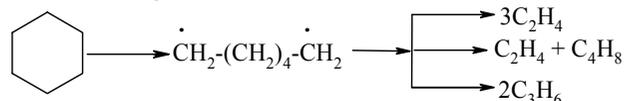


Таким образом, при термическом разложении ацетиленов и диенов протекают во многих случаях параллельно и молекулярные, и цепные реакции. При низких температурах в случае диенов или смесей диенов с ацетиленами и олефинами преобладает реакция диенового синтеза, так как

она проходит с очень малой для химических реакций энергией активации — 92-105 кДж/моль (22-25 ккал/моль). При температурах ниже 400 °С и давлении порядка атмосферного и выше, диеновые углеводороды, а также олефины и ацетилены в смесях с диенами в результате реакции диенового синтеза подвергаются термическим превращениям со скоростями, на несколько порядков большими, чем другие углеводороды. При температурах порядка 700 °С и выше и атмосферном давлении реакция диенового синтеза значения не имеет, так как равновесие её смещено в обратную сторону и в этих условиях диеновые и ацетиленовые углеводороды относительно термостабильны.

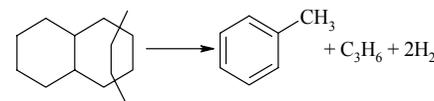
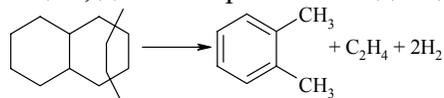
14.5. Термолиз нафтен

Нафтены при термолизе более стабильны, чем соответствующие алканы. Наиболее устойчивыми среди нафтен являются циклопентан и циклогексан. Реакции термолиза незамещённых циклоалканов протекают по нецепному механизму посредством разрыва одной из С-С-связей и образования бирадикала, который далее распадается на стабильные молекулы:



Дегидрирование незамещённых цикланов по цепному механизму не происходит, так как по сравнению с ним распад с образованием бирадикала протекает со значительно большей (на несколько порядков) скоростью. Алкилнафтены при термолизе ведут себя, как алканы: преимущественно распадаются боковые цепи по радикально-цепному механизму.

Бициклические нафтены при 600 °С и выше подвергаются дециклизации, деалкилированию и дегидрированию:

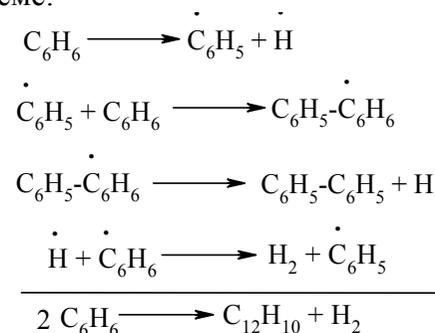


14.6. Термолиз ароматических углеводородов

Термостойкость аренов зависит от наличия алкильных цепей в их молекуле. Арены, имеющие С-С связь, сопряжённую с кольцом, распадаются легче алканов преимущественно по 3-правилу. Основным направлением их превращения является крекинг алкильных цепей и деалкилирование по радикально-цепному механизму с участием алкильных радикалов.

Незамещённые (голаядерные) и метилзамещённые арены значительно более термоустойчивы, чем алканы. При термолизе они преимущественно подвергаются дегидроконденсации.

Бензол конденсируется по цепному механизму по следующей схеме:



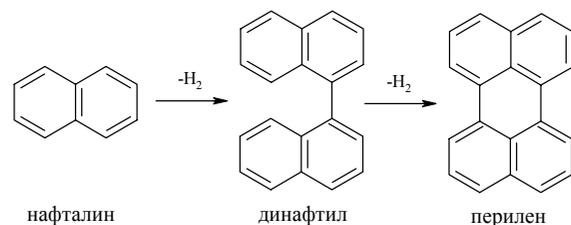
Аналогично происходит дегидроконденсация нафталина:



В результате конденсации бензола и нафталина образуются дифенил, динафтил, а также более высококонденсированные арены:

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

15.1. Факторы пиролиза



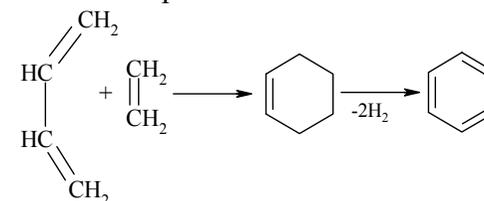
Ароматические углеводороды накапливаются в жидких продуктах термолиза тем в больших количествах, чем выше температура процесса. При пиролизе они являются главной составной частью, так называемой, смолы пиролиза.

Пиролизу подвергают газообразные углеводороды — этан, пропан, бутан и их смеси, низкооктановые бензины, керосин-газойлевые фракции, нефтяные остатки.

Пиролизу присущи реакции глубокого преобразования исходного сырья, приводящие к получению лёгких газообразных углеводородов, а также продуктов глубокого уплотнения — кокса и сажи. Выход продуктов пиролиза зависит от температурного режима.

При температуре выше 790 °С этилен становится устойчивее этана; в области ещё более высоких температур — примерно выше 1120 °С наиболее стабилен ацетилен; таким образом, интервал температур 790-1120 °С является термодинамически возможным для получения этилена из этана. Для пиролиза пропана с целью получения этилена интервал температур составляет от 660 до 930 °С.

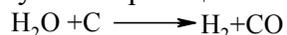
Реакции образования ароматических углеводородов при пиролизе весьма многообразны. В результате термической полимеризации олефинов образуются циклические углеводороды, которые далее дегидрируются до ароматических. Возможно протекание реакции взаимодействия бутадиена и этилена с образованием бензола.



Образование кокса при пиролизе является результатом вторичных реакций уплотнения.

Значительное газообразование при пиролизе жидкого сырья и образование более лёгких, чем сырьё компонентов

при пиролизе газов, вызывают большое увеличение (обычно в 1,5-2 раза) удельного объёма паровой (газовой фазы). Известно, что реакциям, протекающим с увеличением объёма, способствует низкое давление в реакционной зоне, т.е. низкое парциальное давление продуктов реакции. Для уменьшения роли реакций уплотнения процесс пиролиза ведут при максимально низком давлении. При этом практикуется подача в реакционную зону водяного пара, снижающего парциальное давление паров продуктов пиролиза. Водяной пар получается на самой установке пиролиза. Кроме того, водяной пар в некоторой степени снижает отложения кокса в результате реакции:



Основным факторами пиролиза является температура и длительность реакции, причём каждой температуре соответствует некоторое оптимальное время контакта, при котором выход целевого продукта максимален. Выходу 50 % этилена соответствует время около 1 сек. Максимум выхода этилена наблюдается при температуре около 1000 °С и времени контакта порядка 0,01 сек.

15.2. Продукты пиролиза

Ресурсы жидких продуктов пиролиза (С₈ и выше) в сильной степени зависят от перерабатываемого сырья:

Пиролизующее сырьё	Выход жидких продуктов на 1кг этилена, кг	
	Фракция С ₅ - 180 °С	Фракция >180 °С
Этан	0,04	—
Пропан	0,14	0,03
Бензин	0,78	0,10
Керосин-газойлевая фракция	0,74	0,73
Тяжёлый газойль	0,73	1,00

Выход жидких продуктов зависит и от температурно-

го режима пиролиза: уменьшается с повышением температуры. С ужесточением режима пиролизная смола утяжеляется, в ней сокращается содержание парафинов и нафтенов, резко увеличивается доля ароматических углеводородов, а во фракции С₈ растёт содержание стирола. С утяжелением сырья уменьшается содержание парафинов, нафтенов и диенов во фракциях С₅-С₉. Тяжёлые фракции пиролизной смолы, выкипающие выше 200°С, характеризуются высоким содержанием бициклических ароматических углеводородов (в первую очередь нафталина и его производных), а фракции, выкипающие выше 300 °С — наличием антрацена и других полициклических углеводородов.

Ниже в таблице 15.1 приводится характеристика жидких продуктов, получаемых при пиролизе бензина (при 860 °С и 0,4 с) и атмосферного газойля (при 830 °С и 0,5 с):

Таблица 15.1

Показатели жидких продуктов, получаемых при пиролизе бензина и атмосферного газойля

Показатели	Пиролиз бензина	Пиролиз газойля
1	2	3
Фракция, н.к. — 190 °С		
Выход, % (мас.) от сырья	18,5-22	16-18
Плотность ρ ₄ ²⁰	0,82-0,85	0,83-0,86
Бромное число, г Вг ₂ /100 г	45-65	45-65
Состав, % (масс.)		
неароматические	18-28	15-23
изопрен	2-3	1,5-2
циклогексадиен	2-3	1,5-2
бензол	28-32	25-30
толуол	22-25	18-22
этилбензол+ксилолы	10-15	8-12
стирол	4-6	3-6

1	2	3
инден	2,5-3,5	2-4,5
сера	0,03-0,08	0,1-0,15
Фракция >190 °С		
Выход, % (масс.) от сырья	4,5-6	20-35
Плотность (ρ_4^{20})	0,93-1,08	0,99-1,11
Бромное число, г Вг ₂ /100 г	25-50	19-35
Состав, % (масс.)		
нафталин	7-10	10-15
алкилнафталины	10-15	15-25
аценафтен	1-1,5	0,7-1,2
флуорен	1,5-2,5	1-2
фенантрен	2,5-3,5	2-4
Сера	0,1-0,4	0,8-1,3

Состав и свойства пиролизной смолы определяют направление и методы её переработки. Высокая реакционная способность отдельных фракций делает пиролизную смолу ценным сырьем для производства полимерных смол, ароматических углеводородов, бензола, кокса, сырья для производства технического углерода и других ценных продуктов. В связи со строительством крупных этиленовых установок особое значение приобретает комплексная переработка жидких продуктов пиролиза.

15.3. Схема промышленной установки пиролиза с порошкообразным кварцевым теплоносителем

Мощность установки свыше 20 000 т этилена в год. Технологическая схема установки приведена на рис.15.1.

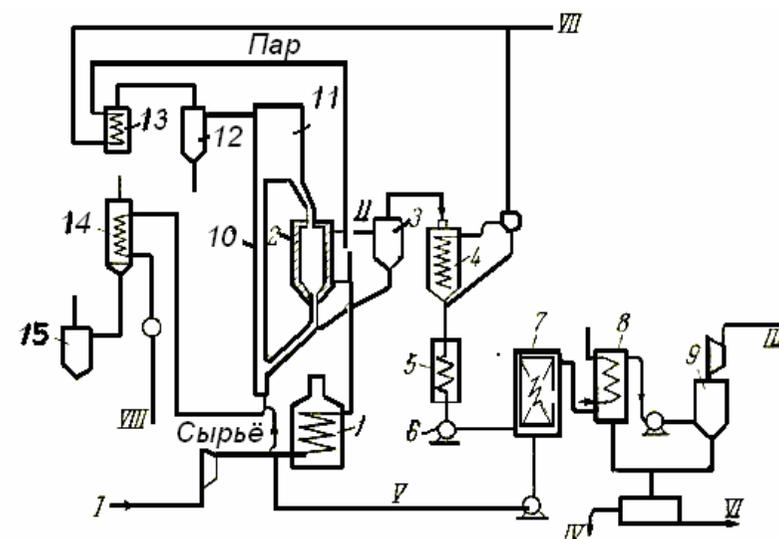


Рис. 15.1. Схема промышленной установки пиролиза с порошкообразным теплоносителем:

1 - трубчатая печь; 2 - реактор с кипящим слоем теплоносителя; 3 - циклон; 4 - котёл-утилизатор; 5, 8 - холодильники; 6 - газодувка; 7 - электрофильтр; 9 - сепаратор; 10 - газлифт-нагреватель; 11 - бункер; 12, 15 - циклоны; 13 -печь-пароперегреватель;14 - воздухоподогреватель.

I - сырьё; II - продукты пиролиза; III - газ на разделение; IV - лёгкий дистиллят; V - тяжёлый дистиллят; VI - вода; VII - водяной пар; VIII - воздух.

Пиролиз протекает в кипящем слое теплоносителя в реакторе 2, а нагрев теплоносителя и выжиг кокса — в линии транспорта (газлифта) 10; отделившийся в бункере II теплоноситель ссыпается снова в реактор 2.

Температура в слое теплоносителя от 700 до 850 °С в зависимости от перерабатываемого сырья, которое предварительно подогревают в печи I до 400 °С и, смешивая затем с перегретым в печи 13 паром, вводят в нижнюю часть реактора 2 для псевдоожижения

Пирогаз из реактора 2 проходит циклон 3, из которого

уловленный теплоноситель возвращается в спускной стояк реактора, а очищенный пирогаз охлаждается в котле-утилизаторе 4 и холодильнике 5, после чего его подают газодувкой 6 в электрофильтр 7. Осевшие в электрофильтре частицы смолы и кокса направляются в виде пульпы на смешение с горячим воздухом из подогревателя 14, являясь топливом для горячего газлифта-нагревателя 10. Отработанные дымовые газы из бункера II через циклон 12, пароперегреватель 13, воздухоподогреватель 14 и циклон 15 выводятся в атмосферу. Температура в слое при пиролизе этана 850 °С, пропана 825 °С, бензина — от 730 до 800 °С.

Разработан процесс пиролиза в кипящем слое коксового или кварцевого теплоносителя. При этом пиролизу можно подвергать любые виды жидкого нефтяного сырья. Достоинством разработанной схемы является возможность перерабатывать тяжелые виды остаточного сырья — гудроны, мазуты, крекинг-остатки. Реактор и нагреватель работают с использованием кипящего слоя теплоносителя; сырье после нагрева в печи до 350-400 °С подается непосредственно в слой реактора. Пирогаз из реактора и продукты сгорания из нагревателя проходят через систему двух- и трехступенчатых циклонов.

Глава 16

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

16.1. Каталитический крекинг

Каталитический крекинг — самый многотоннажный промышленный химический процесс.

Основная цель процесса — получение высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов.

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга используются фракции, кипящие >360 °С. В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения 540-620 °С.

Наилучшим для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырьё с преобладанием алкановых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина, много тяжёлых фракций и кокса.

Гетероорганические и металлоорганические соединения, содержащиеся в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, необратимо дезактивируют катализатор крекинга. С целью снижения металлов и коксогенных компонентов применяется каталитическая гидроочистка сырья.

16.2. Катализаторы крекинга

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500-800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псев-

дожиженным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам.

Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие из: 1) матрицы (носителя); 2) активного компонента — цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

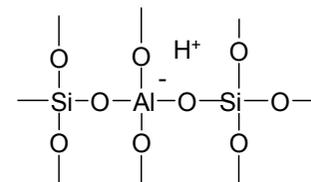
1. Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя — поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов. Синтезируются они при взаимодействии растворов, содержащих оксиды алюминия и кремния, например, жидкого стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и сернокислого алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2)$, где x — число молей SiO_2 на 1 моль Al_2O_3 . Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6-30 % масс.

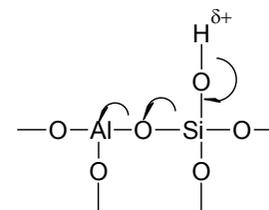
Аморфные алюмосиликаты обладают ионообменными свойствами, а для придания каталитической активности их обрабатывают раствором сернокислого алюминия для замещения катионов Na^+ на Al^{3+} . Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. При этом по мере повышения

температуры прокаливания происходит превращение протонных кислотных центров в апротонные.

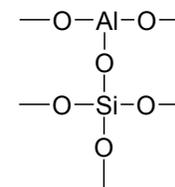
Алюмосиликаты имеют высокую кислотность, обусловленную наличием активных центров, представляющих собой кислоты Бренстеда и Льюиса. При замещении алюминием атомов кремния в структуре силикагеля атомы алюминия имеют отрицательный заряд, который должен быть компенсирован протоном (или другим катионом).



Возможно также, что подвижный протон (сильная кислота Бренстеда) возникает вследствие электронного смещения по схеме:



Апротонными кислотными центрами могут быть структуры типа:



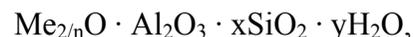
Атом алюминия в такой структуре является акцептором электронной пары, т. е. кислотой по Льюису.

Функция кислотности Гаммета H_0 для SiO_2 составляет от +4 до +6,8, оксид алюминия также имеет очень слабые кислотные свойства ($H_0 \approx +4$), а алюмосиликаты имеют $H_0 \leq -8,2$, их кислотность близка к кислотности серной кислоты, нане-

сенной на силикагель. Сила кислотных центров на поверхности алюмосиликатов различна, часть центров обладает очень высокой кислотностью ($H_0 \leq -12,5$). С изменением соотношения $SiO_2:Al_2O_3$ в алюмосиликатах изменяется кислотность и по Бренстеду, и по Льюису. Кислотность по Льюису максимальна для чистого оксида алюминия и с увеличением содержания SiO_2 уменьшается. Для чистого диоксида кремния она приблизительно равна нулю. Кислотность по Бренстеду в расчёте на единицу поверхности алюмосиликата максимальна при содержании 30-40 % Al_2O_3 и 70-60 % SiO_2 .

2. Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты (от греческого слова цео — кипящий, литос — камень) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей общей формулы:



где n - валентность катиона металла Me ; x - мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y - число молей воды.

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов Me , силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды. Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединенных между собой окнами или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул. Обычно полости имеют больший диаметр, чем каналы (или окна). Например, в цеолите типа шабазит имеется $3 \cdot 10^{20}$ полостей диаметром 11,4 Å, в каждую полость которого может вместиться 24 молекулы воды. Диаметр окон шабазита составляет 4,9 Å. При нагреве цеолита вода удаляется и образуется ячеистая структура. Удельная поверхность цеолитов достигает 700-1000 м²/г.

Обезвоженные цеолиты способны избирательно адсорбировать молекулы различных веществ в зависимости от размеров каналов. Разумеется, если диаметр адсорбированного вещества больше, чем сечение канала, то оно не может проникнуть во внутренние поры цеолита (ситовой эффект). Так, при диаметре канала (окна) 4 Å цеолит не может адсорбировать углеводороды нормального строения, диаметр молекул которых равен $\approx 4,9$ Å.

Обычно тип структуры синтетического цеолита обозначают буквами латинского алфавита А, X, Y, .. L и т. д. Перед буквами ставят химическую формулу катиона металла, компенсирующего отрицательный заряд алюминия в алюмосиликате. Например, CaX означает цеолит типа X в кальциевой обменной форме; LaY, ReY — соответственно, лантановая и редкоземельная форма цеолита Y.

Принято подразделять цеолиты в зависимости от величины силикатного модуля x на следующие структурные типы:

Тип цеолита	x
Цеолит А	1,8-2,0
Цеолит X	2,3-3,0
Цеолит Y	3,0-6,0
Эрионит (цеолит T)	6,0-7,0
Морденит.	8,3-10,7
Цеолит L	10,0-35,0

За рубежом цеолиты классифицируют иначе: перед буквой, отвечающей типу цеолита, ставят цифру, соответствующую максимальному диаметру молекул (в ангстремах), адсорбированных данным цеолитом. По этой классификации цеолиту NA соответствует цеолит 4A, CaA – 5A, цеолиту NaX – 13X, цеолиту CaX – 10X и т. д.

Размеры полостей и окон для некоторых синтетических цеолитов:

Цеолит	Диаметр	
	полости	окон
LiA	12	4,4
Na	11-12	4,0
KA	11	3,3
CaA	11	5,0
NaX и NaY	11-13	9,0
CaX и CaY	11-13	8,0
Ca-морденит	7	4,0
H-морденит	7	6,6

Цеолиты типа А, имеющие малые размеры окон (3,3-5 Å) и небольшой силикатный модуль (1,8-2,0), как правило, не используются в каталитических процессах и применяются в качестве адсорбентов. В каталитических процессах, в том числе крекинга нефтяного сырья, наибольшее применение нашли цеолиты типа X и Y — оба аналоги природного фожазита. В последние годы широкое распространение получают высококремнезёмные трубчатые цеолиты L с силикатным модулем более 30 (например, ZSM).

Первичной основой (структурной единицей) кристаллической решётки цеолитов X и Y является тетраэдр, состоящий из четырёх атомов кислорода, которые окружены значительно меньшими по размерам катионами кремния или алюминия (рис. 16.1):

а) 24 тетраэдра образует вторичную структурную единицу — усеченный октаэдр (кубооктаэдр), который содержит восемь шестиугольных и шесть квадратных полостей, так называемую содалитовую клетку (рис. 16.1 б).

б) По следующей ступени структурирования четыре кубооктаэдра объединяются в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятого при помощи пятиугольных призм, образуя суперклетку (рис. 16.1 в). В результате объединения множества суперклеток (в фожазите их восемь) в регулируемую систему, формируется элементарная ячейка цеолита (рис. 16.1 г). Тетраэдры из оксидов кремния и алюми-

ния расположены так, что сита имеют открытые участки структуры. Это и создает систему пор с высокой удельной поверхностью.

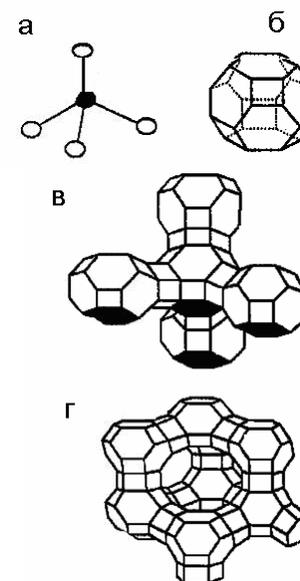
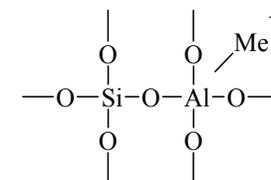


Рис.16.1. Структура цеолитов типа фожазита: а – тетраэдр; б - содалитовая клетка; в – суперклетка; г – элементарная клетка.

Химическую формулу первичной структурной единицы — тетраэдров кремния и алюминия можно представить в виде:



Тетраэдры с ионами Si^{+4} электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами трёхвалентного алюминия Al^{3+} имеют заряд минус единица, который нейтрализуется положительным зарядом катиона Me^+ (сначала катионом Na^+ , поскольку синтез чаще ведется в щелочной среде, затем в результате катионного обмена катионами других металлов,

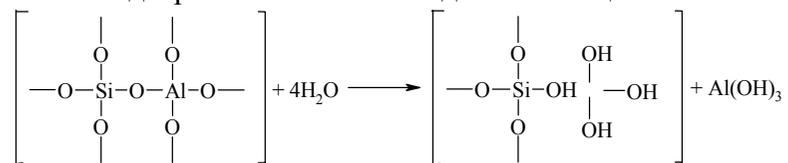
катионом NH_4^+ или протоном H^+).

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) и обуславливает кислотные свойства и, следовательно, его каталитическую активность.

Натриевая форма цеолитов каталитически малоактивна и наименее термостабильна. Оба эти показателя существенно улучшаются при увеличении силикатного модуля цеолитов, а также степени ионного обмена на двухвалентные и особенно на трёхвалентные металлы. Среди них более термостабильны цеолиты типа ReY, обладающие к тому же важным свойством — высокой каталитической активностью. Благодаря этим достоинствам цеолиты серии ReY как активный компонент катализаторов крекинга получили исключительно широкое применение в мировой нефтепереработке.

Важным этапом в области дальнейшего совершенствования цеолитных катализаторов крекинга явилась разработка (в 1985г. фирмой "Юнион карбайд") нового поколения цеолитов, не содержащих редкоземельных элементов — так называемых химически стабилизированных цеолитов.

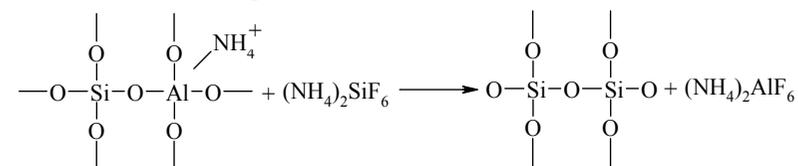
В условиях воздействия высоких температур и водяного пара цеолиты ReY даже при полном редкоземельном обмене подвергаются частичной деалюминации:



В результате гидродеалюминации в суперклетке образуется пустота, что является причиной постепенного разрушения кристалла цеолита. Гидроксид алюминия, который не выводится из кристалла, а откладывается внутри суперклетки цеолита, обладает, кроме того, нежелательной каталитической активностью (кислотностью Льюиса, ускоряющей реакции образования лёгких газов и кокса).

Химическая стабилизация цеолитов заключается в

низкотемпературной химической обработке их фторосиликатом аммония по реакции:



В результате обмена ионов Al на ионы Si образуется более прочный и термостабильный цеолит с повышенным силикатным модулем и кристаллической решёткой без пустот. Ещё одно достоинство этого процесса, обозначенного как процесс LS-210, — это то, что фтороалюминат аммония растворим и полностью выводится из кристаллической решетки цеолита. Цеолиты LS-210 (торговые марки Альфа, Бета, Эпсилон и Омега) характеризуются повышенной гидротермической стабильностью и селективностью, повышенной стабильностью по отношению к дезактивации металлами, но пониженной активностью в реакциях переноса водорода, что способствует повышению выхода изоолефинов в газах крекинга и октановых чисел бензинов.

Недостатком всех цеолитов является их не очень высокая механическая прочность в чистом виде, и потому они в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно их вводят в диспергированном виде в матрицу катализаторов в количестве 10-20 % масс.

3. Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физико-химические и механические свойства цеолитсодержащим алюмосиликатным катализаторам (ЦСК) крекинга. (ЦСК) без вспомогательных добавок не могут полностью удовлетворять всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Так, матрица и активный компонент — цеолит, входящий в состав ЦСК, обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного

типа. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т. д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу. Ниже приводится перечень наиболее типичных вспомогательных добавок:

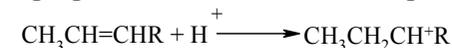
а) в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора, применяют чаще всего платину, нанесённую в малых концентрациях (< 0,1 % мас.) либо непосредственно на ЦСК или на оксид алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса катализатора и, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание CO над слоем катализатора в регенераторе, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования;

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять добавки на основе ZSM-5, повышающие октановое число бензинов на 1-2 пункта;

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья на ЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию каталитического крекинга с подачей в сырьё специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивации заключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное (пассивное) состояние, например, в результате образования соединения типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырьё в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиватора резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход и производи-

тельность установки.

Превращение углеводородов на поверхности цеолитов протекает по цепному карбокатионному механизму. Установлено, что все процессы начинаются атакой протона структурных гидроксильных групп катализатора молекулой углеводорода, в результате чего образуются карбокатионы. Присоединение протона к алкену приводит к образованию иона карбония, несущего положительный заряд и способного быстро расщепляться или изомеризоваться



Образование иона карбония возможно также при воздействии сильных кислотных центров цеолитов на алканы, аналогично суперкислоте. Причём в обоих моделях необязательным является перенос протона. Достаточно образование комплекса углеводород-протон с частичным переносом заряда.

Карбокатионы — чрезвычайно реакционноспособные соединения. Константы скорости ионных реакций на несколько порядков выше аналогичных радикальных реакций. Об относительной устойчивости карбокатионов можно судить по теплоте их образования, в кДж/моль:

Таблица 16.1

Теплота образования карбокатионов

CH_3^+	1097	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	883
CH_3CH_2^+	955	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^+\text{HCH}_3^+$	812
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$	917	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	737
$\text{CH}_3\text{C}^+\text{HCH}_3^+$	833	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2^+$	8.2

Как следует из этих данных, стабильность карбокатионов возрастает в последовательности:

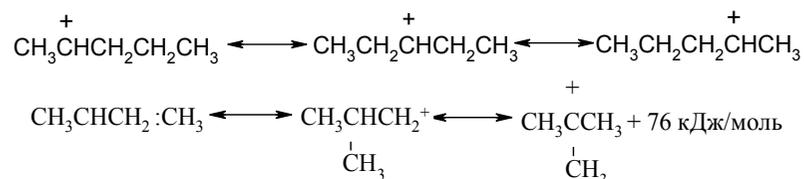
первичный < вторичный < третичный.

Основными реакциями карбокатионов, как и радикалов, являются мономолекулярный распад по β-правилу и бимолекулярные реакции замещения и присоединения.

Существенное отличие карбкатионов от радикалов — их способность к изомеризации.

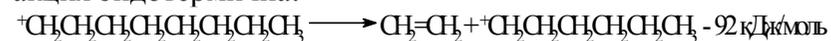
Реакции карбкатионов

Изомеризация. Изомеризация карбкатионов может происходить в результате переноса как гидрид-иона, так и метиланиона:



Подобное перемещение происходит быстро в направлении от первичного иона карбония к вторичному и далее к наиболее устойчивому — третичному.

Распад по β -правилу. Расщепление карбкатионов обычно происходит по наиболее слабой связи β -C—C. Реакция эндотермична:



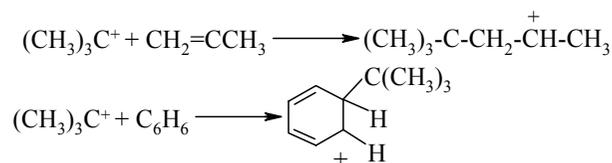
Склонность к распаду снижается при переходе от первичного иона ко вторичному и от вторичного к третичному. Если для распада первичного октилкатиона требуется 92 кДж/моль, то для вторичного октилкатиона надо затратить 176 кДж/моль.

Склонность к распаду возрастает при отщеплении вторичного иона и, ещё в большей степени — третичного:



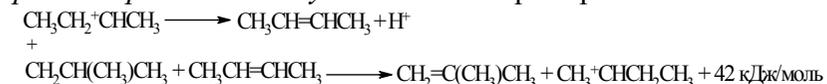
Сопоставление энергетики распада и изомеризации карбкатионов показывает, что изомеризация должна предшествовать в большинстве случаев распаду. Преимущественное образование третичных карбкатионов и их устойчивость должны приводить к накоплению изоструктур при распаде неразветвленных алкильных карбкатионов с большим числом углеродных атомов.

Присоединение карбкатионов к алкенам и аренам. Эта реакция обратна реакции распада карбкатионов:



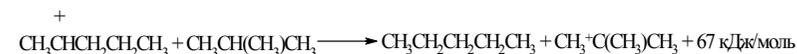
Поэтому характер изменения теплового эффекта противоположен реакции распада.

Потеря протона смежным углеродным атомом и передача протона молекуле алкена. Например:



Наиболее энергетически выгодна такая реакция, когда протон отщепляется от первичного карбкатиона, а в результате образуется третичный карбкатион.

Отрыв гидрид-иона от молекулы углеводорода. Например:



Активность карбкатиона в реакции отрыва гидрид-иона от молекулы углеводорода также снижается в ряду:



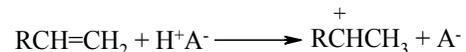
Карбкатионные реакции всегда протекают или в жидкой фазе, или на поверхности твёрдого катализатора. Сольватация в растворе и адсорбция при реакции на твёрдой поверхности значительно изменяют тепловые эффекты реакции ионов. В результате соотношения между различными реакциями ионов в реальных процессах могут существенно отличаться от расчетных.

16.3. Превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга

Реакции углеводородов при каталитическом крекинге протекают по цепному карбкатионному механизму. Наряду с крекингом углеводороды в условиях процесса вступают в реакции алкилирования, изомеризации, полимеризации, гидрирования и деалкилирования.

Превращения алканов

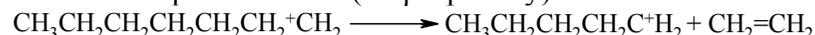
Часть молекул алканов подвергается вначале термическому крекингу. Образующиеся олефины присоединяют протоны, находящиеся на катализаторе, и превращаются в карбокатионы:



Образовавшийся ион карбония отрывает гидрид-ион от молекулы алкана:

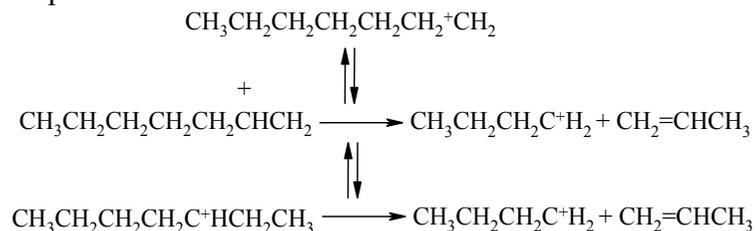


Далее реакция развивается по цепному пути. Карбокатион может разложиться (по β -правилу):



Однако высокая скорость изомеризации ионов приводит к тому, что этилена — продукта распада первичного карбокатиона — образуется очень мало.

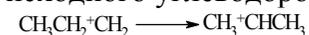
Изомеризация происходит как путем перемещения гидрид-иона, так и при перемещении метиланиона. В первом случае образующиеся вторичные ионы сохраняют прямую углеводородную цепь. Тепло, выделяющееся при изомеризации, затрачивается на расщепление. Превращение протекает по схеме



Изомеризация карбокатиона с перемещением метиланиона дает продукты с разветвлением углеводородного скелета:



Чередование экзотермической изомеризации и эндотермического β -распада продолжается до образования карбокатионов, содержащих 3-5 атомов углерода. Тепловой эффект изомеризации этих ионов уже не компенсирует затраты тепла на расщепление. Поэтому карбокатионы C_3 - C_5 после изомеризации отрывают гидрид-ион от молекулы исходного углеводорода:

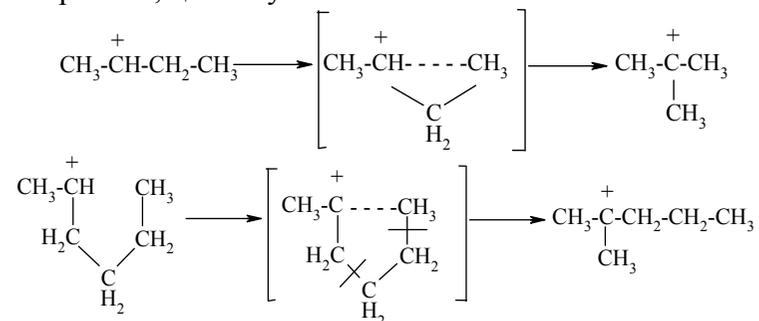


Затем весь цикл реакций повторяется. Обрыв цепи происходит при встрече карбокатиона с анионом катализатора:



Первая стадия — отрыв гидрид-иона от алкана — протекает быстрее в том случае, если гидрид-ион отрывается от третичного углеродного атома. Поэтому скорость крекинга разветвлённых алканов выше, чем нормальных. Вместе с тем и распад ионов наиболее легко идёт с отщеплением третичных карбокатионов, в результате чего в продуктах распада нормальных алканов с числом атомов углерода четыре и более преобладают изоструктуры.

Для реакций изомеризации предложен механизм, согласно которому процесс осуществляется через образование промежуточных циклических структур, например, циклопропана, циклобутана и т.п.:

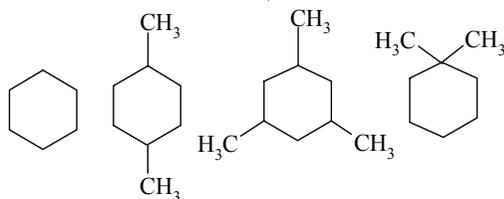


Превращения циклоалканов

Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости крекинга алканов с равным числом атомов углерода и увеличивается при наличии третичного атома углерода.

Стадия инициирования — возникновения карбокатионов — для насыщенных углеводородов циклического и ациклического строения протекает одинаково. За счёт высокой температуры возникает небольшое количество алкенов, которые, присоединяя протон от катализатора, превращаются в карбокатионы.

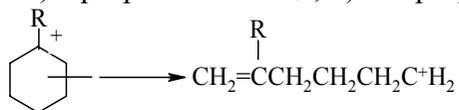
Образовавшиеся ионы карбония отрывают гидрид-ион от молекулы циклоалкана. Отщепление гидрид-иона от третичного углеродного атома протекает легче, чем от вторичного, поэтому глубина крекинга возрастает с увеличением числа заместителей в кольце:



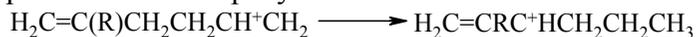
Глубина крекинга, % 47 75.6 78.6 51.8

Неоустойчивые (1,1-диметилциклогексан) отщепляют гидрид-ион от вторичного углерода, поэтому степень превращения близка к незамещённому циклогексану.

Распад циклогексильного иона может происходить двумя путями: 1) с разрывом кольца; 2) без разрыва кольца.



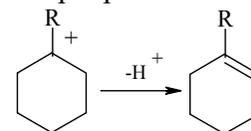
При разрыве С-С-связи образуется алкенильный ион, который легко изомеризуется в ион аллильного типа:



Последний может расщепиться по β-правилу, оторвать гидрид-ион от исходного углеводорода или передать протон молекуле алкена или катализатору.

При крекинге по этому пути из циклогексана образуются алкены и диены.

2) Циклогексильный ион может передать протон алкену или катализатору и превратиться в циклоалкен:

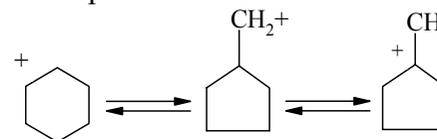


Этот путь энергетически выгоднее, чем распад по С-С-связи.

Циклоалкены крекируются быстрее, чем циклоалканы, со значительным выходом аренов.

Выход аренов достигает 25 % и более от продуктов превращения циклогексанов, а газы крекинга циклоалканов содержат повышенное по сравнению с газами крекинга алканов количество водорода.

Наблюдается также изомеризация циклогексанов в циклопентаны и обратно:

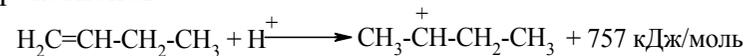


Циклопентаны в условиях каталитического крекинга более устойчивы, чем циклогексаны. При наличии длинных боковых цепей в молекуле циклоалкана возможны изомеризация боковой цепи и деалкилирование молекулы.

Бициклические циклоалканы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Превращения алкенов

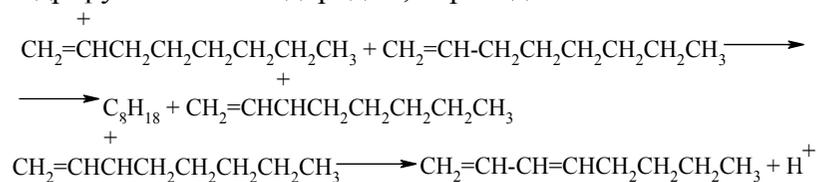
Скорость каталитического крекинга алкенов на 2-3 порядка выше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется лёгкостью образования из алкенов карбокатионов:



При присоединении протона к молекуле алкена обра-

зается такой же ион, как и при отщеплении гидрид-иона от алкана, что определяет общность их реакций при каталитическом крекинге — это изомеризация и β -распад. Вместе с тем алкенам свойственны также специфические реакции перераспределения водорода и циклизации.

Сущность реакции перераспределения водорода состоит в том, что в присутствии кислотных катализаторов часть алкенов теряет водород и превращается в полиненасыщенные соединения, одновременно другая часть алкенов гидрируется этим водородом, переходя в алканы:

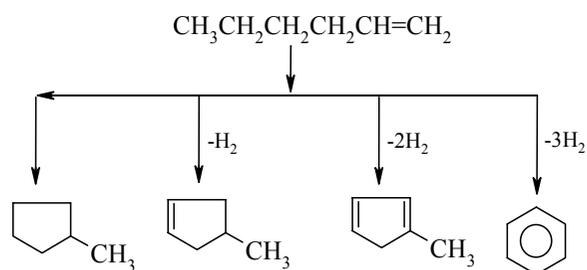


Механизм реакции перераспределения водорода можно представить схемой:

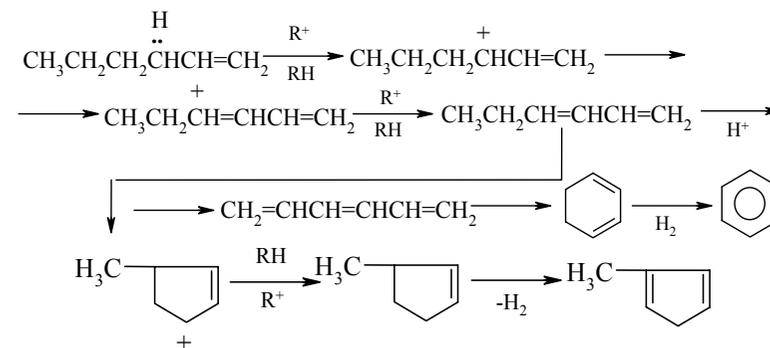


Алкены, адсорбированные на катализаторе, постепенно теряют водород. Сильноненасыщенные углеводороды полимеризуются, циклизуются и, постепенно обедняясь водородом, превращаются в кокс.

Циклизация алкенов может привести к образованию циклопентанов, циклопентенов и аренов. Например:

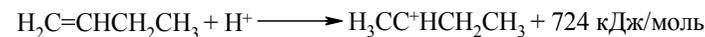


Реакция протекает по следующему механизму:



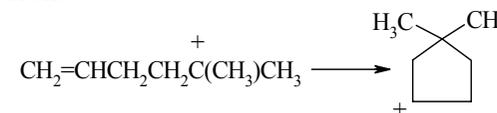
Пятичленные циклы изомеризуются в шестициленные и также ароматизируются.

Скорость каталитического крекинга алкенов на два-три порядка выше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется легкостью образования из алкенов карбокатионов:



При присоединении протона к молекуле алкена образуется такой же ион, как и при отщеплении гидрид-иона от алкана, что определяет общность их реакций при каталитическом крекинге.

Кроме образования низших алканов и алкенов каталитический крекинг алкенов приводит к образованию циклоалканов и аренов. Механизм этих процессов может быть представлен схемой:

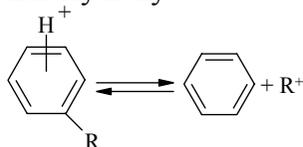


Далее может произойти изомеризация в шестициленный цикл и превращение в арен.

Превращения аренов

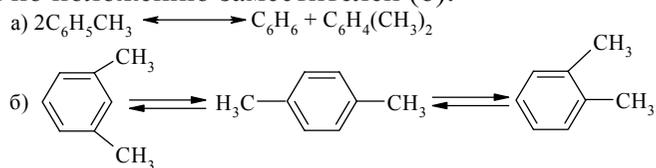
Незамещенные арены в условиях каталитического крекинга устойчивы. Метилзамещенные арены реагируют со скоростью, близкой к алканам. Алкилпроизводные аренов, содержащие два и более атомов углерода в цепи, крекируются

примерно с такой же скоростью, что и алкены. Основной реакцией алкилпроизводных аренов является деалкилирование. Это объясняется большим сродством ароматического кольца к протону, чем к алкильному иону:

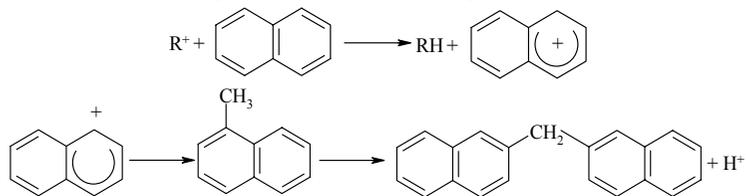


Скорость реакции возрастает с увеличением длины цепи алкильного заместителя.

В случае метилзамещенных аренов отщепление карбкатиона энергетически затруднено, поэтому в основном протекают реакции диспропорционирования (а) и изомеризации по положению заместителей (б):



Полициклические арены прочно сорбируются на катализаторе и подвергаются постепенной деструкции и перераспределению водорода с образованием кокса. Конденсация ароматических углеводородов, дающая соединения с более высокой молекулярной массой, вплоть до кокса, характерна для каталитического крекинга. При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим углеводородам и Н-переноса. Процесс конденсации вследствие высокой стабильности полициклического аренового карбений-иона может продолжаться до обрыва цепи:



Коксообразование. При осуществлении реакций уг-

леводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности катализатора. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соединений. При крекинге ароматических углеводородов кокс получается более обогащенный углеродом, чем при крекинге парафинистого сырья. В составе кокса крекинга сернистого нефтяного сырья всегда содержится сера. В среднем отношение содержания серы в коксе к её содержанию в сырье крекинга близко к единице.

Регенерацию закоксованного катализатора на установках с микросферическим катализатором осуществляют в аппаратах с псевдоожиженным слоем. При выжиге кокса выделяется большое количество тепла (25000-31500 кДж/моль, т. е. 6000-7500 ккал/кг кокса). Углерод кокса сгорает до СО и СО₂ причём их соотношение зависит от химического состава катализатора и реакционной способности кокса. При значительной концентрации СО возможно возникновение её неконтролируемого догорания над слоем катализатора, что приводит к прогару оборудования. Введением в состав катализатора небольших добавок промоторов окисления устраняют образование СО. При этом возрастает экзотермичность горения кокса. Тепло, выделяющееся при регенерации, частично выводят газами регенерации, а большую часть расходуют на разогрев гранул катализатора.

Каталитический крекинг имеет следующие преимущества:

- каталитический процесс протекает более селективно и приводит к преимущественному образованию С₃-С₄ углеводородов в газах;

- благодаря более интенсивному протеканию реакций изомеризации и ароматизации в продуктах каталитического крекинга содержится значительное количество

алканов изостроения и ароматических углеводородов;

— в продуктах каталитического крекинга, благодаря реакциям Н-переноса, отсутствуют диолефины и содержится значительно меньше моноолефинов;

— каталитический процесс позволяет получить бензины с более высоким октановым числом и химической стабильностью и большим выходом.

16.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга

Промышленные установки каталитического крекинга имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и принципом реакционного блока. В нефтепереработке эксплуатируются установки разных поколений: с циркулирующим шариковым катализатором, с кипящим слоем микросферического катализатора и с лифт-реактором. В их состав входят, кроме собственно установки каталитического крекинга, блок гидроочистки сырья крекинга производительностью 2 млн. т/год и блок газодифракционирования и стабилизации бензина.

Технологическая схема секций крекинга и ректификации установки с лифт реактором представлена на рис. 16.2. Гидроочищенное сырьё после предварительного подогрева в теплообменниках и в печи П смешивают с рециркулятом и водяным паром и вводят в узел смешения прямооточного лифт-реактора Р-1.

Контактируя с регенерированным горячим цеолитсодержащим катализатором, сырьё испаряется, подвергается катализу в лифт-реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя Р-1. Продукты реакции отделяют от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах и направляют в нижнюю часть ректификационной колонны К-1 на разделение.

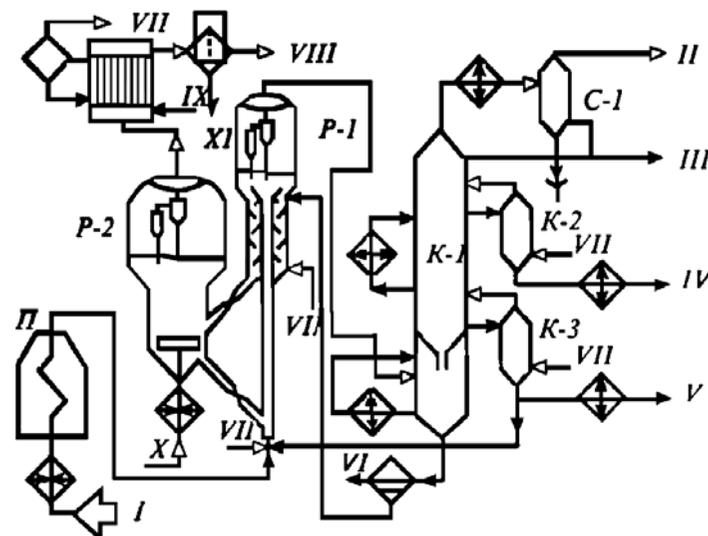


Рис 16.2. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга:

I - гидроочищенное сырьё; II - газы на агфу; III - нестабильный бензин на стабилизацию; IV - лёгкий газойль; V - тяжелый газойль; VI - декантат; VII - водяной пар; VIII - дымовые газы; IX - вода; X - воздух; XI - катализаторная пыль

Закоксованный катализатор из отпарной зоны Р-1 по наклонному катализаторопроводу подают в зону кипящего слоя регенератора Р-2, где осуществляют выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид. Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу далее поступает в узел смешения лифт-реактора (рис. 16.3.). Воздух на регенерацию нагнетают воздухоподувкой. При необходимости его можно нагревать в топке под давлением. Дымовые газы через внутренние двухступенчатые циклоны направляют на утилизацию теплоты (на электрофилтры и котёл-утилизатор).

В К-1 для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее острое и промежуточные циркуляционные (в средней и нижней частях) орошения. Отбор лёгкого и тяжелого газойля осуществляют через отпарные колонны К-2 и К-3. Нижняя часть колонны является от-

стойником (скруббером) катализаторного шлама, который возвращают в отпарную зону Р-1.

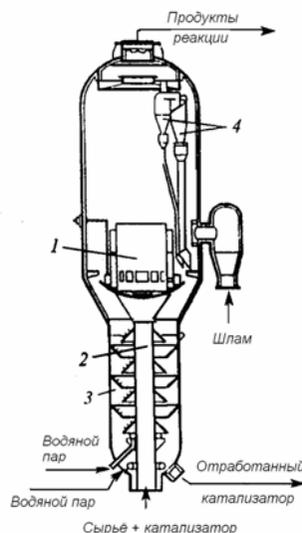


Рис.16.3. Лифтный реактор: 1-зона псевдооживленного слоя; 2 - лифт-реактор; 3 - отпарная секция; 4 - циклоны

Часть тяжёлого газойля подают в узел смешения лифт-реактора как рециркулят. С верха колонны выводят смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которую после охлаждения и конденсации разделяют в газосепараторе С-1 на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конденсат после очистки от сернистых соединений выводят с установки. Ниже приведен материальный баланс установки.

Продукты крекинга	Выход, % мас
Сухой газ	1,96
Пропан-пропиленовая фракция	5,61
Бутан-бутиленовая фракция	9,04
н.к. -195 °С	43,04
195-350 °С	28
>350 °С	8,35
Кокс+потери	4

Углеводородный газ содержит 80-90 % фракции C₃-C₄ и используется после разделения в процессах алкилирования, полимеризации, для производства этилена, пропилена, бутадиена, изопрена, полиизобутилена, ПАВ и других нефтехимических продуктов.

Бензиновая фракция (н.к.195 °С) применяется как компонент автомобильного и авиационного бензина. В её состав входит 20-30 % (мас.) аренов, 8-15% (мас.) циклоалканов и 45-50 % (мас.) алканов. Октановое число фракции составляет 78-85 (по моторному методу).

Лёгкий газойль (н.к. 175-200 °С— к.к. 320-350 °С) используется как компонент дизельного топлива, как сырьё для производства сажи, а также в качестве разбавителя при получении мазутов. Цетановое число лёгкого каталитического газойля, полученного из парафинового сырья — 45-56, из нафтно-ароматического — 25-35.

Тяжёлый газойль — остаточный продукт каталитического крекинга. Используется при приготовлении мазутов и в качестве сырья для производства сажи, термического крекинга и коксования.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

17.1. Назначение процесса каталитического риформинга

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом, — бензола, толуола, ксилолов — сырья нефтехимии. Важное значение имеет получение в процессе дешевого водородсодержащего газа для использования в других гидрокаталитических процессах.

Значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке существенно возросло в 1990-е годы в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автобензина.

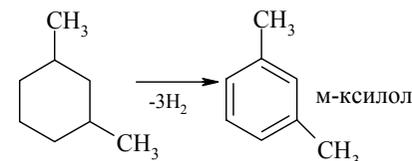
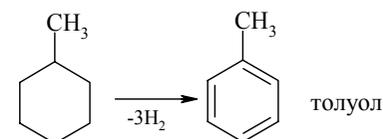
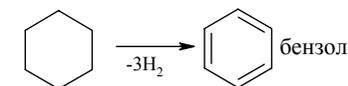
Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60-70 % парафиновых, 10 % ароматических и 20-30 % пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов. Среди парафиновых преобладают углеводороды нормального строения и монометилзамещенные их изомеры. Нафтены представлены преимущественно алкилгомологами циклогексана и циклопентана, а ароматические — алкилбензолами. Такой состав обуславливает низкое октановое число прямогонного бензина, обычно не превышающего 50 пунктов (по ММ). Помимо прямогонных бензинов, как сырьё каталитического риформинга используют бензины вторичных процессов коксования после их глубокого гидрооблагораживания, а также гидрокрекинга.

Выход прямогонных бензинов относительно невелик (около 15-1 % от нефти). Кроме того, часть бензинов используется и для других целей (сырьё пиролиза, производство водорода, получение растворителей и т. д.). Поэтому общий объём сырья, перерабатываемого на установках каталитического риформинга, не превышает обычно потенциального содержания бензиновых фракций в нефтях.

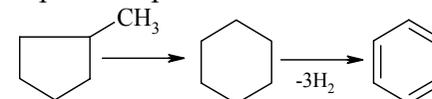
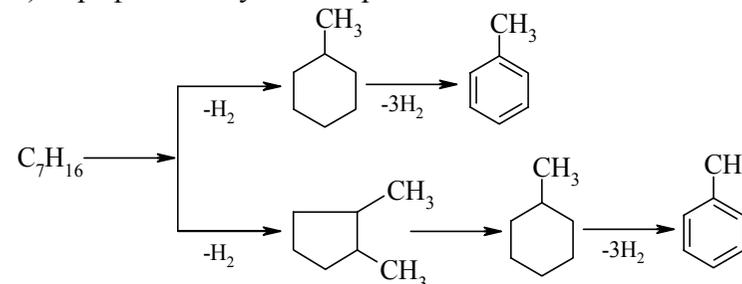
17.2. Химизм и термодинамика процесса

Целевыми в процессах каталитического риформинга являются реакции образования ароматических углеводородов за счёт:

1. Дегидрирование циклогексанов



2. Дегидроизомеризация циклопентанов

3) Дегидроциклизации (C₅- или C₆-дегидроциклизации) парафиновых углеводородов

В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов, а также продуктов уплотнения — кокса, откладывающегося на поверхности катализаторов.

Наиболее важные реакции риформинга, ведущие к образованию ароматических углеводородов из нафтенных и парафиновых, идут с поглощением тепла, реакции изомеризации нафтенных и парафиновых имеют тепловой эффект, близкий к нулю, а реакции гидрокрекинга экзотермичны.

В условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой реакции скорость ароматизации из пятичленных нафтенных примерно на порядок ниже. Наиболее медленная из реакций ароматизации — дегидроциклизация парафиновых, является наиболее медленной стадией циклизации.

Преобразования нафтенных и парафиновых углеводородов в ароматические — обратимые реакции, протекающие с увеличением объёма и поглощением тепла. Следовательно, по правилу Ле-Шателье, равновесная глубина ароматизации увеличивается с ростом температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы риформинга вынужденно осуществляют либо при повышенных давлениях с целью подавления реакции коксообразования, при этом снижение равновесной глубины ароматизации компенсируют повышением температуры, или с непрерывной регенерацией катализатора при пониженных давлениях.

Так, для достижения 95 %-ного равновесного выхода бензола из циклогексана требуется следующее сочетание рабочих температур и давлений:

Давление, МПа	Температура, °С
0,1	305
1,0	405
2,0	445
4,0	488

17.3. Катализаторы риформинга

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислот-

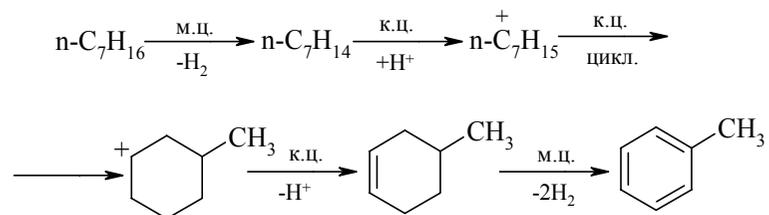
ную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолигические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или палладия, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах риформинга выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: фтор или хлор. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы. Содержание хлора составляет; от 0,4-0,5 до 2,0 % мас.

Бифункциональный механизм доказан на примере использования катализаторов, содержащих только кислотные центры или только металлические центры, которые оказались исключительно малоактивными, в то время как даже механическая их смесь была достаточно активна. Благодаря бифункциональному катализу удается коренным образом преобразовать углеводородный состав исходного бензина и повысить его октановую характеристику на 40-50 пунктов.

При риформинге н-гексан сначала дегидрируется на металлических центрах с образованием н-гексена, который мигрирует к соседнему кислотному центру, где протонируется с образованием вторичного карбениевого иона, затем изомеризуется в изогексен или циклизуется в метилциклопентан с последующей изомеризацией в циклогексан (возможна циклизация изогексена сразу в циклогексен). Последний на металлических центрах дегидрируется с образованием конечного продукта — бензола. Возможны и другие маршруты образования ароматических углеводородов.

Схему реакций дегидроциклизации н-гептана можно представить и в следующем виде:



Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности. Обуславливается это тем, что адсорбированный платиной водород сначала диссоциирует, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется необходимостью, прежде всего, поддерживать их поверхность в "чистом" виде, а не только с целью образования достаточного числа активных металлических центров на поверхности носителя.

В монометаллических алюмоплатиновых катализаторах риформинга содержание платины составляет 0,3-0,8 % масс. Очень важно чтобы платина была достаточно хорошо диспергирована на поверхности носителя. С увеличением дисперсности платины повышается активность катализатора.

Прогресс каталитического риформинга в последние годы был связан с разработкой и применением сначала биметаллических, а затем полиметаллических катализаторов, обладающих повышенной активностью, селективностью и стабильностью.

Используемые для промотирования металлы можно разделить на две группы. К первой из них принадлежат металлы VIII ряда: рений и иридий, известные как ката-

лизаторы гидро-дегидрогенизации и гидрогенолиза. К другой группе модификаторов относят металлы, практически неактивные в реакциях риформинга, такие как германий, олово и свинец (IV группа), галлий, индий и редкоземельные элементы (III группа) и кадмий (II группа). К биметаллическим катализаторам относят платино-рениевые и платино-иридиевые, содержащие 0,3-0,4 % мас. платины и примерно столько же Re и Ir. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав, точнее кластер, типа Pt-Re-Re-Pt-, который препятствует рекристаллизации — укрупнению кристаллов платины при длительной эксплуатации процесса. Биметаллические кластерные катализаторы, получаемые обычно нанесением металлов, обладающих каталитической активностью, особенно благородных, на носитель с высоко развитой поверхностью, характеризуются кроме высокой термостойкости, ещё одним важным достоинством — повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода (спилловеру). В результате отложения кокса происходит на центрах более удалённых от металлических центров катализатора, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности (до 20 % мас.) кокса на катализаторе. Из биметаллических катализаторов платино-иридиевый превосходит по стабильности и активности в реакциях дегидроциклизации парафинов не только монометаллический, но и платино-рениевый катализатор. Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3,5 до 2-1,5 МПа) и увеличить выход бензина с октановым числом по исследовательскому методу до 95 пунктов примерно на 6 %.

Полиметаллические кластерные катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риформата. Срок их службы составляет 6-7 лет. Эти достоинства их обуслов-

ливаются, по-видимому, тем, что модификаторы образуют с платиной и промоторами поверхностные тонкодиспергированные кластеры с кристаллическими структурами, геометрически более соответствующими и энергетически более выгодными для протекания реакций ароматизации через мультиплетную хемосорбцию. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость.

Качество сырья риформинга определяется фракционным и химическим составом бензина.

Фракционный состав сырья выбирают в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводят с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, то для получения бензола толуола и ксилолов используют, соответственно, фракции, содержащие углеводороды C_6 (62-85 °C), C_7 (85-105 °C) и C_8 (105-140 °C), если риформинг проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьём обычно служит фракция 85-180 °C, соответствующая углеводородам C_7 - C_{10} .

Поскольку процесс риформирования сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из трех-четырёх реакторов с промежуточным подогревом сырья. В первом по ходу сырья реакторе осуществляется в основном протекающая с наибольшей скоростью сильно эндотермическая реакция дегидрирования нафтен. В последнем реакторе протекают преимущественно эндотермические реакции дегидроциклизации и достаточно интенсивно экзотермические реакции гидрокрекинга парафинов. Поэтому в первом реакторе имеет место наибольший (30-50 °C), а в последнем наименьший перепад (градиент) температур между входом в реактор и выходом из него. Высокий температурный градиент в головных реакторах риформинга можно понизить, если ограничить глубину протекающих в них реакций ароматизации. Это может быть достигнуто при заданном температурном режиме только

уменьшением времени контакта сырья с катализатором, т. е. объёма катализатора в них. В этой связи на промышленных установках риформинга головной реактор имеет наименьший объём катализатора, а хвостовой — наибольший. Для трёхреакторного блока распределение объёма катализатора по ступеням составляет от 1:2:4 до 1:3:7 (в зависимости от химического состава сырья и целевого назначения процесса), а для четырёхреакторного оно может быть, например, 1:1,5:2,5:5.

Поскольку составляющие суммарный процесс реакции риформинга имеют неодинаковые значения энергии активации — наибольшие для реакций гидрокрекинга (117-220 кДж/моль) и меньшие для реакций ароматизации (92-158 кДж/моль), то при повышении температуры в большей степени ускоряются реакции гидрокрекинга, чем реакции ароматизации. Поэтому обычно поддерживают повышающийся температурный режим в каскаде реакторов, что позволяет уменьшить роль реакций гидрокрекинга в головных реакторах, тем самым повысить селективность процесса и увеличить выход риформата при заданном его качестве.

Температуру на входе в реакторы риформинга устанавливают в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное качество риформата — октановое число или концентрацию ароматических углеводородов, температура лежит в пределах 480-500 °C и лишь при работе в жёстких условиях составляет 510 °C. По мере закоксовывания и потери активности катализатора, температуру на входе в реакторы постепенно повышают, поддерживая стабильное качество катализата, причём среднее значение скорости подъёма температуры в межрегенерационный цикл составляет 0,5-2,0 °C в месяц. Максимальная температура нагрева сырья на входе в последний реактор со стационарным слоем катализатора достигает до 535 °C, а в реакторы установок с непрерывной регенерацией — до 543 °C.

Давление — основной, наряду с температурой, регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и качество продуктов риформинга.

При прочих идентичных параметрах с понижением парциального давления водорода возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ароматизации сырья и, что особенно важно, повышается при этом селективность превращений парафиновых углеводородов, поскольку снижение давления благоприятствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции гидрокрекинга. Однако при снижении давления процесса увеличивается скорость дезактивации ($K_{дез}$) катализатора за счёт его закоксовывания.

При давлениях 3-4 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что установки риформинга со стационарным слоем катализатора могут работать без его регенерации практически более 1 года. Применение би- и полиметаллических катализаторов позволяет проведение процесса при 1,5-2,0 МПа без регенерации катализатора в течение 1 года.

17.4. Установка каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора

Установки этого типа в настоящее время получили наибольшее распространение среди процессов каталитического риформинга бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение 1 года и более. Окислительная регенерация катализатора производится одновременно во всех реакторах. Общая длительность простоев установок со стационарным слоем катализатора составляет 20-40 суток года, включая цикл регенерации и ремонт оборудования. Сырьё установок подвергается предварительной глубокой гидроочистке от сернистых, азотистых и других соединений, а в случае переработки бензинов вторичных процессов — гидрированию непредельных углеводородов.

Принципиальная технологическая схема установки платформинга (без блока гидроочистки сырья) со стационарным

слоем катализатора приведена на рис. 17.1.

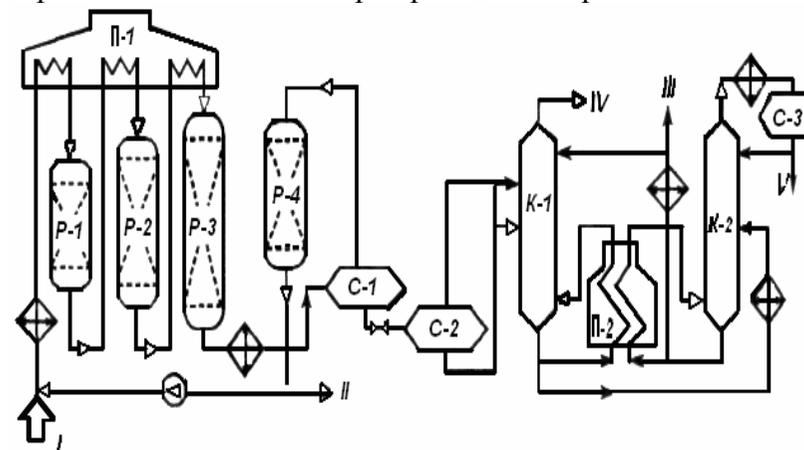


Рис.17.1. Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора: I- гидроочищенное сырьё; II- ВСГ; III- стабильный катализат; IV- сухой газ; V- головная фракция.

Установки каталитического риформинга всех типов включают следующие блоки: гидроочистки сырья, очистки водородсодержащего газа, реакторный блок, сепарации газа и стабилизации катализата.

Гидроочищенное и осушенное сырьё смешивают с циркулирующим ВСГ (водородсодержащим газом), подогревают в теплообменнике, затем в секции печи П-1 и подают в реактор первой ступени P-1. На установке имеется три-четыре адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в теплообменнике и холодильнике до 20-40 °С и направляют в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть I после осушки цеолитами в адсорбере P-4 подают на приём циркулярного компрессора, а избыток выводят на блок предварительной гидроочистки бензина и передают другим потребителям водорода. Нестабильный катализат из С-1 подают в сепаратор низкого давле-

ния С-2, от него отделяют лёгкие углеводороды. Выделившиеся в сепараторе С-2 газовую и жидкую фазы направляют во фракционирующий абсорбер К-1. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин).

Низ адсорбера подогревают горячей струей через печь П-2. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165 и вверху 40 °С отделяют сухой газ. Нестабильный катализат, выводимый с низа К-1, после подогрева в теплообменнике подают в колонну стабилизации К-2. Тепло вниз К-2 подводят циркуляцией и подогревом в печи П-2 части стабильного конденсата. Головную фракцию стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник С-3, откуда частично возвращают в К-2 на орошение, а избыток выводят с установки. Часть стабильного катализата после охлаждения в теплообменнике подают во фракционирующий абсорбер К-1, а балансовый его избыток выводят с установки.

ГИДРОКРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Гидрокрекинг — каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами (а в процессах селективного гидрокрекинга — и ситовым эффектом).

Гидрокрекинг позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов (сжиженных газов С₃-С₄, бензина, реактивного и дизельного топлив, компонентов масел) практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий, является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов.

18.1. Типы промышленных процессов гидрокрекинга

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

- 1) гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения лёгких изопарафиновых углеводородов, представляющих собой ценное сырьё для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;
- 2) селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения октанового числа реактивных и дизельных топлив с целью понижения температуры их застывания;
- 3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей каталитического крекинга с целью снижения содержания в них ароматических углеводородов;
- 4) лёгкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;
- 5) гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с целью полу-

чения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;

б) гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

18.2. Катализаторы гидрокрекинга

Гидрокрекинг можно рассматривать как совмещённый процесс, в котором одновременно осуществляются реакции как гидрогенолиза (т. е. разрыв связей C-S, C-N и C-O) и дегидро-гидрирования, так и крекинга (т. е. разрыв связи C-C), но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьём, очищенных от гетероатомов, не содержащих олефинов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге.

Результаты гидрокрекинга (материальный баланс и качество продуктов) нефтяного сырья в сильной степени определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной активностями и их соотношением. В зависимости от целевого назначения могут применяться катализаторы с преобладанием либо гидрирующей, либо крекирующей активности. В результате будут получаться продукты, соответственно, лёгкого или глубокого гидрокрекинга.

Катализаторы. Ассортимент современных катализаторов гидрокрекинга достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно они состоят из следующих трёх компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру. В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризирующую функции, используют твёрдые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галоген.

Гидрирующим компонентом обычно служат те металлы, которые входят в состав катализаторов гидроочистки: металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп

(Mo или W). Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийселикаты. Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами являются бифункциональными катализаторами (с п- и р-проводимостями): они активны как в реакциях гидрирования-дегидрирования (гомолитических), так и в гетеролитических реакциях гидрогенолиза гетероатомных углеводородов нефтяного сырья. Однако каталитическая активность Mo и W, обуславливаемая их дырочной проводимостью, недостаточна для разрыва углерод-углеродных связей. Поэтому для осуществления реакций крекинга углеводородов необходимо наличие кислотного компонента. Следовательно, катализаторы процессов гидрокрекинга являются по существу как минимум трифункциональными, а селективного гидрокрекинга — тетрафункциональными, если учесть их молекулярно-ситовые свойства. Кроме того, когда кислотный компонент в катализаторах гидрокрекинга представлен цеолитсодержащим алюмосиликатом, следует учесть также специфические крекирующие свойства составляющих кислотного компонента. Так, на алюмосиликате — крупнопористом носителе — в основном проходят реакции первичного неглубокого крекинга высокомолекулярных углеводородов сырья, в то время как на цеолите — реакции последующего более глубокого крекинга — с изомеризацией среднемолекулярных углеводородов.

Таким образом, катализаторы гидрокрекинга можно отнести к полифункциональным. Значительно лучшие результаты гидрокрекинга достигаются при использовании катализаторов с высокой кислотной и оптимальной гидрирующей активностями, достоинства которых применительно к промышленным видам сырья заключаются в следующем:

1. Низок выход парафинов C_1-C_3 , особенно метана и этана.
2. Бутановая фракция содержит 60-80 % изобутана.
3. Пентановая и гексановая фракции на 90-96 % состоят из изомеров. Циклопарафины C_6 содержат около 90 % метилциклопентана. В результате лёгкий бензин (до $85^\circ C$), содержащий 80-90 % парафинов, до 5 % бензола и 10-20 % нафтенов, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики: ОЧИМ составляют 85-88.
4. Бензины C_7 и выше содержат 40-50 % нафтенов, 0-20 % ароматических и являются исключительно качественным сырьём риформинга.
5. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого — бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.
6. Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов и преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на цеолитной основе. Они обладают высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Кроме того, они позволяют проводить процесс иногда без предварительной очистки сырья от азотсодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,2 % азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов обуславливается более высокой концентрацией активных кислотных центров (бренстедовских) в кристаллической структуре по сравнению с аморфными алюмосиликатными компонентами.

В случае переработки тяжёлого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азотистых оснований, асфальтены и, прежде всего, содержащиеся в них металлы, такие как никель и ванадий. Поэтому гидрокрекинг сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических

соединений, вынуждены проводить в две и более ступеней.

На первой ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов (а также демеаллизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырьё перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью.

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырьё целесообразно подвергнуть предварительной демеаллизации и гидрообессериванию (как в процессе "Хайвал" и др.) на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоёмкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностью.

В процессе селективного гидрокрекинга в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул нормальных парафинов. Дегидро-гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах гидроочистки.

Оптимальный интервал температур для процессов гидрокрекинга составляет $360-440^\circ C$ с постепенным их повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора. При более низкой температуре реакции крекинга протекают с малой скоростью, но при этом более благоприятен химический состав продуктов: большее содержание нафтенов и соотношение изопарафин : n-парафин. Чрезмерное повышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакций гидрирования полициклических ароматических соединений) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

Большинство промышленных установок гидрокрекинга работает под давлением 15-17 МПа. Для гидрокрекинга нефтяных остатков с использованием относительно дорогостоящих катализаторов применяют давление 20 МПа. Гид-

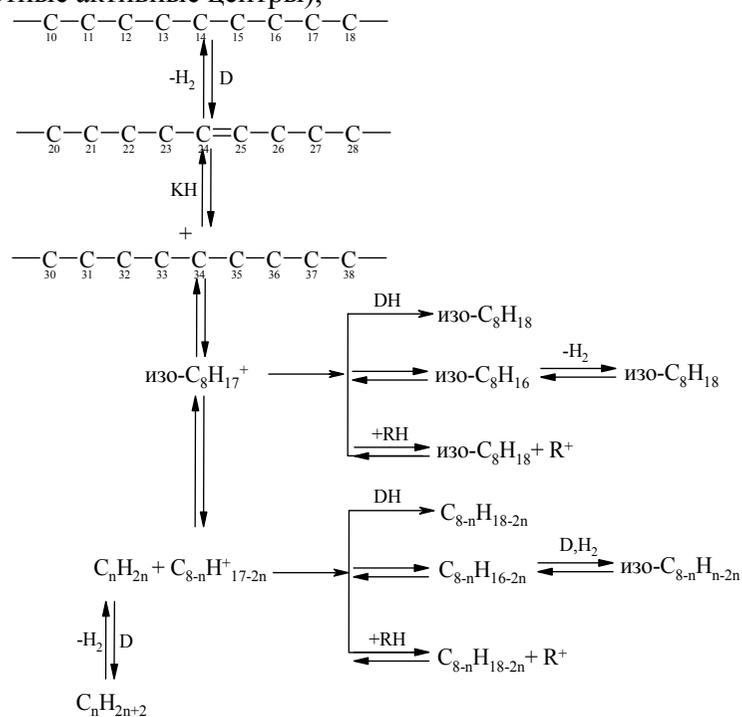
рокрекинг прямогонных лёгких газойлей можно проводить при относительно низком давлении — около 7 МПа.

18.3. Превращение углеводородов в процессах гидрокрекинга

Алкановые углеводороды в условиях гидрокрекинга подвергаются реакции:



Гидрокрекинг алканов на катализаторах с высокой кислотной активностью протекает по карбоний-ионному механизму, включающему дегидрирование исходных молекул алканов и гидрирование алкенов, образующихся при крекинге. Этот механизм можно описать следующей схемой (D - активные центры гидрирования-дегидрирования; КН - кислотные активные центры):

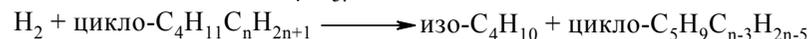


Соотношение выходов продуктов гидрокрекинга определяется соотношением скоростей изомеризации карбоний-ионов, их распада и стабилизации. Так как распад карбоний-ионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трёх атомов углерода, сильно эндотермичен, а температуры, при которых проводится гидрокрекинг невысоки, метан и этан почти не образуются. На катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностями насыщение карбоний-ионов, содержащих много атомов углерода и быстро распадающихся, происходит в небольшой степени, поэтому высок выход изобутана и незначителен выход изомеров исходного n-алкана. Степень равновесной изомеризации карбоний-ионов возрастает с увеличением числа атомов углерода, образующиеся при их распаде и последующей стабилизации алканы изомеризованы в степени, превышающей термодинамически равновесную. На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбоний-ионов, в результате образуются парафины с большим числом атомов углерода в молекуле, а отношение изоалканов к n-алканам в продуктах крекинга невелико.

Циклоалканы с длинными алкильными цепями подвергаются при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью распаду цепей по реакциям такого же типа, как алкановые углеводороды. Циклоалкановые кольца устойчивы, и гидрогенолиз колец протекает в малой степени. Циклогексаны C₁₀ и выше распадаются с образованием в основном изобутана и циклоалкана, имеющего на 4 атома углерода меньше, чем исходный. Образующиеся циклоалканы представлены в основном циклопентанами. При невысоких температурах эта реакция проходит с довольно высокой селективностью.

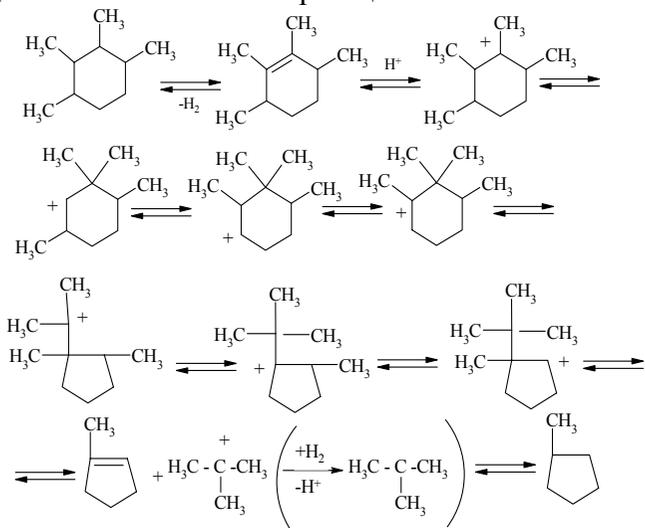
При числе атомов углерода в молекуле циклогексана менее 10 характер реакции резко изменяется. 1,2,4-триметилциклогексан подвергается гидрокрекингу со скоростью, более чем на 2 порядка меньшей, чем тетраметилциклогексан.

При этом выход циклоалкановых колец в продуктах гидрокрекинга резко уменьшается, основными продуктами крекинга являются алканы C₄-C₅.



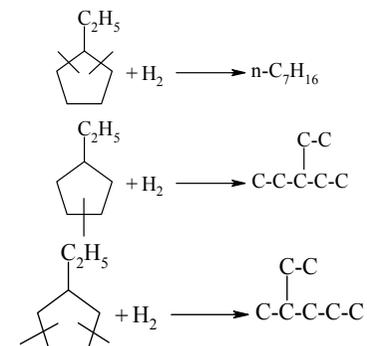
С увеличением температуры селективность реакции уменьшается. Так, при повышении температуры гидрокрекинга тетраметилциклогексана с 291 до 348 °С выход метилциклопентана уменьшается с 77 до 61 % мол.

Особенности гидрокрекинга циклогексанов C₁₀ и выше с короткими алкильными цепями объясняются следующей схемой механизма реакции:



Бициклические циклоалканы на катализаторах с высокой кислотной активностью превращаются, главным образом, в моноциклические с высоким выходом производных циклопентана; среди бициклических продуктов превращения преобладают пенталаны.

На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз колец и алкильных заместителей. Так, на платине на некислотном носителе этилциклопентан подвергается в основном следующим превращениям:



Гидрокрекинг циклоалканов на катализаторах с низкой кислотной активностью даёт значительно большие выходы низших парафинов C₁-C₃.

Гидрирование ароматических углеводородов идёт с выделением тепла. Константа равновесия полного гидрирования резко уменьшается с увеличением числа конденсированных колец в молекуле; так для бензола, нафталина и фенантрена при 327 °С соотношение констант равновесия равно 1:10⁻²:10⁻⁸. Термодинамически более выгодно ступенчатое гидрирование.

18.4. Технологическая схема установки гидрокрекинга вакуумного газойля

На рис.18.1 приведена принципиальная технологическая схема одной из двух параллельно работающих секций установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного дистиллята (производительностью 1 млн. т/год по дизельному варианту или 0,63 млн т/год при получении реактивного топлива).

Сырьё (350-500 °С) и рециркулируемый гидрокрекинго-остаток смешивают с ВСГ, нагревают сначала в теплообменниках, затем в печи П-1 до температуры реакции и подают в реакторы Р-1 (Р-2 и т. д.). Реакционную смесь охлаждают в сырьевых теплообменниках, далее в воздушных холодильниках и с температурой 45-55 °С направляют в сепаратор высокого давления С-1, где происходит разделение на ВСГ и нестабильный гидрогенизат. ВСГ после очистки от H₂S в аб-

сорбере К-4 компрессором подают на циркуляцию.

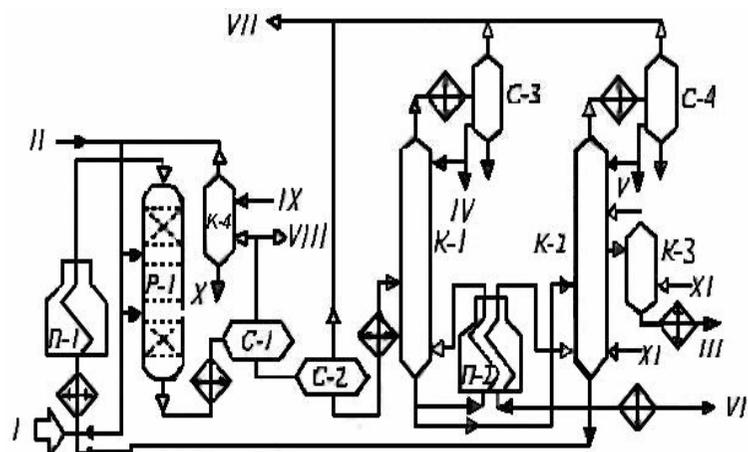


Рис.18.1. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля: I -сырьё; II -ВСГ; III -дизельное топливо; IV-легкий бензин; V -тяжелый ; VI -тяжелый газойль; VII-углеводородные газы на ГФУ; VIII -газы отдува; IX –регенерированный раствор МЭА; X -раствор МЭА на регенерацию; XI-водяной пар

Нестабильный гидрогенизат через редукционный клапан направляют в сепаратор низкого давления С-2, где выделяют часть углеводородных газов, а жидкий поток подают через теплообменники в стабилизационную колонну К-1 для отгонки углеводородных газов и лёгкого бензина. Стабильный гидрогенизат далее разделяют в атмосферной колонне К-2 на тяжёлый бензин, дизельное топливо (через отпарную колонну К-3) и фракцию >360 °С, часть которой может служить как рециркулят, а балансовое количество — как сырьё для пиролиза, основа смазочных масел и т. д.

В табл. 18.1 представлен материальный баланс одно- и двухступенчатого ГКВД с рециркуляцией гидрокрекинг-остатка (режим процесса; давление 15 МПа, температура 405-410 °С, объёмная скорость сырья 0,7 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ 1500 м³/м³).

Таблица 18.1

Характеристики процессов получения средних дистиллятов при одно- и двухступенчатом вариантах процесса ГКВД

Показатель	Вид топлива	
	Дизельное	Реактивное
1	2	3
Сырьё:		
плотность, г/см ³	0,905/0,909	0,894/ 0,909
н.к. — к. к.	282-494/350-500	250-463/ 350-550
Содержание:		
сера, % мас.	2,75/2,55	1,8/ 2,55
азот, ррт	940/695	1000/ 695
Выход, % на сырьё:		
H ₂ S	3,03/2,20	2,03/ 2,20
C ₁ + C ₂	0,40/0,58	1,47/ 0,60
C ₃ + C ₄	0,79/3,40	4,10/ 3,77
лёгкий бензин	1,28/7,48	9,10/ 14,09
тяжёлый бензин	8,53/12,44	13,50/ 16,92
реактивное топливо	—	73,33/ 60,52
дизельное топливо	88,03/75,36	—
Итого:	102,06/101,46	103,53/ 103,10
Расход водорода, м ³ /т	231/282	277/ 347
Реактивное топливо:		
плотность, г/см ³	—	0,788/0,795
температура застывания, °С	—	-51 – -60
высота некопящего пламени, мм	—	27/25
Дизельное топливо:		
плотность, г/см ³	0,842/0,820	—
цетановое число	54/58	—
температура застывания,	-18/-30	—
содержание серы, ррт	100/10	—

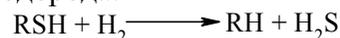
Глава 19

ГИДРООЧИСТКА

19.1. Превращения гетероатомных соединений в процессе гидроочистки

Гидроочистка — процесс удаления из нефтепродуктов гетероатомов в результате гидрирования серу-, азотсодержащих и конденсированных соединений. При этом происходит гидрогенолиз гетероатомных соединений в результате разрыва связей C-S, C-N и C-O и насыщении водородом образующихся гетероатомов. Одновременно гидрируются диеновые, олефиновые и частично полициклические ароматические углеводороды и удаляются металлы, содержащиеся в виде металлоорганических соединений.

Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:



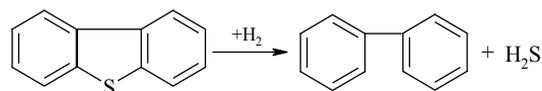
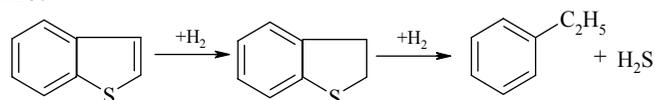
Сульфиды гидрируются через образование меркаптанов:



Дисульфиды гидрируются аналогично:

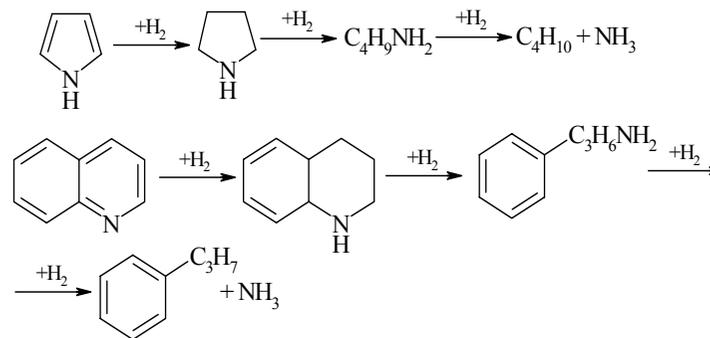


Циклические сульфиды, например, тиофан и тиофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов, бенз- и дибензтиофены гидрируются по схеме:



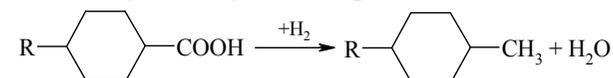
Гидрогенолиз азоторганических соединений. Азот в нефтяном сырьё находится преимущественно в гетероцик-

лах в виде производных пиррола и пиридина. Гидрирование их протекает в общем аналогично гидрированию сульфидов:



Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений. Кислород в топливных фракциях может быть представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот. В газойлевых фракциях и нефтяных остатках кислород находится в основном в мостиковых связях и в циклах полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых соединений нефти.

При гидрировании кислородных соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



19.2. Катализаторы гидроочистки

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
- 3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидро-гидрирующие свойства, но они не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

Сульфиды же Mo и W являются p-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности, расщепление C-S, C-N и C-O связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придаёт их смесям и сплавам бифункциональные свойства — способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств.

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийселикаты, фосфаты, придают катализаторам дополнительно изомери-

зующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Отсюда понятно, почему катализаторы гидрообессеривания высококипящих и остаточных нефтяных фракций, особенно гидрокрекинга, изготавливают с использованием кислотно-активных носителей. Катализаторы на таких носителях, содержащие металлы VI и VIII групп, являются по существу полифункциональными.

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальт-молибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) катализаторы. В процессах глубокого гидрирования азотсодержащих ароматических соединений парафинов и масляных фракций применяют алюмоникель- или алюмокобальт-вольфрамовые катализаторы (АНВ или АКВ). В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга. АКМ и АНМ катализаторы гидроочистки содержат 2-4 % мас. Со или Ni и 9-15 % мас. MoO₃ на активном γ-оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в токе H₂S и H₂, при этом их каталитическая активность существенно возрастает.

Сырьём процессов гидрооблагораживания являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла.

Для гидрирования применяется циркулирующий водородосодержащий газ (ВСТ) с высокой концентрацией водорода 60 % об. Кратность циркуляции ВСТ в зависимости от качества сырья изменяется в пределах от 150 до 1000 м³ сырья.

Регенерация катализатора. В процессе эксплуатации катализатор постепенно теряет свою активность в результате закоксовывания и отложения на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной актив-

ности катализатор подвергают регенерации окислительным выжигом кокса. В зависимости от состава катализатора применяют газовоздушный или паровоздушный способ регенерации. Цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при температуре до 530 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса.

Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесью поступает в реактор, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

19.3. Технологическая схема установки гидрообессеривания нефтяных остатков

В современной мировой нефтепереработке наиболее актуальной и сложной проблемой является облагораживание (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) нефтяных остатков — гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20-55 %.

Из промышленно-освоенных процессов оригинальным, наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидрообессеривания тяжелых нефтяных остатков "Хайвал", разработанный Французским институтом нефти.

Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 19.1.

Реакторный блок установки состоит из поочередно работающих защитных реакторов Р-1 а и Р-1 б, двух последовательно работающих основных реакторов Р-2 и Р-3 глубокой гидродеметаллизации и двух последовательно работающих реакторов гидрообессеривания Р-4 и Р-5.

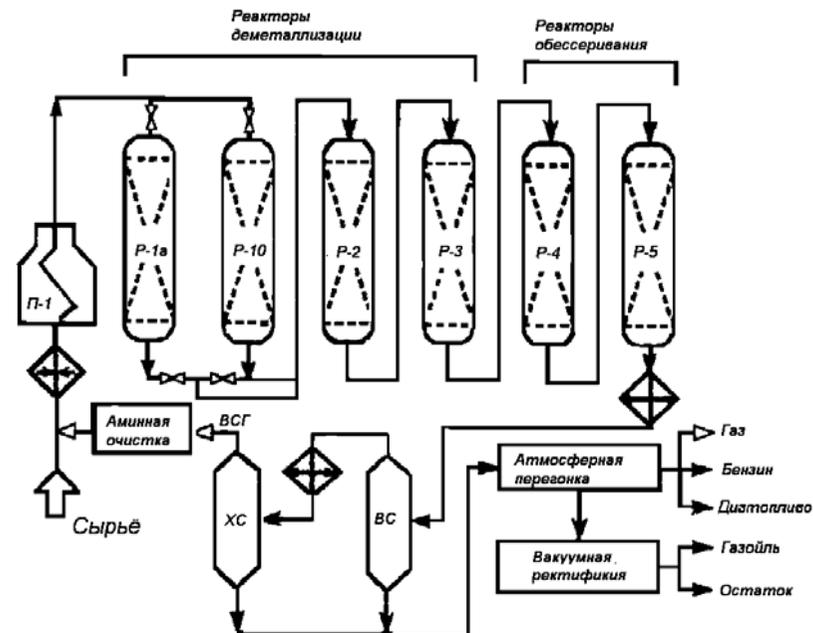


Рис.19.1. Принципиальная технологическая схема установки гидрообессеривания нефтяных остатков

Защитные реакторы Р-1 а и Р-1 б работают в режиме взаимозаменяемости; когда катализатор в работающем реакторе теряет свою деметаллизирующую активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Продолжительность непрерывной работы реакторов составляет: защитных — 3-4 месяца, а остальных — 1 год.

Исходное сырьё (мазуты, гудроны) смешивают с ВСГ, реакцию смесь нагревают в печи П-1 до требуемой температуры и последовательно подают в защитный и основные реакторы гидродеметаллизации и реакторы гидрообессеривания. Продукты гидрообессеривания подвергают горячей сепарации в горячем и холодном газосепараторах, далее стабилизации и фракционированию на атмосферных и вакуумных колоннах.

В качестве катализатора в процессе используют модифицированный гидрирующими металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоемкостью (катализатор имеет шероховатую поверхность с порами в форме "ежа").

ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

В XXI веке актуальной проблемой мировой экономики является исчерпание запасов в условиях реально наступающего дефицита нефти. Существующая практика нерационального расходования нефтяных ресурсов не может быть оправдана. Нефть должна полностью и без остатка перерабатываться с получением только высококачественных и экологически чистых продуктов, прежде всего моторных топлив, высокоиндексных смазочных масел и сырья для нефтехимического синтеза. Для решения этой актуальной проблемы необходимы углубление и химизация переработки нефти. Эта генеральная линия развития современной мировой нефтепереработки связана с разработкой и внедрением гибких технологических схем и современных высокоинтенсивных экологически безвредных термокаталитических процессов глубокой переработки нефтяных остатков с получением высококачественных моторных топлив и других нефтепродуктов. На рисунке 20.1 представлена принципиальная схема комплексной переработки нефти.

Нефть после двухступенчатой электрообессоливающей установки поступает на атмосферно-вакуумную перегонку, в результате которой получается несколько светлых дистиллятов, тяжелый газойль и гудрон. Головку бензина и фракцию реактивного топлива после очистки направляют на смесительную станцию для компаундирования. Фракцию тяжёлого бензина подвергают каталитическому риформингу для получения высокооктанового компонента бензина или ароматических углеводородов. Кроме того, риформингу подвергается бензиновый дистиллят коксования.

Оба компонента сырья предварительно проходят гидроочистку. Предусмотрена экстракция ароматических углеводородов из жидких продуктов риформинга, которая при получении на установке риформинга бензина служит одновременно для отделения и возврата на повторный риформинг непревращённой части сырья. Полученный экстракт путём ректификации разделяют на требуемые компоненты или углеводороды. Керосиновый дистиллят и лёгкий газойль проходят гидроочистку и используются после этого как компоненты дизельного топлива.

Тяжёлый вакуумный газойль подвергают каталитическому крекингу в смеси с газойлем коксования.

Для увеличения выхода светлых продуктов на установке каталитического крекинга предусмотрена рециркуляция. Гудрон поступает на установку коксования; жидкие продукты этого процесса являются сырьём для установок каталитического риформинга и каталитического крекинга, лёгкий газойль коксования после гидроочистки используется как компонент дизельного топлива. Кроме того, на установке получают кокс, который можно использовать в качестве топлива для технологических установок или электростанции завода. Газ разделяют на компоненты на газофракционирующей установке (ГФУ). Сероводород, получаемый в результате очистки газа, а также с установки гидроочистки, перерабатывают на отдельной установке производства элементарной серы. Тем самым достигается утилизация серы, содержащейся в исходном сырье, и предотвращается опасность отравления атмосферы.

Газообразные углеводороды перерабатывают на установках алкилирования (фракция C_4) и полимеризации (фракция C_3) с получением высокооктановых компонентов. Общий отбор светлых продуктов составляет 69,0 % на нефть.

На заводе имеется установка производства водорода. Поточная схема, представленная на рис. 20.1, характеризуется глубокой переработкой нефти в виде жидкого остатка — котельного топлива.

В связи с внедрением в промышленность процесса

гидрокрекинга последний может быть введен в поточную схему завода для переработки газойлей прямой перегонки нефти, каталитического крекинга и коксования или же остатков. По этой схеме гидрокрекингу подвергается вакуумный газойль; сырьём каталитического крекинга служит смесь тяжёлого дистиллята гидрокрекинга, гидроочищенного газойля коксования и тяжёлого рафината с установки экстракции. Для повышения октанового числа бензина используется установка изомеризации лёгкой головки бензина, предусмотрено разделение ароматических углеводородов на индивидуальные компоненты, в том числе на изомеры ксилола. С целью увеличения ресурсов ароматических углеводородов в схему введены установки каталитического гидродеалкилирования — для производства бензола из менее ценного толуола и для производства нафталина из лёгкого газойля каталитического крекинга.

На установке карбамидной депарафинизации вырабатывают зимние сорта дизельного топлива; с этой же установки получают жидкий парафин — сырьё для производства жирных кислот и других химических продуктов. Для увеличения ресурсов газообразных олефинов имеется установка пиролиза этана и бутана.

В схеме широко используются процессы гидроочистки и экстракции. Большая часть гудрона идет на получение кокса. Остальной гудрон идет на производство битума, а часть остатка атмосферной перегонки используется как котельное топливо для нужд завода.

Установки гидроочистки необходимы для всех заводов, перерабатывающих сернистые нефти, относительное количество которых неуклонно возрастает. Что же касается процессов переработки тяжелой части нефти, то её можно использовать в различных направлениях: при неглубокой переработке нефти непосредственно, в виде котельного топлива, а при глубокой переработке — превращением в более ценные светлые нефтепродукты и сырьё для нефтехимического синтеза.

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА

Моторные топлива в зависимости от принципа работы двигателей подразделяются на:

1. Автомобильные и авиационные
2. Реактивные
3. Дизельные

21.1. Автомобильные и авиационные топлива

21.1.1. Принцип работы поршневых двигателей с принудительным зажиганием

На большинстве легковых и грузовых автомобилей, а также на некоторых самолетах установлены поршневые двигатели внутреннего сгорания с принудительным зажиганием. По роду топлива эти двигатели разделяют на двигатели жидкого топлива и газовые, по способу заполнения цилиндра свежим зарядом — на четырёхтактные и двухтактные.

Для превращения жидкого топлива в пары и смешения его с воздухом в двигателях внутреннего сгорания с принудительным зажиганием от искры, используют процесс карбюрации, который заключается в раздроблении жидкого топлива на мелкие капли, интенсивном перемешивании с воздухом и испарении. Прибор, в котором совершается этот процесс, называют карбюратором.

На современных автомобильных и авиационных двигателях используется также непосредственный впрыск бензина с помощью форсунок.

В двигателях, оборудованных системой электронного впрыска топлива, обеспечивается более равномерное распределение топлива по цилиндрам, и вследствие этого они обладают рядом преимуществ по сравнению с карбюраторными по топливной экономичности, динамичности, токсичности отработанных газов.

Рабочий цикл четырёхтактного карбюраторного двигателя. *Такт впуска* обеспечивает заполнение цилиндра горючей смесью. За этот такт коленчатый вал (рис. 21.1.а), вращаясь по часовой стрелке, перемещает поршень 5 от ВМТ до НМТ. При этом открывается клапан, через который в цилиндр, имеющий разрежение, поступает рабочая смесь. В конце хода поршня клапан закрывается. Кулачковый вал газораспределительного механизма толкает штангу, обеспечивая согласованную работу впускных и выпускных клапанов. Воздушный фильтр очищает воздух от пыли.

Такт сжатия (рис.21.1) приводит к повышению давления и температуры рабочей смеси вследствие уменьшения её объёма при движении поршня от НМТ до ВМТ (клапаны 7 и 9 закрыты).

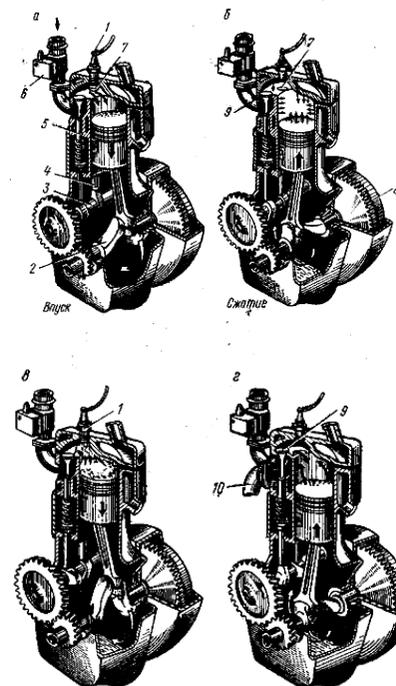


Рис. 21.1. Схема работы четырёхтактного карбюраторного двигателя

С возрастанием степени сжатия смеси повышается мощность и экономичность двигателя. Но увеличение степени сжатия сверх меры приведет к преждевременному

воспламенению топлива (детонации) и по этой причине — к снижению мощности и расстройству двигателя.

Такт расширения (рабочий ход) совершается при движении поршня вниз. Перед этим, а именно в конце такта сжатия, рабочая смесь воспламеняется свечой 1 (рис. 21.1 в), топливо быстро сгорает, вследствие чего давление газов сильно возрастает. Действуя на поршень, газы гонят его к НМТ, приводя во вращение коленчатый вал. Клапаны при этом продолжают оставаться закрытыми.

Такт выпуска. Коленчатый вал продолжая вращаться, начнет перемещать поршень вверх. Выпускной клапан открывается и продукты горения (отработавшие газы) через него выталкиваются поршнем через выпускной трубопровод (рис. 21.1 г) в атмосферу.

Основным (базовым) компонентом топлив для автомобильных двигателей с зажиганием от искры долгое время был бензин прямой перегонки нефти. Этот продукт ввиду его низких эксплуатационных качеств повсеместно заменяется бензинами каталитического риформинга и крекинга. Кроме них в состав автомобильных бензинов включают алкилаты, продукты изомеризации легких бензиновых фракций, бензиновые фракции висбрекинга, термического крекинга и коксования, рафинаты от экстракционного выделения бензола и толуола, гидрооблагороженные пиролизные бензины, бутан, бутан-бутиленовую фракцию. Для улучшения свойств и увеличения ресурсов в состав автомобильных бензинов во всё возрастающих количествах вводят кислородсодержащие соединения — метиловый и вторичный бутиловый спирты, метилтретичнобутиловый и метилтретичноамиловый эфиры (МТБЭ и МТАЭ).

В качестве топлива для автомобильных карбюраторных двигателей в последнее время применяют сжатый или сжиженный природный газ, сжиженную пропан-бутановую смесь.

В качестве базовых компонентов авиационных бензинов используют бензины каталитического крекинга, в не-

которых случаях — катализаты риформинга. Для улучшения эксплуатационных свойств добавляют алкилат, толуол, антидетонационные и антиокислительные присадки.

Эксплуатационные характеристики бензинов должны обеспечивать нормальную работу двигателей в различных режимах. Основными показателями качества автомобильных топлив являются детонационная стойкость, фракционный состав, химическая и физическая стабильность, содержание серы. Авиационные бензины, помимо этого, характеризуются температурой кристаллизации, содержанием смолистых веществ, теплотой сгорания.

21.1.2. Детонационная стойкость

Авиационные, автомобильные и тракторные поршневые двигатели внутреннего сгорания с принудительным воспламенением от искры работают по четырехтактному циклу. В первом такте — всасывание — топливно-воздушная рабочая смесь заполняет цилиндр двигателя и нагревается к концу такта в двигателях, работающих на бензине до 80-130 °С, и до 140-205 °С в керосиновых двигателях. Во втором такте — сжатие — давление смеси возрастает до 10-12 бар (бар=10⁵ н/м²), а температура — до 150-350 °С. В конце хода сжатия с некоторым опережением смесь воспламеняется от электрической искры. Хотя время сгорания топлива очень мало — тысячные доли секунды, но оно все же сгорает постепенно, по мере продвижения фронта пламени по камере сгорания. Фронтом пламени называется тонкий слой газа, в котором протекает реакция горения. При нормальном сгорании фронт пламени распространяется со скоростью 20-30 м/сек. Температура сгорания достигает 2200-2800 °С, а давление газов сравнительно плавно возрастает до 30-50 бар в автомобильных двигателях и до 80 бар в авиационных. В третьем такте (рабочий ход) реализуется энергия сжатых продуктов сгорания и во время четвертого такта цилиндр двигателя ос-

вобождается от продуктов сгорания.

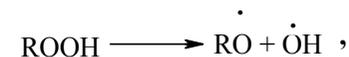
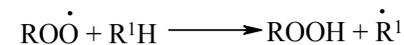
В поршневых авиационных и автомобильных двигателях в качестве топлива применяются бензины, а в тракторных — керосины. Важнейшее эксплуатационное требование к этим видам моторных топлив — обеспечение нормального бездетонационного сгорания в двигателях, для которых эти топлива предназначены.

Детонацией называется особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе. При детонации только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция топливного заряда (до 15-20 %), находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате скорость распространения пламени возрастает до 1500-2500 м/сек, а давление нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводит к вибрации и вызывает характерный металлический стук, являющийся главным внешним признаком детонационного сгорания. Другие внешние признаки детонации: появление в выхлопных газах клубов чёрного дыма, а также резкое повышение температуры стенок цилиндра. Детонация — явление очень вредное. На детонационных режимах мощность двигателя падает, удельный расход топлива возрастает, работа двигателя становится жесткой и неровной. Кроме того, детонация вызывает прогорание и коробление поршней и выхлопных клапанов, перегрев и вывод из строя электрических свечей и другие неполадки. Износ двигателя ускоряется, а межремонтные сроки укорачиваются. При длительной работе на режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях.

Явление детонации находит объяснение в кинетических и химических особенностях реакций окисления и сгорания углеводородов топлива. Эти реакции очень сложны,

протекают по радикально-цепному механизму и в сильной степени зависят от температуры. Уже во время всасывания и сжатия происходит как бы предварительная химическая подготовка топливной смеси к сгоранию. Углеводороды топлива вступают в реакции окисления кислородом воздуха. Первыми промежуточными продуктами являются гидроперекиси (ROOH). Это нестойкие, высокоактивные вещества. Они разлагаются с образованием свободных радикалов, вовлекают в реакцию все новые и новые молекулы углеводородов. Следовательно, реакции окисления идут с самоускорением. Возникают новые активные центры, развиваются новые цепи реакций.

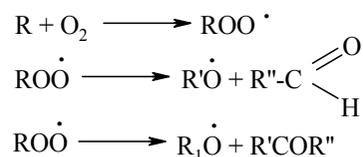
Перекиси относят к разряду весьма нестойких соединений, которые при высоких термобарических условиях могут самопроизвольно разлагаться и стать причиной возникновения детонации. Теоретическим обоснованием гипотезы Баха по радикально-цепной теории Семенова является следующий механизм окисления углеводородов:



т.е. образование трёх радикалов — $R\cdot^1$, $RO\cdot$ и \dot{OH} , что и вызывает самоускорение процесса горения.

Однако теория Баха-Семенова не объясняет влияние молекулярного строения углеводородов на их детонационную стойкость (ДС) и не даёт ответа на вопрос: почему изоалканы, циклоалканы, арены, эфиры и спирты более стойки к детонации, чем n-алканы.

В высокотемпературных условиях ДВС гидроперекиси практически не могут образовываться. Ими предложена, так называемая, альдегидная теория детонационного горения по следующему механизму:



Из этой теории следует, что при высоких термобарических условиях бензинового двигателя пероксидные радикалы распадаются с образованием:

— альдегидов, характеризующихся низкой ДС, если это радикалы с вторичным углеродным атомом $R_{вт.}OO\cdot$;

— кетонов с высокой ДС, если это пероксидный радикал с третичным углеродным атомом $R_{трет.}OO\cdot$.

После воспламенения рабочей смеси от искры цепные реакции предпламенного окисления резко ускоряются в связи с повышением температуры и давления. Концентрация перекисей в рабочей смеси перед фронтом пламени возрастает, и появляется, так называемое, холодное пламя. Холодным пламенем называется своеобразное свечение реакционной смеси в результате возбуждения реагирующих молекул от тепла, выделяющегося при реакции окисления, и взрывного разложения накопившихся перекисей. В результате распространения холодного пламени в рабочей смеси продолжает возрастать количество перекисей, альдегидов, свободных радикалов. Такая активизация смеси приводит к образованию вторичного холодного пламени. Температура повышается ещё выше. В несгоревшей части смеси возрастает концентрация оксида углерода и различных активных частиц. В реакции окисления вовлекаются больше половины молекул не сгоревшей смеси. В результате последняя часть топливного заряда вместе с образовавшимся оксидом углерода мгновенно самовоспламеняются. Холодное пламя превращается в горячее, что и приводит к образованию детонационной волны и скачкообразному подъёму давления. Следовательно, детонационное сгорание последней части топливного заряда происходит вследствие накопления до определенной предельной концентрации высокоактивных частиц, которые реагируют со

скоростью взрыва, в результате вся несгоревшая часть горючей смеси мгновенно самовоспламеняется. Очевидно, чем выше скорость образования перекисей в данной рабочей смеси, тем скорее возникает взрывное сгорание, тем раньше нормальное распространение фронта пламени перейдет в детонационное и последствия детонации скажутся сильнее. Отсюда следует, что основным фактором, от которого зависит возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива, так как склонность к окислению у углеводородов различного строения при сравнимых условиях резко различна. Если в топливе преобладают углеводороды, не образующие в условиях предпламенного окисления значительного количества перекисей, то взрывного распада не произойдет, смесь не перенасытится активными частицами, и сгорание будет проходить с обычными скоростями, без детонации.

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 (ϵ) 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 взлете форсируют режим с помощью наддува. Наддувом называется принудительное питание двигателя воздухом. С помощью наддува в поршневых авиационных дви-

гателях 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 $\alpha=0,9-1,1$.

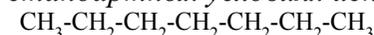
Для подавления могущей возникнуть при этом детонации приходится обогащать рабочую смесь, хотя это и связано с перерасходом топлива. Автомобильные двигатели и авиационные при работе на крейсерском режиме эксплуатируются на бедных смесях.

При увеличении угла опережения зажигания детона-

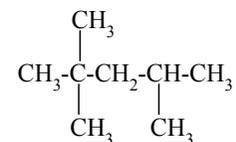
ция увеличивается, так как при этом удлиняется предпламенный период окисления топлива. На детонацию оказывают влияние также конструкция камеры сгорания, число оборотов, отложения нагаров в цилиндре двигателя и другие факторы.

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-триметилпептан
(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 испы-

тательных 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.

В связи с увеличением доли легкового транспорта в общем объеме автомобильного парка наблюдается тенденция снижения потребности в низкооктановых бензинах и увеличение потребления высокооктановых. Бензин Б-72 практически не вырабатывается ввиду отсутствия техники, работающей на нём.

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.

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.

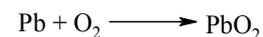
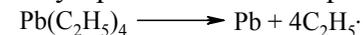
Достаточно эффективным антидетонатором является тетраэтилсвинец — $Pb(C_2H_5)_4$.

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.

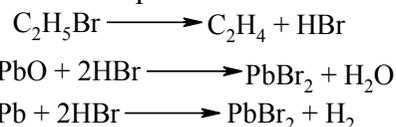
Схему процесса можно представить в следующем:



Оксид свинца окисляется с образованием активного диоксида свинца, который вновь вступает в реакцию с гид-

роперекисями, 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



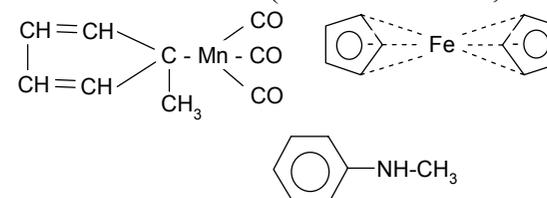
Эти соли вместе с выхлопными газами благодаря своей летучести выводятся из цилиндра двигателя. В качестве выносителей применяются дибромэтан, бромистый этил, α -монохлорнафталин, дибромпропан. Смесь ТЭС и выносителей называется *этиловой жидкостью*. В настоящее время выпускается этиловая жидкость П-2 следующего состава (в вес. %):

ТЭС.....	55
Дибромпропан.....	34,5
α -Монохлорнафталин.....	5,5
Краситель (красный).....	0,1

ТЭС, а следовательно, и этиловая жидкость очень ядовиты; при обращении с ней и содержащими ее «этилированными» бензинами необходимо соблюдать специальные правила предосторожности. Чтобы легко отличать этилированные бензины, этиловая жидкость подкрашивается. Добавляется этиловая жидкость к бензинам в количестве от 1,5 до 4 мл на 1 кг топлива. Добавление этиловой жидкости свыше 4 мл/кг уже не приводит к дальнейшему повышению октановых чисел, но вызывает усиленное отложение свинцовистого нагара; следовательно, не только бесполезно, но и вредно.

Этиловая жидкость в разной степени повышает октановые числа различных углеводородов. Способность бензинов к повышению детонационной стойкости при добавлении антидетонаторов называется приемистостью. Наибольшую приемистость к ТЭС имеют алкановые углеводороды и содержащие их прямогонные бензины. Меньшей приемистостью к ТЭС обладают ароматические и олефиновые углеводороды и, содержащие их, бензины каталитического крекинга. Нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение. Тетраэтилсвинец высоко токсичен, поэтому с 1970 года наметилась тенденция к отказу от его применения при производстве автомобильных бензинов. В ряде стран применение этилированных бензинов запрещено законом или ограничено в крупных и курортных городах.

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)



Метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганца (МЦТМ) — маловязкая жидкость светло-янтарного цвета, хорошо растворяется в углеводородах и органических растворителях и не растворим в воде. Токсичность его значительно меньше, чем у ТЭС. Антидетонационный эффект от добавления МЦТМ выше, чем от добавления ТЭС. К недостаткам его относятся высокая стоимость и способность отлагать нагар на свечах.

Железосодержащие антидетонаторы ферроценового ряда (ферроцен, его алкил- и другие производные) получили допуск на производство и применение в составе бензи-

нов всех марок при содержании железа не более 37 мг/л.

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.

Таблица 21.1

Октановые числа и сортность углеводородов

Углеводород	Октановое число, моторный метод (без ТЭС)	Сортность с 2 мл этиловой жидкости на 1л топлива
1	2	3
Алканы		
Бутан	92	150
Изобутан	99	160
Пентан	62	2
2-Метилбутан	90	142
Гексан	26	-100
2-Метилпентан	74	66
2,2-Диметилбутан (неоксан)	93	152
2,3-Диметилбутан	94	205
Гептан	0	-200
2,2-Диметилпентан	89	143
2,2,3-Триметилбутан (триптан)	104	255
Октан	-20	-220
2,3-Диметилгексан	79	102
2,3,4-триметилпентан	96	193
2,2,4-триметилпентан (эталонный изооктан)	100	154
2,2,3-триметилпентан	>100	238

1	2	3
Алкены		
Пентен-1	77	115
3-Метилбутен-1	-	170
Гексен-1	63	-
2,3-Диметилбутен-1	81	-
Октен-1	35	-
Октен-2	56	-161
Октен-3	68	-
Октен-4	74	-
2,2,4-Триметилпентен-2	55	139
2,2,4-Триметилпентен-1	86	262
Циклоалканы		
Циклопентан	87	315
Метилциклопентан	80	200
Этилпентан	61	-
Пропилциклопентан	28	-
Изопропилциклопентан	76	-
Циклогексан	77	188
Метилциклогексан	72	20
Этилциклогексан	45	-15
Декалин	38	-70
Ароматические углеводороды		
Бензол	106	220
Толуол	103	250
Этилбензол	98	250
п-Ксилол	103	265
м-Ксилол	103	265
О-Ксилол	100	-15
Пропилбензол	99	220
Изопропилбензол (кумол)	100	280

1	2	3
1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	>100	330
втор-Бутилбензол	-	270
трет-Бутилбензол	-	365

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_5-C_8 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 увели-

чению 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 высокооктановых бензинов. Именно на путях ароматизации будет решаться проблема обеспечения автомобильного парка высокооктановыми бензинами. Ограничивается содержание бензола (не более 1%), что связано с его токсичностью.

21.1.3. Испаряемость бензинов

Испаряемость автобензинов обуславливает многие важнейшие эксплуатационные свойства при применении в ДВС с принудительным воспламенением. В наибольшей степени испаряемость зависит от фракционного состава и давления насыщенных паров бензинов.

С фракционным составом и давлением насыщенных паров бензинов связаны такие эксплуатационные характеристики двигателя, как возможность его пуска при низких температурах и склонность к образованию паровых пробок в системе питания, приемистость автомобиля, скорость прогрева двигателя, расход горючего и другие показатели. Пусковые свойства бензинов улучшаются по мере облегчения их фракционного состава. Установлена следующая эмпирическая зависимость минимальной температуры воздуха t_b , при которой возможен запуск двигателя, от температуры 10 %-ной перегонки бензина и температуры начала его кипения $t_{н.к.}$:

$$t_b = 0,5t_{10\%} - 50,5 + (t_{н.к.} - 50)/3$$

Применение очень легких бензинов вызывает другие эксплуатационные затруднения как, например, образование паровых пробок в системе питания. Применение бензинов с высоким содержанием низкокипящих фракций, кроме образования паровых пробок, может сопровождаться обледенением карбюратора, а также увеличением потерь бензина при хранении и транспортировании. Таким образом, требования к содержанию низкокипящих фракций в бензине противоречивы. С позиции пусковых свойств бензинов желательно иметь большее содержание, а с точки зрения образования паровых пробок — предпочтительно меньшее содержание легкокипящих фракций. Оптимальное содержание их зависит от климатических условий эксплуатации автомобиля. Стандартом предусмотрена выработка автобензинов зимнего и летнего сортов ($t_{н.к.}$ для летнего вида составляет 35 °С, а $t_{10\%}$ для летнего — 70 °С и для зимнего бензина — 55 °С).

Температуру перегонки 50 % бензина лимитируют, исходя из требований к приемистости двигателя (т. е. способности обеспечить быстрый разгон до требуемой скорости автомобиля) и времени его прогрева. Оптимальной температурой перегонки 50 % считается для летнего вида бензина 115 °С, а для зимнего — 100 °С.

Экономичность работы двигателя и износ его деталей связывают с температурой перегонки 90 % бензина и температурой конца его кипения. При высоких значениях этих показателей тяжелые фракции бензина не испаряются, поступают в картер двигателя и разжижают смазку. При снижении температуры 90 % отгона и конца кипения улучшаются эксплуатационные свойства бензинов, но при этом сокращаются их ресурсы. Нормируется для летнего и зимнего видов автобензинов $t_{90\%}$, равной 180 и 160 °С, а $t_{к.к.}$ — 195 и 185 °С, соответственно.

Применение в современных автомобилях систем непосредственного впрыска бензина с электронным управлением позволяет достаточно эффективно использовать бензины с повышенной температурой конца кипения. Установлена норма на температуру конца кипения автомобильных бензинов 215 °С.

21.1.4. Давление насыщенных паров

Давлением насыщенных паров жидкого топлива называется давление, развиваемое парами, находящимися в равновесии с жидкостью при данной температуре и определенном соотношении объемов жидкой и паровой фаз. Определение давления насыщенных паров имеет значение для характеристики авиационных и автомобильных бензинов. Его определяют в специальном приборе (бомба, снабженная манометром) при 38 °С и при соотношении объемов жидкой и паровой фаз 1:4.

Давление насыщенных паров легкого топлива является показателем образования паровых пробок в бензопрово-

дах топливоподающей системы, нарушающих равномерную подачу бензина в карбюратор. Паровые пробки образуются в тех случаях, когда давление насыщенных паров топлива выше внешнего давления, например, при высотных полетах самолетов. При этих условиях высокое давление насыщенных паров бензина является его существенным недостатком, затрудняющим возможность полета на большой высоте. Вот почему этот параметр является важным показателем качества авиационного бензина.

Для автомобильных бензинов летних сортов высокое давление насыщенных паров также нежелательно по указанным выше причинам. В зимних условиях повышенное до известных пределов давление насыщенных паров бензина облегчает запуск двигателя.

По принятым нормам давление насыщенных паров авиационного бензина не должно превышать 330-360 мм рт. ст., автомобильного — около 500 мм рт. ст. при 38 °С.

21.1.5. Химическая стабильность бензинов

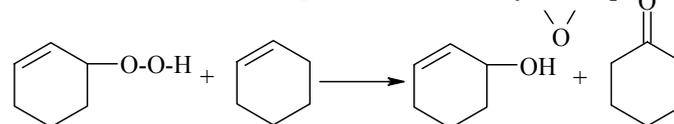
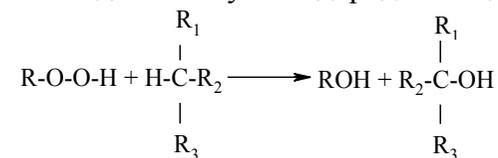
Этот показатель характеризует способность бензина сохранять свои свойства и состав при длительном хранении, перекачках, транспортировании.

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

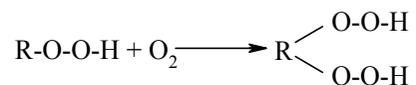
непригодным к употреблению: смолы, растворенные в бензине, оседают в топливоподающей системе и засоряют ее. Сгорание осмоленного бензина вызывает усиленное нагарообразование на деталях поршневой группы. Кроме того, в результате окисления в бензине накапливаются кислые продукты, вызывающие коррозию. Детонационная 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:

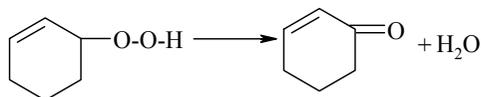


2. Дальнейшее окисление гидроперекисей с образованием новых гидроперекисных групп

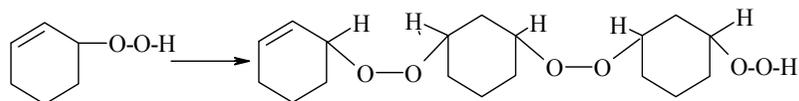
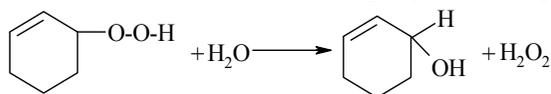


Многоатомные гидроперекиси очень нестабильны и быстро распадаются, причем распад может идти и по связям С-С. В результате распада образуются кислоты, кето-кислоты, альдегиды, кетоны, спирты, т. е. самые различные кислородсодержащие вещества.

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, кето-кислот 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, дикетонов 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 ста-

бильности 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/см² 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. (см. главу 27)

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.

21.1.6. 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.

21.1.7. 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. 21.4).

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.

Таблица 21.2

Характеристика автомобильных бензинов

Показатель	А-72	А-76		АИ-91	АИ-93	АИ-95
	неэтилированный	неэтилированный	этилированный	неэтилированный	неэтилированный	неэтилированный
1	2	3	4	5	6	7
Детонационная стойкость: октановое число, не менее:						
моторный метод	72	76	76	82,5	85	85
исследовательский метод	Не нормируется			91	93	95
Массовое содержание свинца, г/дм ³ , не более	0,013	0,013	0,17	0,013	0,013	0,013
Фракционный состав: температура начала перегонки бензина, °С, не ниже:						

1	2	3	4	5	6	7
летнего	35	35	35	35	35	30
зимнего	Не нормируется					
10% бензина перегоняется при температуре, °С, не выше;						
летнего	70	70	70	70	70	75
зимнего	55	55	55	55	55	55
50 % бензина перегоняется при температуре, °С, не выше:						
летнего	115	115	115	115	115	120
зимнего	100	100	100	100	100	105
90% бензина перегоняется при температуре, °С, не выше:						
летнего	180	180	180	180	180	180
зимнего*	160	160	160	160	160	160
конец кипения бензина, °С, не выше						
летнего	195	195	195	205	205	205
зимнего	185	185	185	195	195	195
Остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Осаток и потери, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Давление насыщенных паров бензина, кПа, не более						

1	2	3	4	5	6	7
летнего	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
зимнего	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3	66,7-93,3
Кислотность, мг КОН/100 см ³ , не более	1,0	3,0	3,0	3,0	0,8	2,0
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ , не более: на месте производства	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
на месте потребления	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Индукционный период на месте производства бензина, мин, не менее	600	1200	900	900	1200	900
Массовая доля серы, % не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Цвет	Жёлтый					

Таблица 21.3

Нормы и требования к качеству
автомобильных бензинов

Показатель	Нормаль-80	Регуляр-91	Премиум-95	Супер-98
1	2	3	4	5
Октановое число, не менее:				
моторный метод	76,0	82,5	85,0	88,0
исследовательский метод	80,0	91,0	95,0	98,0

1	2	3	4	5
Содержание свинца, г/дм ³ , не более	0,010	0,010	0,010	0,010
Содержание марганца, мг/дм ³ , не более	50	18	-	-
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ , не более	5,0	5,0	5,0	5,0
Индукционный период бензина, мин, не менее	360	360	360	360
Массовая доля серы, %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05
Объемная доля бензола, %, не более	5	5	5	5
Испытание на медной пластине	Выдерживает			
Внешний вид	Чистый, прозрачный			
Плотность, при 15 ⁰ С, кг/м ³	700 750	725 780	725 780	725 780

Таблица 21.4

Требования к автомобильным бензинам

Показатель	Бензин-регуляр (Регуляр Евро-92)	Премиальный бензин (Премиум Евро-95 и Супер Евро-98)
1	2	3
Октановое число, не менее:		
моторный метод	83	85
исследовательский метод	92	95
Содержание свинца, мг/л, не более	5	5
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , не более	720-775	720-775;
Содержание серы, мг/кг, не более	150	150

1	2	3
Фактические смолы, мг/100 см ³ , не более	5	5
Период индукции, мин, не более	360	360
Коррозия меди (3 ч при 50 °С)	Класс 1	Класс 1
Содержание, % не более:		
олефинов	21	18
аренов	42	42
бензола	1,0	1,0
кислорода	2,7	2,7
Содержание оксигенатов, %:		
метанол	3	3
этанол	5	5
изопропанол	10	10
изобутанол	10	10
трет-бутанол	7	7
эфир с числом атомов С ₅ и более	15	15
другие	10	10

Таблица 21.5

Требования к качеству авиационных бензинов

Показатель	Б-95/130	Б-91/115
1	2	3
Детонационная стойкость, ОЧММ, не мена	95	91
Сортность, не менее	130	115
Содержание ТЭС, г/кг, не более	3,1	2,5
Удельная низшая теплота сгорания:		
кДж/кг, не менее	42947	42947

1	2	3
ккал/кг, не менее	10250	10250
Фракционный состав, температура, °С:		
начало кипения, не ниже	40	40
10 %, не выше	82	82
50 %, не выше	105	105
90 %, не выше	145	145
97,5 %, не выше	180	180
Остаток, %, не более	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.)		
не менее	33,3 (250)	29,3 (220)
не более	45,4 (340)	48 (360)
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,3	0,3
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-60
Йодное число, г I ₂ г/100 г, не более	6	2
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	4	3
Содержание, %, не более		
серы	0,03	0,03
аренов	35	35
Период стабильности, ч, не менее	12	12
Цвет	Желтый	Зеленый

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 (табл. 21.5). Они отличаются от автобен-

зинов главным образом по содержанию ТЭС, давлению насыщенных паров и дополнительными требованиями на некоторые другие показатели их качества.

21.1.8. Альтернативные моторные топлива

Непрерывный рост потребности в жидких моторных топливах и ограниченность ресурсов нефти обуславливают необходимость поисков новых видов топлив, получаемых из нефтяного 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 облада-

ет 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 достаточной 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

В настоящее время на автомобильном, железнодорожном, морском транспорте, на электростанциях, в сельском хозяйстве (тракторы), в военном деле большое распространение получили двигатели Дизеля — дизельные двигатели. Они являются разновидностью двигателей внутреннего сгорания.

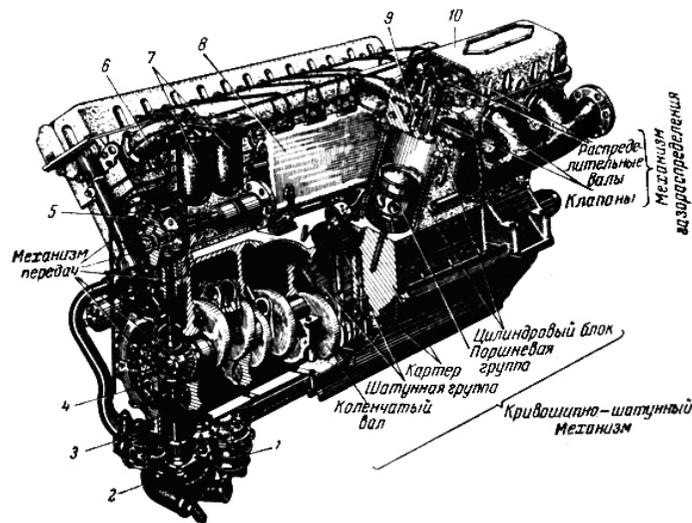


Рис. 22.1. Общий вид и составные части двигателя:

1 -масляный насос; 2-водяной насос; 3 -топливоподкачивающий насос; 4 -крышка центрального подвода смазки; 5 -воздухораспределитель; 6-пусковой клапан; 7-топливный фильтр тонкой очистки; 8 -топливный насос; 9 -форсунка; 10 -крышка головки блока

В дизельных двигателях тепловая энергия преобразуется в механическую посредством передачи на поршень работы расширения газообразных продуктов сгорания топлива с участием кислорода воздуха. На коленчатом валу двигателя поступательно-вращательное движение поршня

преобразуется при помощи кривошипно-шатунного механизма во вращательное. Создаваемый коленчатым валом крутящий момент совершает полезную работу, преодолевая сопротивление внешней нагрузки. Рабочий цикл складывается из процессов, периодически повторяющихся в каждом цилиндре двигателя.

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/сек, к быстроходным — более 6,5 м/сек. Мощность современных дизельных двигателей может превышать 10 000 л/с. Известны серийные судовые двигатели, у которых цилиндровая мощность достигает 2000-2500 л. с. Наименьшая встречающаяся цилиндровая мощность 2-5 л. с.

Наиболее мощные дизельные двигатели характеризуются большими габаритами и низким числом оборотов (до 100 об/мин). Маломощные двигатели наиболее высокооборотные (до 3000 об/мин). В современных дизельных двигателях степень сжатия находится в пределах 12-20. Средний расход топлива составляет 160-200 г/(л.с.ч). Дизельные двигатели отличаются высоким моторесурсом.

Дизельные топлива подразделяются в зависимости от скорости, развиваемой двигателем: для скорости с числом оборотов колеса более 1000 в минуту, то есть для быстроходных двигателей применяют керосино-газойлевые фракции, при числе оборотов колеса от 600 до 1000 в минуту применяются соляровые фракции, менее 600 оборотов колеса в минуту применяется мазут.

К числу основных свойств, определяющих качество сгорания дизельных топлив, относятся: температура самовоспламенения и индукционный период самовоспламенения; фракционный состав; вязкость, температуры застывания и помутнения; коррозионная активность; пожароопас-

ность; фильтруемость.

Температура самовоспламенения. Этот показатель играет существенную роль в оценке качества дизельных топлив. Для воспламенения топлива без искусственного зажигания необходимо, чтобы температура, при которой самовоспламеняется распыленное топливо, была ниже температуры, развивающейся при сжатии воздуха, в цилиндре двигателя, т. е. ниже $500-550^{\circ}\text{C}$.

Температура самовоспламенения топлива зависит от его состава и особенно от сгорания входящих в него углеводов. 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. Поэтому на топливах, содержащих большое количество указанных углеводородов, трудно или даже невозможно запустить двигатель.

Температура самовоспламенения понижается при увеличении концентрации кислорода в воздухе и повышении давления в цилиндре двигателя. В дизельных двигателях давление воздуха при сжатии достигает 35 атм. Но даже в этих условиях высокоароматизированные топлива могут не воспламеняться.

Индукционный период самовоспламенения. При впрыскивании топлива в камеру сгорания, содержащую сжатый горячий воздух, с момента подачи до его самовоспламенения проходит определенное время. Это время неодинаково для различных топлив. Некоторые топлива воспламеняются немедленно после начала впрыска, другие — через некоторое время. В первом случае по мере поступления в камеру сгорания топливо сразу воспламеняется и сгорает с постоянной скоростью, обуславливая этим равномерное нарастание давления над поршнем. Во втором случае вся масса поступившего в цилиндр топлива воспламеняется одновременно, вызывая этим мгновенное резкое

повышение давления. Это явление в дизелях, по внешним признакам сходное с детонацией в двигателях с искровым зажиганием, называют «жёсткой работой». Оно характеризуется высоким значением максимального давления вспышки и быстрым нарастанием давления по углу поворота коленчатого вала. Чем выше число оборотов двигателя, тем сильнее может влиять на его работу запаздывание самовоспламенения топлива, которое в конечном итоге может привести к догоранию топлива на стадии расширения и резкому снижению мощности и экономичности двигателя.

Индукционный период самовоспламенения зависит от химического состава топлив. Топлива, состоящие из парафиновых, а также из нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными парафиновыми цепями, имеют наименьший индукционный период.

Парафинистые топлива сгорают плавно, и при этом не наблюдается больших скоростей взрывной волны. Наоборот, ароматические топлива самовоспламеняются после длительного индукционного периода и сгорают мгновенно с образованием большого количества газов, вызывающих скачкообразные ударные нагрузки на поршень и разрушения деталей двигателя — поломку шатунов, выкрошивание подшипников.

Антидетонационные свойства дизельных топлив можно оценивать по их химическому составу. Кроме того, оценку можно производить путём сравнения сгорания данного топлива и эталонных смесей, составленных из индивидуальных углеводородов.

Эталонными топливами в этом случае могут быть углеводороды парафинового и ароматического рядов. Такими первичными эталонами служат цетан и α -метилнафталин. Сравнивая свойства данного топлива с поведением в двигателе смеси цетана и α -метилнафталина, можно дать характеристику сгорания испытуемого топлива. В связи с тем, что для дизелей наилучшим является парафинистое

Испаряемость дизельных топлив. Характер процесса сгорания дизельных топлив определяется, кроме их воспламеняемости и полнотой испарения. Она зависит от температуры и турбулентности движения воздуха в цилиндре, качества распыливания и испаряемости топлива. С улучшением качества распыливания и повышением температуры нагрева воздуха скорость испарения впрыскиваемого топлива возрастает (однако степень распыливания не должна быть чрезмерно высокой, чтобы обеспечить необходимую дальноточность струи). Время, которое отводится на испарение, в дизелях примерно в 10-15 раз меньше, чем в карбюраторных двигателях, и составляет 0,6-2,0 м/с. Тем не менее в дизелях используют более тяжёлые топлива с худшей испаряемостью, поскольку испарение осуществляется при высокой температуре в конце 1 такта сжатия воздуха.

Испаряемость дизельных топлив оценивается их фракционным составом. Если пусковые свойства автобензинов определялись $t_{н.к.} < 10\%$, то для дизельных топлив они оцениваются $t_{50}\%$. Чем ниже эта температура, тем легче запуск дизеля. Этот показатель нормируется 280 °С для летнего и зимнего сортов и 255 °С для арктических дизельных топлив. Считается, что $t_{н.к.}$ дизельных топлив должна составлять 180-200 °С, поскольку наличие бензиновых фракций ухудшает их воспламеняемость и тем самым пусковые свойства, а также повышает пожароопасность. Нормируемая температура $t_{96}\%$ в пределах 330-360 °С свидетельствует о присутствии в топливе высококипящих фракций, которые могут ухудшить смесеобразование и увеличить дымность отработавших газов.

Вязкость дизельных топлив. Топливо в системе питания дизельного двигателя выполняет одновременно и роль смазочного материала. При недостаточной вязкости топлива повышается износ плунжерных пар насоса высокого давления и игл форсунок, а также растёт утечка топлива между плунжером и гильзой насоса. Топливо слишком вязкое будет плохо прокачиваться по системе питания, недостаточно

тонко распыляться и не полностью сгорать. Поэтому ограничивают как нижний, так и верхний допустимые пределы кинематической вязкости при 20 °С (в пределах от 1,5 до 6,0 мм²/с).

Низкотемпературные свойства. В отличие от бензинов в состав дизельных топлив входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие довольно высокие температуры плавления. При понижении температуры эти углеводороды выпадают из топлива в виде кристаллов различной формы и топливо мутнеет. Возникает опасность забивки топливных фильтров кристаллами парафинов. Принято считать, что температура помутнения характеризует нижний температурный предел возможного применения дизельных топлив. При дальнейшем охлаждении помутневшего топлива кристаллы парафинов срачиваются между собой, образуют пространственную решетку и топливо теряет текучесть. Температура застывания — величина условная и используется для ориентировочного определения возможных условий применения топлива. Этот показатель принят для маркировки дизельных топлив на следующие три марки: летнее ($t_{заст.}$, менее -10 °С), зимнее ($t_{заст.}$ менее - 35-45 °С) и арктическое ($t_{заст.}$, менее -55°С). Применимы для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив следующие три способа:

- 1) адсорбционная (цеолитная) или карбамидная депарафинизация;
- 2) облегчение фракционного состава путем снижения температуры конца кипения топлива;
- 3) добавление к топливам депрессорных присадок, которые эффективно снижают их температуру застывания. В качестве депрессоров промышленное применение получили сополимеры этилена с винилацетатом. Поскольку они практически не влияют на температуру помутнения топлив, большинство исследователей считает, что депрессор, адсорбируясь на поверхности образующихся кристаллов

парафинов, препятствует их агрегации с формированием объёмного каркаса.

Коррозионная активность характеризует способность топлива вызывать коррозию деталей двигателя, топливной аппаратуры, топливопроводов, резервуаров и т. д. Она зависит, как и у бензинов, от содержания в топливе коррозионно-агрессивных кислородных и сероорганических соединений: нафтеновых кислот, серы, сероводорода и меркаптанов. Коррозионная активность дизельных топлив оценивается содержанием: общей серы (менее 0,2 и 0,4-0,5 % масс. для I и II вида соответственно), меркаптановой серы (менее 0,01 % мас), сероводорода (отсутствие), водорастворимых кислот и щелочей (отсутствие), а также кислотностью (менее 5 мг/л ОН/460 мл) и испытанием на медной пластинке (выдерживает). Для борьбы с коррозионными износами деталей дизеля выпускают малосернистые топлива и добавляют к ним различные присадки (антикоррозионные, защитные, противоизносные и др.).

Экологические свойства. По сравнению с автобензинами, дизельные топлива характеризуются значительно меньшей пожароопасностью. Это достоинство является решающим при выборе типа двигателя для установки на том или ином виде техники. Например, из-за меньшей пожароопасности топлива дизели используют на судах речного и морского флота, комбайнах, подводных лодках, на танках, бронетранспортерах и т. д.

Пожароопасность дизельных топлив оценивают по температуре вспышки в закрытом тигле. Для всех марок быстроходных дизельных топлив она нормируется не ниже 30-35 °С. Для топлив, предназначенных к применению на кораблях, температура вспышки должна быть не ниже 61 °С, а в особо опасных условиях, например в подводных лодках — не ниже 90 °С.

Фильтруемость. В последние годы на дизельных двигателях широко используют бумажные фильтры тонкой очистки. В связи с этим повысились требования к чистоте

дизельных топлив и введен коэффициент фильтруемости. Коэффициент фильтруемости определяют на специальном приборе, измеряя изменение пропускной способности фильтра при последовательном прохождении через него определенных объемов топлива. Этот показатель представляет собой отношение длительности фильтрования каждых последующих 2 мл топлива к длительности фильтрования предыдущих 2 мл. Коэффициент фильтруемости дизельных топлив должен быть не больше 3.

В зависимости от условий применения установлены в соответствии с ГОСТ 305-82 следующие марки топлив для быстроходных дизелей: Л (летнее), З (зимнее) и А (арктическое) (табл. 22.1). В стандарт введена следующая форма условного обозначения топлив: к марке Л добавляют цифры, соответствующие содержанию серы и температуре вспышки, например, Л-0,2-40; к марке З- содержанию серы и температуры застывания, например, З-0,2 минус 35. В условное обозначение марки топлива А входит только содержание серы, например, А-0,4.

Таблица 22.1

Требования к качеству топлив для быстроходных дизелей по ГОСТ 305-82

Показатель	Л	З	А
1	2	3	4
Цетановое число	45	45	45
Фракционный состав, температура, °С:			
50%, не выше	280	280	255
96 %, не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	3,0+6,0	1,8+5,0	1,5+4,0
Температура застывания, °С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	-10	-35	-
для холодной климатической зоны	-	-45	-50
Температура помутнения, °С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	-5	-25	
для холодной климатической зоны	-	-35	-

Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже			
для дизелей общего пользования	40	35	30
для тепловозных, судовых дизелей и газовых турбин	61	40	35
Содержание, % мас., не более:			
серы в топливе вида I	0,2	0,2	0,2
серы в топливе вида II	0,5	0,5	0,4
меркаптановой серы	0,01	0,01	0,01
сероводорода	отсутствие		
испытание на медной пластинке	выдерживает		
содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	40	30	30
содержание водорастворимых кислот, щелочей, механических примесей и воды	отсутствие		
кислотность, мг КОН/100 мл, не более	5	5	5
йодное число, г I ₂ /100 г, не более	6	6	6
зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
коксуемость 10% остатка, %, не более	0,3	0,3	0,3
коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	860	840	830

По техническим условиям выпускаются дизельные топлива:

- экспортные ДЛЭ, ДЗЭ;
- с депрессорными присадками ДЗ_П, ДА_П;
- экологически чистые и с улучшенными экологическими свойствами (с содержанием серы 0,01 и 0,005 %) ДЭК-Л, ДЭК-3, ДЛЭ ДЗЭЧ и др.

В западно-европейских странах и США начато производство экологичных дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05 %).

Топлива для тихоходных дизелей. Дизели с небольшой частотой вращения коленчатого вала (менее 1000 об/мин) наиболее широко используют в стационарных установках, что позволяет предварительно провести подогрев, отстой и фильтрацию топлива, тем самым снижаются требования к его эксплуатационным свойствам. Вязкость топлива для тихоходных дизелей значительно выше, чем для быстроходных, поэтому её нормируют при 50 °С. Тихоходные дизели обычно работают в закрытых помещениях, поэтому топливо должно иметь более высокую температуру вспышки. Для тихоходных дизелей выпускают две марки топлива ДТ и ДМ. Марка ДТ представляет собой смесь дистиллятных и остаточных продуктов. Его используют в среднеоборотных и малооборотных дизелях, не оборудованных средствами предварительной подготовки топлива. Марка ДМ (мазут) рекомендуется для тихоходных судовых дизелей, установленных в помещениях, оборудованных системой подготовки топлива.

РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА

В современной авиации на смену поршневым карбюраторным двигателям пришли реактивные двигатели, которые позволили существенно увеличить мощность и скорость, снизить вес летательных аппаратов, создать самолёты огромной грузоподъёмности и дальности.

В авиации применяют воздушно-реактивные двигатели (ВРД), в которых в качестве окислителя для топлива используется кислород набегающего потока атмосферного воздуха.

Воздушнореактивные авиационные двигатели делятся на две 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 воздушнореактивные двигатели (ПВРД), принципиальная схема которых приведена на рис. 23.1. ПВРД эффективны и экономичны при сверхзвуковых скоростях. Взлет и разгон летательного аппарата с таким двигателем возможны при условии применения специальных устройств.

Современная транспортная авиация работает на газотурбинных компрессорных двигателях. Они делятся на турбореактивные (ТРД) и турбовинтовые (ТВД). Турбореактивные двигатели могут быть с осевыми (рис. 23.1) и центробежными компрессорами (рис. 23.2).

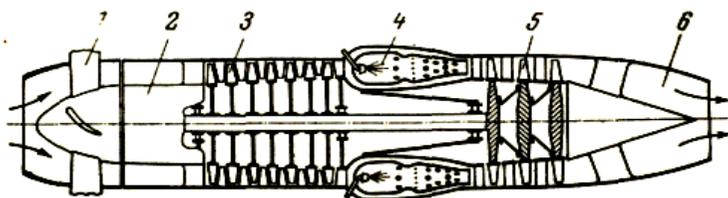


Рис. 23.1 Принципиальная схема турбовинтового двигателя:

1 -воздушный винт; 2 -редуктор; 3 -компрессор;
4 -камера сгорания; 5 -турбина; 6 -реактивное сопло.

Воздух из окружающего пространства, забираемый и сжимаемый до заданного давления компрессором, непрерывным потоком направляется в камеру сгорания, куда через форсунки подается распыленное топливо. Газы, представляющие собой нагретый избыточный воздух в смеси с продуктами сгорания топлива, приводят во вращение турбину, являющуюся силовым приводом компрессора, и в случае двигателя с осевым компрессором поступают в форсажную камеру. В форсажной камере дожигается дополнительно подаваемое количество топлива, что позволяет достигнуть кратковременного увеличения тяги двигателя.

Турбореактивный двигатель с центробежным компрессором форсажной камеры не имеет. Из турбины газы проходят реактивное сопло, а затем, расширяясь, с большой скоростью истекают в атмосферу. Энергия рабочих газов, приобретенная в процессе сжатия воздуха и последующего подвода тепла из камер сгорания, частично затрачивается на вращение турбины и увеличение скорости струи газов, выходящих из реактивного сопла. Тяга создается за счет приращения скорости газов, истекающих из двигателя.

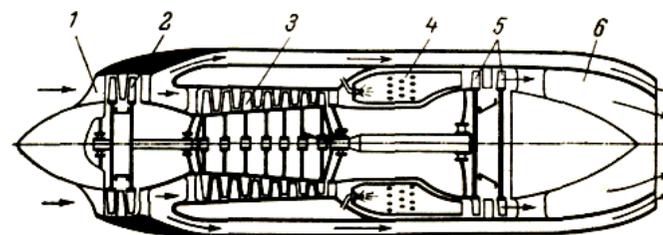


Рис. 23.2. Принципиальная схема двухконтурного турбореактивного двигателя: 1 -входная часть; 2 -вентилятор; 3 -компрессор; 4 -камера сгорания; 5 -турбина; 6 -реактивное сопло

Разновидностью турбореактивных двигателей являются турбовинтовые двигатели (ТВД), отличающиеся тем, что кроме компрессора и обслуживающих, в том числе топливных агрегатов, турбина приводит во вращение через редуктор воздушный винт (рис.23.2). У турбовинтового двигателя

тяга в основном создаётся воздушным винтом и лишь частично газами, истекающими через реактивное сопло в атмосферу. Тяга, создаваемая винтом, превышает в 7-10 раз тягу, создаваемую непосредственно истекающими газами.

Теоретические основы реактивной техники были заложены К.Э.Циолковским в конце XIX и им же было предложено применять в качестве топлива смесь нефтяных углеводородов с жидким кислородом. В настоящее время в качестве реактивных топлив применяются керосиновые фракции нефти, а окислителем служит кислород воздуха, что и лимитирует высоту полёта не выше 20 км.

Процесс сгорания топлива в реактивных двигателях происходит в газоздушном потоке в камерах сгорания. Воздух в большом избытке подается компрессором, который работает от газовой турбины. Скорость потока воздуха достигает 40-60 м/сек. Часть воздуха подается в зону горения, а другая большая часть расходуется для охлаждения продуктов сгорания примерно до 900 °С перед лопатками газовой турбины. Топливо, так же как и в дизелях, впрыскивается в сжатый воздух, но поджигается электрической искрой. Особенностью рабочего процесса воздушного реактивного двигателя является непрерывность как подачи воздуха и топлива, так и сгорания топлива и образования струи горячих газов, т. е. протекание всех стадий процесса в едином потоке. Условно этот поток можно разбить на три зоны: 1) смесеобразования, 2) горения и 3) смешения продуктов сгорания с охлаждающим воздухом, где происходит и окончательное догорание топлива.

Продукты сгорания вместе с воздухом из зоны дожигания проходят через газовую турбину, отдавая ей часть своей кинетической энергии. Газовая турбина передает эту энергию воздушному компрессору. Затем отработанные горячие газы выбрасываются через сопло, чем и создается реактивная тяга, обеспечивающая высокие скорости полета. В современных форсированных ТРД газ после турбины попадает в форсажную камеру. В эту камеру впрыскивает-

ся дополнительное количество топлива. В результате сгорания этого добавочного топлива в выходное сопло газ поступает с более высокой температурой и с большей скоростью. Это увеличивает силу тяги. Сгорание испаренного в воздухе топлива происходит в результате распространения фронта пламени. Однако значительная часть топлива сгорает и за счёт самовоспламенения, причем чем больше эта часть, тем выше будет эффективность, т. е. полнота и скорость сгорания. Поэтому топлива с низкой температурой самовоспламенения и малым периодом задержки самовоспламенения лучше обеспечивают процесс сгорания в реактивных двигателях, чем топлива с низкими цетановыми числами.

Таким образом, в реактивных двигателях химическая энергия топлива превращается в тепловую, а затем в кинетическую энергию газов, истекающих из реактивного сопла. В современных ТВД на создание тяговой работы расходуется 15-30 % тепла, получаемого при сгорании топлива.

К реактивным топливам предъявляются следующие основные требования:

— оно должно полностью испаряться, легко воспламеняться и быстро сгорать в двигателе без срыва и проскока пламени, не образуя паровых пробок в системе питания, нагара и других отложений в двигателе;

— объёмная теплота сгорания его должна быть возможно высокой;

— оно должно легко прокачиваться по системе питания при любой и экстремальной температуре его эксплуатации;

— топливо и продукты его сгорания не должны вызывать коррозии деталей двигателя;

— оно должно быть стабильным и менее пожароопасным при хранении и применении.

Испаряемость — одно из важнейших эксплуатационных свойств реактивных топлив. Она характеризует скорость образования горючей смеси топлива и воздуха и тем

самым влияет на полноту и стабильность сгорания и связанные с этим особенности работы ВРД: лёгкость запуска, нагарообразование, дымление, теплонапряжённость камеры сгорания, а также надёжность работы топливной системы.

Испаряемость реактивных топлив, как и автобензинов, оценивают фракционным составом и давлением насыщенных паров. Для реактивных топлив нормируются температура начала кипения, 10-, 50-, 90- и 98-процентного выкипания фракции. Температура конца кипения (точнее, 98 % перегонки) регламентируется требованиями прежде всего к низкотемпературным свойствам, а начала кипения — пожарной опасностью и требованием к упругости паров. Естественно, у реактивных топлив для сверхзвуковых самолетов температура начала кипения существенно выше, чем для дозвуковых. В ВРД нашли применение три типа различающихся по фракционному составу топлив. Первый тип реактивных топлив, который наиболее распространен, — это керосины с пределами выкипания 135-150 и 250-280 °С (топлива Т-1, ТС-1 и РТ, зарубежное — JR-5). Второй тип — топливо широкого фракционного состава (60-280 °С), являющееся смесью бензиновой и керосиновой фракций (Т-2, зарубежное — JR-4). Третий тип — реактивное топливо для сверхзвуковых самолетов: утяжеленная керосиногазойлевая фракция с пределами выкипания 195-315 °С (Т-6, зарубежное JR-6).

Давление насыщенных паров реактивного топлива обуславливает потери топлива и избыточное давление в баках, необходимое для обеспечения бескавитационной работы топливных насосов. Оно определяется в приборе типа бомбы Рейда при температуре 38 °С для топлива Т-2 и при 150 °С для топлив, не содержащих бензиновой фракции.

Горючесть является весьма важным эксплуатационным свойством реактивных топлив. Она оценивается следующими показателями: удельной теплотой сгорания, плотностью,

высотой некоптящего пламени, люминометрическим числом и содержанием ароматических углеводородов (и отдельно бициклических).

Важнейшими характеристиками реактивных топлив являются теплота сгорания и плотность. Именно эти качества обеспечивают максимальную дальность и увеличение скорости полёта. В таблице Менделеева самую высокую теплоту сгорания имеет водород — 28900 ккал/кг. Все другие элементы имеют теплоту сгорания ниже 5000 ккал/кг. После водорода по теплоте сгорания находятся углеводороды 10250-11000 ккал/кг, среди них на первом месте алканы, затем циклоалканы и ароматические углеводороды.

С развитием сверхзвуковой авиации появились новые требования к топливам. Поэтому в настоящее время всё чаще обращаются к индивидуальным углеводородам, обладающим необходимым комплексом свойств. К таким относятся алкилмоно- и бицикланы с изолированными и конденсированными циклами — алкилциклогексаны, алкилдекалины и др. Перспективным является диэтилциклогексан, который получается гидрированием диэтилбензола, являющегося побочным продуктом производства этилбензола. Эти углеводороды обладают высокой объёмной теплотой сгорания при высокой плотности.

Удельная массовая теплота сгорания реактивного топлива колеблется в небольших пределах 10250-10300 ккал/кг — 42916 ДЖ/кг, объёмная — более существенно в зависимости от плотности топлива, которая изменяется в пределах от 755 для Т-2 до 840 кг/м³ для Т-6.

Плотность топлива — весьма важный показатель, определяющий дальность полета, поэтому предпринимаются попытки получения топлив с максимально высокой плотностью.

Высота некоптящего пламени — косвенный показатель склонности топлива к нагарообразованию. Она зависит от содержания ароматических углеводородов и фракционного состава (должна быть не менее 16 мм для Т-1; 25

мм для ТС-1, Т-2 и РТ и 20 мм для Т-6).

Люминометрическое число характеризует интенсивность теплового излучения пламени при сгорании топлива, т. е. радиацию пламени, является также косвенным показателем склонности топлива к нагарообразованию. Оно определяется путем сравнения с яркостью пламени эталонных топлив — тетралина и изооктана (ЛЧ для Т-6 — ≥ 45 , Т-1 — ≥ 50 , ТС-1, Т-2 и РТ — ≥ 55).

Склонность топлива к нагарообразованию в сильной степени зависит от содержания ароматических углеводородов. Нормируется для реактивных топлив следующее содержание ароматических углеводородов: Т-6 — ≤ 10 , Т-1 — ≤ 20 , ТС-1, Т-2 — 22 и РТ — $\leq 18,5$ % масс.

Воспламеняемость реактивных топлив обычно характеризуется концентрационными и температурными пределами воспламенения, самовоспламенения и температуре вспышки в закрытом тигле и др. По ГОСТу нормируется по температуре вспышки (для ТС-1 и РТ — ≥ 28 , для Т-1 — ≥ 30 и Т-6 ≥ 60 °С), определение остальных перечисленных выше показателей предусматривается в комплексе квалификационных методов испытаний реактивных топлив.

Прокачиваемость реактивных топлив оценивают следующими показателями: кинематической вязкостью, температурой начала кристаллизации, содержанием мыл нафтеновых кислот, содержанием воды и механических примесей.

Кинематическая вязкость топлив нормируется при двух температурах: при 20°С (Т-2 — $\geq 1,05$; ТС и РТ — $\geq 1,25$; Т-1 — $\geq 1,5$ и Т-6 — $\geq 4,5$ сСт) и при 40 °С (Т-2 — ≤ 6 ; ТС-1 — ≤ 8 ; Т-1 и РТ — ≤ 16 и Т-6 — ≤ 60 сСт).

Температура начала кристаллизации для всех реактивных топлив до недавнего времени нормировалась не выше минус 60 °С. В настоящее время на наиболее широко используемый сорт Т-2 допускается этот показатель не выше минус 55 °С.

Химическая стабильность реактивных топлив. Поскольку топлива для ВРД готовят преимущественно из дистиллятных прямогонных фракций, они практически не содержат алкенов, имеют низкие йодные числа (не выше 3,5 г I₂/100 мл) и характеризуются достаточно высокой химической стабильностью. В условиях хранения окислительные процессы в таких топливах идут очень медленно. Гидроочищенные реактивные топлива, хотя из них удалены гетеросоединения, тем не менее, легче окисляются кислородом воздуха ввиду удаления природных антиокислителей и образуют смолоподобные продукты нейтрального и кислотного характера. 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. В условиях авиационных полетов имеет место повышение температуры топлива в топливных системах вплоть до 200 °С и выше, например, в сверхзвуковых самолетах. Было установлено, что зависимость осадкообразования в топливах при изменении температуры от 100 до 300 °С носит экстремальный характер. Характерно, что для каждого вида топлива имеется своя температурная область максимального осадкообразования. Так, эта температура для топлив ТС-1 и Т-1 составляет 150 и 160 °С, соответственно. Чем тяжелее фракционный состав топлива, тем при более высокой температуре наступает максимум осадкообразования. Окисление топлив при повышенных температурах значительно ускоряется за счет каталитического действия материала деталей топливных систем. Для снижения интенсивности окислительных процессов наиболее эффективно введение в реактивное топливо присадок, пассивирующих каталитическое действие металлов. Оценку тер-

моокислительной стабильности реактивных топлив проводят в специальных приборах в статических и динамических условиях. Статический метод оценки заключается в окислении образца топлива при 150 °С в изолированном объёме с последующим определением массы образовавшегося осадка (в мг/100 мл) в течение 4 или 5 ч. Стабильность в динамических условиях оценивают по величине перепада давления в фильтре при прокачке нагретого пара до 150-180 °С топлива в течение 5 ч или по образованию осадков в нагревателе (в баллах).

Повышение термоокислительной стабильности реактивных топлив обеспечивают технологическими методами (гидроочисткой) и введением специальных присадок (антиокислительных, диспергирующих или полифункциональных).

Коррозионная активность реактивных топлив. Она оценивается, как и для топлив поршневых ДВС, следующими показателями: содержанием общей серы, сероводорода и меркаптановой серы, содержанием водорастворимых кислот и щелочей, кислотностью и испытанием на медной пластинке. В соответствии с ГОСТом в реактивном топливе ограничивается: содержание общей серы для Т-6 — ≤ 0,05 %, для Т-1 и РТ — ≤ 0,1 %, для ТС-1 и Т-2 — ≤ 0,25 % масс., меркаптановой серы для Т-6 — отсутствие, РТ — ≤ 0,001, для ТС-1 и Т-2 — ≤ 0,005 % масс.; кислотность для Т-6 — ≤ 0,5 и для остальных марок ≤ 0,7 мг КОН/100 мл. Топлива должны выдерживать испытание на медной пластинке (при 100 °С в течение 3 ч), а также в них должны отсутствовать сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи.

Электрические свойства топлива определяют пожаробезопасность процесса заправки им топливозаправщиков и летательных аппаратов и работу топливоизмерительной аппаратуры.

Известны случаи взрывов и пожаров, возникающих при эксплуатации авиационной техники из-за разрядов ста-

тического электричества.

В связи с тем, что реактивные топлива состоят, в основном, из соединений, которые неполярны или слабополярны, топлива являются практически диэлектриками, т.е. плохо проводят электрический ток. Это качество топлива определяет способность к накоплению зарядов в его объеме при перекачке.

Заряды возникают при наличии в топливе незначительных количеств полярных соединений и воды. Осушенные и очищенные от полярных соединений углеводороды и топлива практически не электризуются. Однако топлива такой степени очистки на практике в обращение не поступают, и все товарные топлива представляют потенциальную опасность искрообразования от статического электричества.

Электрические свойства топлива в значительной степени определяются удельной электрической проводимостью, которая для товарных реактивных топлив выражается в единицах пикоСименс/метр ($1 \text{ пСм/м} = 10^{12} \text{ Ом/м}^{-1}$).

Электропроводность реактивных топлив не является величиной постоянной, а зависит от температуры и увеличивается с её ростом. Для товарных стандартных топлив она не превышает 10 пСм/м.

Установлено, что наибольшую опасность от разрядов статического электричества представляют товарные топлива с электропроводностью 4-7 пСм/м.

Топлива с таким уровнем электропроводности не обеспечивают безопасность перекачки, заправки летательных аппаратов. При движении такого топлива по трубопроводам происходит его электризация, образование в нем электрического заряда, который в силу малой проводимости топлива не релаксируется, а переносится в топливный бак и приводит к накоплению в объеме перекаченного топлива опасного уровня статического электричества, в ряде случаев бывает достаточно, чтобы вызвать электрический разряд.

Основными критериями, характеризующими степень электризации, являются напряженность электрического поля поверхности топлива в баке и величина заряда, перенесенного в разряде (Q , мкКл), а также объёмная плотность заряда (ρ_r , мкКл/м³). Чем больше электропроводность топлива, тем быстрее релаксируется заряд и его накопление не происходит.

При прочих равных условиях электризация возрастает с повышением скорости перекачки и степени фильтрации.

С целью обеспечения пожаробезопасности от статического электричества введены ограничения на скорости перекачки реактивных топлив.

Основная электризация происходит на фильтрах, особенно на фильтрах тонкой очистки. Электризация топлива при фильтрации может возрастать в 200 раз. Поэтому с повышением требований к чистоте топлива, т.е. с увеличением тонкости фильтрации опасность воспламенения топливо-воздушных смесей от разрядов статического электричества значительно возрастает.

Существуют различные технические способы защиты от статического электричества: нейтрализаторы, азотирование воздушных подушек над топливом, антиэлектризирующие фильтры. Однако они лишь локально решают проблему. Единственным способом, обеспечивающим и гарантирующим безопасность прокачки топлив и заправки авиатехники и танкеров, является применение антистатических присадок.

Марки реактивных топлив. Стандартами предусматривается возможность производства реактивных топлив четырех марок для дозвуковой авиации (Т-1, ТС-1, Т-2 и РТ) и одна марка для сверхзвуковых самолетов — Т-6 (табл. 23.1). Топливо Т-1 — это прямогонная керосиновая фракция (150-280 °С) малосернистых нефтей. Выпускают его в очень малых количествах. Т-2 — топливо широкого фракционного состава (60-280 °С), признано резервным и в настоящее время не вырабатывается. Наиболее массовыми

топливами для дозвуковой авиации являются ТС-1 и РТ. Топливо ТС-1 — прямогонная фракция 150-250 °С сернистых нефтей. Отличается от Т-1 более лёгким фракционным составом. Топливо РТ разработано взамен Т-1 и ТС-1. В процессе его производства прямогонные дистилляты (135-280 °С) подвергают гидроочистке. Для улучшения эксплуатационных свойств в топливо РТ вводят присадки: противоизносные марки П (0,002-0,004 % масс.), антиокислительную (ионол 0,003-0,004 % масс.), антистатические и антиводокристаллизирующие типа тетрагидрофурфулового спирта (ТГФ).

Реактивное топливо для сверхзвуковой авиации Т-6 представляет собой глубокогидроочищенную утяжеленную керосино-газойлеву фракцию (195-315 °С) прямой перегонки нефти. У топлива низкое содержание серы, смол, ароматических углеводородов (до 10 % масс., а фактическое — 3-7 % масс.), высокая термическая стабильность, хорошая прокачиваемость, малокоррозионная активность.

Таблица 23.1

Требования к качеству реактивных топлив

Показатель	Т-1	ТС-1	Т-2	РТ	Т-6
1	2	3	4	5	6
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не менее	800	775	755	775	840
Фракционный состав, температура, °С:					
начало кипения, не выше	150	150	—	—	—
начало кипения, не ниже	—	—	60	135	195
10 %, не выше	175	165	145	175	220
50 %, не выше	225	195	195	225	255
90 %, не выше	270	230	250	270	290
98 %, не выше	280	250	280	280	315
Вязкость кинематическая, м ² /с:					
при 20°С, не менее	1,5	1,25	1,05	1,25	4,5

1	2	3	4	5	6
при -40 °С, не более	16	8	6	16	60
Теплота сгорания низшая, не менее:					
кДж/кг	42900	42900	43100	43100	42900
ккал/кг	10250	10250	10300	10300	10250
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	16	25	25	25	20
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-60	-60(-55)	-60	-60
Йодное число, г I ₂ /100 мл, не более	2	3,5	3,5	0,5	1
Содержание:					
аренов, %, не более	20	22	22	18,5	10
фактических смол, мг/100 мл, не более	6	5	5	4	6
общей серы, %, не более	0,1	0,25	0,25	0,1	0,05
меркаптановой серы, %, не более	-	0,005	0,005	0,001	0
сероводорода, %, не более	отсутствие				
Испытание на медной пластинке	выдерживает				
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, механических примесей и воды	отсутствие				
Зольность, %, не более	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Содержание мыл нафтеновых кислот	отсутствие				
Содержание нафталино-вых углеводородов, %, не более	2,5	1,5	1	1	1

1	2	3	4	5	6
Термическая стабильность в статических условиях при 150°С, мг/100 мл, не более: в течение 4 ч	18	10	10	-	-
в течение 5 ч	-	-	-	6	6
Термическая стабильность в динамических условиях при 150-180°С:					
перепад давления на фильтре за 5 ч, МПа, не более	0,083	0,083	—	0,01	0,01
отложения на подогревателе, баллы, не более	2	2	-	2	0
Люминометрическое число, не менее	50	55	55	55	45
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не менее	30	28	—	28	60

ГАЗОТУРБИННЫЕ И КОТЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

Газотурбинные двигатели (ГТД) обладают рядом таких преимуществ перед поршневыми, как малые габариты и меньшая масса на единицу мощности, быстрый запуск и простота управления, малая потребность в охлаждающей воде, высокая надежность, возможность работать на дешевых нефтяных топливах, а также на топливах любого вида (газообразном, жидком и даже пылевидном твёрдом). Эти достоинства ГТД обусловили достаточно широкое их использование в различных отраслях народного хозяйства, преимущественно в энергетике (на стационарных и передвижных электрических станциях, газо- и нефтеперекачивающих станциях) и некоторых видах транспорта: речных и морских судах, железнодорожных локомотивах. Главный недостаток ГТД — сравнительно низкий КПД: 24-27 % против 40 % у дизеля. КПД стационарных ГТД можно повысить, если использовать отработавшие газы для отопления или горячего водоснабжения.

Газотурбинные установки, как правило, работают на жидком углеводородном топливе утяжеленного фракционно-го состава, полученном при различных процессах переработки нефти. Применение таких дешёвых топлив позволяет снизить стоимость энергии, получаемой на ГТД, даже при повышенном расходе топлива.

К газотурбинным топливам предъявляются значительно менее жесткие требования к качеству по сравнению с реактивными топливами. Наиболее важное эксплуатационное требование к их качеству — низкое содержание в них ванадия, натрия и калия, вызывающих коррозию домен и лопаток газовых турбин. Исследованиями было установлено, что топлива с низким содержанием коррозионно-активных металлов получают на базе дистиллятных фракций прямой перегонки глубоко-обессоленной нефти,

термического и каталитического крекинга и коксования с температурой конца кипения до 480 °С.

Выпускается две марки газотурбинных топлив (табл. 24.1): А — для газотурбинных установок и Б — для судовых и энергетических установок.

Фракционный состав для газотурбинных установок не нормируется, однако он косвенно регулируется требованием по вязкости и плотности. Условная вязкость при 50 °С для топлива марки А нормируется не более 1,6°ВУ, а для Б — 3°ВУ.

Плотность при 20 °С должна быть не более 935 кг/м³. Содержание серы допускается до 2,5 и 1,8% для марок Б и А, соответственно. Зольность для всех марок должна быть ниже 0,01 %. Содержание ванадия нормируется не более 0,04 и 0,005 % масс., для марок, соответственно, Б и А.

Для этих марок регламентируется температура вспышки не ниже 65 °С и температура застывания не выше 5 °С.

Таблица 24.1

Требования к качеству газотурбинных и котельных топлив

Показатель	Газотурбинные топлива		Котельные топлива			
	Б	А	Ф-5	Ф-12	40	100
1	2	3	4	5	6	7
Вязкость при 50 °С, не более:						
условная, °ВУ	3	1,6	5	12"	X*	16*
кинематическая, м ² /с	-	-	36 2	89,0	59*	118*
Теплота сгорания низшая, Дж/кг,						
не менее	39800	39800	41454	40740	39900	40530
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,05	0,1	0,12	0,14
Содержание, %, не более:						
механических примесей	0,03	0,02	0,1	0,12	0,8	1,5
ванадия	0,0004	0,00005	-	-	-	-
кальция	-	0,0004	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7
натрия и калия в сумме	-	0,0002	-	-	-	-
воды	0,5	0,1	0,3	0,3	1,5	1,5
серы	2,5	1,8	2	0,6	3,5	3,5
сероводорода	Отсутствие					
водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие					
Коксуемость, %, не более	0,5	0,2	6	6	-	-
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	935	-	955	960	965	1015
Температура, °С: вспышки в закрытом тигле, не ниже	61	65	80	90	-	-
вспышки в открытом тигле, не ниже	-	-	-	-	90	110
застывания, не выше	5	5	-5	-8	10	25
Йодное число, г I ₂ /100 г, не более	45	-	-	-	-	-

Удовлетворение требований по хранению и содержанию ванадия, калия и натрия достигается обычно обессоливанием исходной нефти и водной промывкой топлив. Эффективным средством борьбы с ванадиевой коррозией является введение присадок на основе солей меди, цинка, магния, кобальта и т.д. Практическое применение получили присадки, содержащие магниевые соли синтетических жирных кислот C₁₉-C₂₀ и окисленного петролатума. Они снижают интенсивность ванадиевой коррозии в 4-10 раз за счёт перевода низкоплавкого оксида ванадия в высокоплавкий ванадат магния Mg₃(VO₄)₂.

Котельные топлива являются наиболее массовым нефтепродуктом. Однако в связи с интенсивной газификацией котельных установок или переводом их на твёрдые виды топлива производство котельных топлив будет непрерывно сокращаться.

Паротурбинные установки эксплуатируются в различных областях техники, на электростанциях, морских и речных судах, в железнодорожном транспорте, и т. д. Топлива для топок судовых и стационарных котельных установок, а также для промышленных печей (мартеновских и других) получают смешением тяжелых фракций и нефтяных остатков, а также остатков переработки углей и сланцев. Наиболее широко применяют котельные топлива нефтяного происхождения. Качество котельных топлив нормируется следующими показателями: вязкость — показатель, позволяющий определить мероприятия, которые требуются для обеспечения слива, транспортировки и режима подачи топлива в топочное пространство. От условий распыливания топлива зависит полнота испарения и сгорания топлива, КПД котла и расход горючего. Величина вязкости топлива оценивается в зависимости от его марки при 50 и 80 °С в °ВУ. Температура вспышки определяет условия обращения с топливом при производстве, транспортировке, хранении и применении. Не рекомендуется разогревать топочные мазуты в открытых хранилищах до температуры вспышки. Основную массу котельных топлив производят на основе остатков сернистых и высокосернистых нефтей. При сжигании сернистых топлив образуются окислы серы, которые вызывают интенсивную коррозию металлических поверхностей труб, деталей котлов и, что недопустимо, загрязняют окружающую среду. Для использования в таких технологических котельных установках, как мартеновские печи, печи трубопрокатных и сталепрокатных станов и т. д., не допускается применение высокосернистых котельных топлив.

Выпускаются следующие марки котельных топлив (см. табл. 24.1):

1) флотские мазуты марок Ф-5 и Ф-12. Ф-5 получают смешением мазута и гудрона сернистых нефтей с дистиллятными фракциями прямой перегонки и вторичных процессов. Содержание серы в них допускается до 2 %. Ф-12

представляет собой смесь дистиллятных и остаточных продуктов переработки малосернистых нефтей. Содержание серы в нем допускается до 0,6 %. Флотские мазуты Ф-5 и Ф-12 различаются между собой по вязкости. Вязкость условная при 50 °С для этих марок нормируется, соответственно, не более 5 и 12 °ВУ;

2) топочные мазуты 40 и 100 — являются наиболее массовыми котельными топливами. Они предназначены для всех котельных и нагревательных установок общего назначения. По содержанию серы выпускают топлива: малосернистые от 0,5 до 1,0 %, сернистые — от 1,0 до 2 % и высокосернистые до 3,5 %;

3) топливо для мартеновских печей. Вырабатывают две марки: МП — малосернистые (до 0,5 %) и МПС — сернистые (до 1,5 %).

НЕФТЯНЫЕ МАСЛА

25.1. Назначение нефтяных масел

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, нафтенопарафиновых, 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, нафтенопарафиновые, 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.25.1).

Таблица 25.1

Классы вязкости моторных масел

Класс вязкости	Пределы вязкости мм ² /с, при 100 °С		Максимальное значение вязкости при -18 °С, мм ² /с	Класс вязкости	Пределы вязкости мм ² /с, при 100 °С		Максимальное значение вязкости при -18 °С, мм ² /с
	не менее	не более			не менее	не более	
1	2	3	4	5	6	7	8
3з	3,8	–	1250	16	15,0	18,0	–
4з	4,1	–	2 600	20	18,0	23,0	–
5з	5,6	–	6 000	3з/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.

В зависимости от эксплуатационных свойств, предусмотрено деление моторных масел на группы и подгруппы. Масла соответствующих групп и подгрупп применяют для определенных видов двигателей:

А — Нефорсированные карбюраторные и дизельные двигатели

Б

Б₁ — Малофорсированные карбюраторные двигатели и дизельные двигатели

Б₂ — Малофорсированные дизельные двигатели

В

В₁ — Среднефорсированные карбюраторные двигатели

В₂ — Среднефорсированные дизельные двигатели

Г

Г₁ — Высокофорсированные карбюраторные двигатели

Г₂ — Высокофорсированные дизельные двигатели

Д — Высокофорсированные дизельные с наддувом, работающие в тяжёлых условиях

Е — Дизельные малооборотные двигатели, с лубрикаторной системой смазки, работающие на тяжёлом топливе с высоким содержанием серы.

Масла для автомобильных карбюраторных двигателей выпускаются на основе дистиллятных или смешанных масел селективной очистки. Вырабатываются масла шести классов вязкости (6, 8, 10, 12, 4_з/6, 6_з/10) и четырёх групп (А, Б₁, В₁, Г₁). В маслах группы А (М-6А, М-8А) содержатся моющие, антиокислительные и депрессорные присадки, а в маслах группы В₁ (М8В₁ М4_з/6В₁), предназначенных для всепогодной эксплуатации — комплекс высокоэффективных присадок.

В число дизельных масел входит более 50 сортов, относящихся к различным группам и подгруппам. В зависимости от условий применения эксплуатационные характеристики этих масел изменяются в широких пределах, например, вязкость при 100 °С составляет 8-20 мм²/с.

Для быстроходных дизелей предназначены масла МТ-16п, МТ-8п, для малофорсированных транспортных дизелей — масло М-20А, для автотракторных дизелей — М8В₂, М-10В₂, М-10В₂С, М-8Г₂к, М-10Г₂к. Температура застывания дизельных масел колеблется от -10 до -43 °С, индекс вязкости — от 80 до 100.

Авиационные смазочные масла делят на масла для поршневых и газотурбинных двигателей. В поршневых двигателях применяют масла селективной очистки МС-14 и МС-20, масло кислотной очистки МК-22; в турбореактивных двигателях — масла фенольной очистки МС-6 и МС-8, синтетические масла на основе сложных эфиров жирных кислот Б-3В, 36/Г-КуА. Для турбовинтовых двигателей применяют смеси, приготавливаемые из масел МК-8 и МС-20 (или МС-20с), а также синтетическое масло ВНИИП-7. Эти масла содержат загущающую, противоизносную и антиокислительную присадки (табл. 25.2).

Таблица 25.2

Характеристика масел групп Г₁, В, и В₁

Показатели	М-6,12Г	М-5,10Г	М-4,6В ₁	М-8В	М-6,10В
1	2	3	4	5	6
Вязкость кинематическая, мм ² при температуре					
100 °С	≥ 12	10-11	5,5-6,5	7,5-8,5	9,5-10,5
0 °С	–	–	–	≤ 1200	–
-18 °С	≤ 10400	не нормируется	1100-2600	не нормируется	≤ 9000

1	2	3	4	5	6
-30 °С	–	–	≤11000	–	–
Индекс вязкости, не менее	115	120	125	93	120
Массовая доля, %, не более: механических примесей воды	0,015	0,015	0,02 следы	0,015	0,02
Температура, °С: вспышки в открытом тигле, не ниже	210	200	165	207	190
Застывания, не выше	-30	-38	-42	-25	-30
Коррозионность на пластинках из свинца, г/м ² , не более	отсутствует	не нормируется	5,0	10,0	4,0
Моющие свойства по ПЗВ, баллы, не более	0,5	–	1,0	–	0,5
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	7,5	5,0	5,5	4,2	5,5
Зольность сульфатная, % не более	1,3	0,9	1,3	0,95	1,3
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО), ч:					
15	-	-	выдерживает	-	-
20	-	не нормируется	-	-	-
30	выдерживает		-	-	выдерживает
Цвет, ед. ЦНТ, не более: без разбавления	75	5,0	-	-	-
с разбавлением 15:85	-	-	3,0	3,5	3,0
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	900	900	880	905	890
Массовая доля активных элементов, % не менее:					
кальция	0,23	0,20	-	0,16	-
цинка	0,10	0,12	-	0,09	-
фосфора	-	-	-	0,09	-
Вязкость динамическая, мПа·с, не более, при температуре:					
-18 °С	-	2300	-	-	-
-15 °С	4500	-	не нормируется	-	-

Таблица 25.3

Характеристики масел групп А и Б₂

Показатели	МС-20П	М-14Б	МТЗ-10П	М-16ПЦ	МТ-16П
1	2	3	4	5	6
Вязкость кинематическая, мм ² /с, при температуре:					
100 °С	20	14±0,5	9,5-10,5	15,5-16,5	15,5-16,5
40 °С	–	–	50	–	–
-30 °С	–	–	15000	–	–
Индекс вязкости, не менее	80	85	125	85	85
Коксуемость масла без присадки, %, не более	0,3	0,4	–	–	–
Кислотное число масла без присадки, мг КОН/г, не более	0,05	0,05	–	–	–
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	0,9	–	3,5	0,9	4,0
Зольность масла, % (масс. доля): без присадки, не более	0,008	0,005	–	–	–
с присадкой	0,24	1,0	<1,15*	0,25-0,55	0,6-1,0
Массовая доля механических примесей, %, не более:					
без присадки	Отсутствует	-		-	-
с присадкой	0,01	0,015	0,025	0,015	0,015
Температура, °С: вспышки в открытом тигле, не ниже	225 (закрытый тигель)	200	165	230	210
застывания, не выше	-18	-15	-43	-25	-25
Коррозионность на пластинках из свинца, г/м ² , не более	10,0	8,0	5,0	6,0	5,0**
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	900	910	900	905	905
Цвет с разбавлением 15:85, ед. ЦНТ, не более	–	7,0	4,0	7,0	7,0

1	2	3	4	5	6
Массовая доля активных элементов, %, не менее:					
кальция	0,08***	–	0,2	–	–
бария	0,14	–	–	–	–
Моющие свойства по ПЗВ, баллы, не более	–	–	–	1,0	1,0
Степень чистоты, мг/100 г масла, не более	–	–	–	400	600
Трибологические характеристики при температуре (20±5) °С: показатель износа при постоянной нагрузке 196 Н, мм, не более	–	–	–	0,45	0,45
Массовая доля серы в масле без присадки, %, не более	–	1,1	–	–	–
* Зольность сульфатная по ГОСТ 124127-94 ** Коррозионность по ГОСТ 20502-75, метод А, вар. II *** Кальций нормируется, барий не определяется при производстве масла МС-20П с присадкой ВНИИ НП-714 или её импортными аналогами					

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. 25.4) 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) мм²/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 станов предназначены для смазываний зубчатых передач и подшипников жидкостного трения. Выпускают масла для прокатных станов марок П-28, ПС-28, П-8П (цифры — вязкость при 100 °С в мм²/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 мм²/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, Т₂о, Т₃о, Т46, Т57 (цифры — вязкость при 50 °С в мм²/с, буква «п» — присадка) (табл.25.7);

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.25.8).

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 неочи-

ценные мазуты. Выпускают осевые масла марок Л (летнее), 3 (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.

Таблица 25.5

Характеристики трансмиссионных масел класса вязкости 18

Показатели	ТЭп-15	ТСп-15К	ТАП-5В	ТСп-4гип	ТАД-17И
1	2	3	4	5	6
Вязкость: кинематическая, мм ² /с, при температуре:					
50 °С	–	–	–	–	110-120
100 °С	15,0±1	15,0±1	15,0±1	>14,0	>17,5
динамическая, Па·с, при -15 (-20) °С, не более	200	75	180	(75)	–
Индекс вязкости, не менее	–	90	–	85	100
Температура, °С: вспышки в открытом тигле, не менее	185	185	185	215	200
застывания, не выше	-18	-25	-20	-25	-25
Массовая доля, %: механических примесей, не более	0,03	0,01	0,03	0,01	Отсутствие
воды		Следы		Отсутствие	Следы
фосфора, не менее	0,06	–	–	–	0,1
серы	<3,0	–	–	–	1,9-2,3
водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие	–	Отсутствие	–	–

1	2	3	4	5	6
Испытание на коррозию пластинок в течение 3 ч: из стали и меди при 100 °С из меди при 120 °С, баллы, не более	Выдерживает				
	–	2с	–	–	2с
Зольность, %	>0,3	–	–	–	<0,3
Кислотное число, мг КОН/г, не более	–	–	–	–	2,0
Стабильность на приборе ДК-НАМИ (140 °С, 20 ч): изменение кинематической вязкости при 100 °С, %, не более	25,0	7,0	–	–	–
осадок в петролейном эфире, %, не более	0,7	0,05	–	–	–
Склонность к пенообразованию, см ³ , не более, при температуре:					
24 °С	–	300	–	500	100
94 °С		50	–	450	50
24 °С после испытания при 94 °С		300	–	550	100
Смазывающие свойства на ЧШМ:					
индекс задира, Н, не менее	–	539	490	588	568
нагрузка сваривания, Н, не менее		3479	3283	3920	3687
показатель износа при осевой нагрузке 392Н, (20±5) °С, 1 ч, мм, не более	0,55	0,50	–	–	0,40
Цвет, ед. ЦНТ, не более	–	–	–	6,0	5,0
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	950	910	930	910	907

Таблица 25.6

Характеристики низкозастывающих гидравлических масел

Показатели	ЛЗ-МГ-2	МГЕ-4А	РМ	РМЦ	МГ-7-Б	МГ-10-Б
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре:						
50 °С	>4,0	>3,6	3,8-4,2	>8,3	>3,4	>8,3
-40 °С	–	–	≤350	≤915	≤350	≤915
-50 °С	≤210	≤300	–	–	–	–
Температура, °С: вспышки в закрытом (открытом) тигле, не ниже	(92)	(94)	125	125	120	120
застывания, не выше	-70	-70	-60	-60	-60	-60
помутнения, не выше	–	–	-50	-50	-50	-50
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,03	0,4-0,7	0,02	0,02	0,02	0,02
Содержание, %: водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие	–	Отсутствие			
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	840	–	845	845	845	845
Стабильность против окисления, показатели после окисления: массовая доля осадка, %, не более	0,04	Отсутствие	0,05	0,05	0,05	0,05
кислотное число (изменение кислотного числа), мг КОН/г, не более	0,2	(0,15)	0,09	0,09	0,09	0,09

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 °С равна 16-24 мм²/с. Эти масла, называемые «белыми», получают путём глубокой сернокислотной 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, гра-

фитол, 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.

25.2. Эксплуатационные свойства смазочных масел

Основными эксплуатационными характеристиками нефтяных смазочных масел являются вязкостно-температурные свойства, устойчивость против окисления, смазывающая способность, низкотемпературные свойства.

25.2.1. 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 мало-

вязкие (3-4 мм²/с при 100 °С), средневязкие (4-6мм²/с при 100 °С) и вязкие (8-96 мм²/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. Динном 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-темпера-

турными 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.

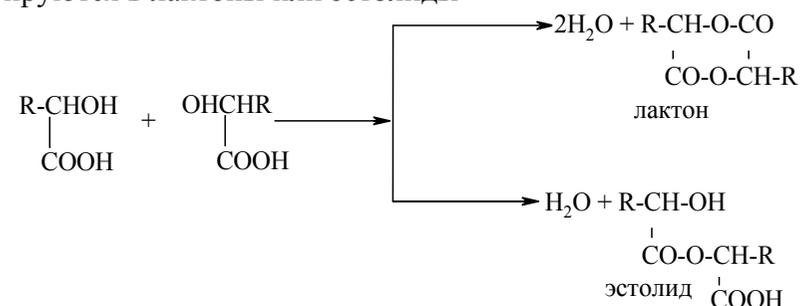
25.2.2. Устойчивость масел против окисления

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 цилиндрико-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.

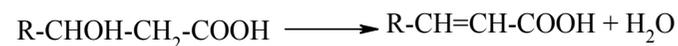
Окисление компонентов масла — исключительно сложный процесс, развитие которого в различных направлениях определяется как конкретными условиями эксплуатации, так и химическим составом масла. Первичными продуктами окисления углеводородов являются гидроперекиси. Процесс развивается по радикально-цепному механизму, и, таким образом, его можно считать автокаталитическим. Гидроперекиси в дальнейшем разлагаются и превращаются в другие кислородсодержащие соединения. В реакции окис-

ления 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.

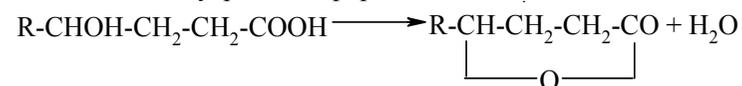
Образующиеся оксикислоты дают начало сложным эфирам и непредельным кислотам. α -Оксикислоты конденсируются в лактоны или эстолиды



β -Оксикислоты легко переходят в ненасыщенные кислоты



γ - и δ -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. Окисляемость высокомолекулярных углеводородов подробно изучалась Черножуковым и Крейном. Основные выводы из их работ можно конкретизировать в следующих положениях.

1. Нафтеновые углеводороды легко вступают в реак-

ции окисления при повышенных температурах. Окисление легче всего идёт по месту присоединения боковых цепей или соприкосновения циклов, т. е. по месту третичного атома углерода. Наличие четвертичного атома углерода, особенно в конце боковой цепи, увеличивает стойкость углеводорода против окисления. Присоединение кислорода сопровождается разрывом кольца. Чем выше молекулярная масса, больше число циклов, короче и разветвлённое боковые цепи, тем легче идёт окисление, главными продуктами которого являются кислоты и оксикислоты. Итак, наиболее стабильны по отношению к кислороду, а, следовательно, в составе моторных масел и наиболее желательны, нафтены с небольшим числом циклов и длинными боковыми цепями.

2. Ароматические углеводороды в целом менее склонны к окислению, чем нафтены. Такие углеводороды, как нафталин, антрацен, фенантрен, практически не окисляются воздухом. По мере увеличения молекулярной массы, числа циклов стойкость к окислению уменьшается. Наличие боковых цепей резко увеличивает возможность окисления. Так же, как и у нафтеновых углеводородов, легче всего окисление идёт при наличии в цепи третичного атома углерода. Углеводороды с длинными боковыми цепями, особенно с концевым четвертичным атомом углерода, окисляются труднее. Системы с конденсированными бензольными кольцами более устойчивы, чем углеводороды рядов дифенил- и трифенилметана. Окисление идёт, как правило, без разрыва ароматического кольца. Поэтому за счёт окисления боковых цепей образуются в основном кислоты, а ароматические ядра окисляются до фенолов, фенолокислот и ароматических кислот, которые в дальнейшем уплотняются в смолистые продукты.

3. Гибридные нафтеноароматические системы с боковыми парафиновыми цепями активно реагируют с кислородом и образуют за счёт нафтеновых колец и боковых цепей преимущественно кислые продукты окисления, а за счёт аро-

матической части молекулы — продукты конденсации. При окислении углеводородов этого типа или смесей углеводородов различного строения в первую очередь действие кислорода направляется на боковые цепи, затем окисляются нафтеновые кольца и уже под конец ароматические.

4. При окислении смесей углеводородов ароматические углеводороды оказывают тормозящее действие на реакции окисления нафтенов. Это объясняется тем, что продукты окисления ароматических углеводородов — фенолы — обладают антиокислительными функциями.

Таким образом, 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. Высокмолекулярные 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. Высокмолекулярные 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 — определя-

ют 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.

25.2.3. 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.

25. 4. 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 ассоциа-

ции 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).

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 эфи-

ры 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- α -олефины, полиизобутилены), органические полигликолевые эфиры, гетероорганические соединения (галогензамещённые углеводороды, сложные эфиры фосфорной кислоты, силиконы).

Поли- α -олефиновые масла

Полиальфаолефиновые масла — синтетические базовые жидкости, получают каталитической олигомеризацией высших альфаолефинов, главным образом фракции C_{10} , 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.

Таблица.26.1

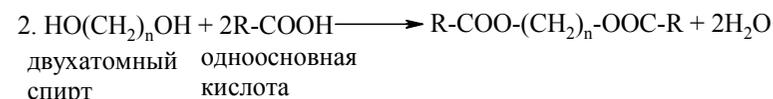
Характеристики полиальфаолефиновых масел

Показатели	М-9С (ПАОМ-9) по ТУ 38.4011269- 82	ПАОМ-20 по ТУ 38.401.58-42- 92
1	2	3
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре: 100 °С -20 °С	9±0,5 не нормируется	19-21 не нормируется
Плотность при 20 °С, г/см ³	не нормируется	—
Индекс вязкости, не менее	110	—
Температура, °С: застывания, не выше вспышки в открытом тиг- ле, не ниже	— 200	— 270
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,05	отсутствие
Содержание: Воды	следы	отсутствие
Механических примесей	отсутствие	
Цвет, ед. ЦНТ, не более	1,0	—
Трибологические характе- ристики, определяемые на ЧШМТ при (20±5), °С: кри- тическая нагрузка, Н, не ме- нее	—	784
Показатель износа при осе- вой нагрузке 196 Н в тече- ние 1 ч, мм, не более	—	0,65

Сложно-эфирные синтетические масла

1. Эфиры двухосновных кислот: адипиновой [COOH(CH₂)₄COOH], азелаиновой [COOH(CH₂)₇COOH], себаценовой [COOH(CH₂)₈COOH] и одноатомных спиртов C₈-C₉ разветвлённого строения.

2. Эфиры многоатомных спиртов: гликолей, пентаэритрита [(HOCH₂)₂C(CH₂OH)₂] и одноосновных карбоновых преимущественно изогексановых кислот. Реакция этерификации осуществляется при 140-225 °С 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 °С, 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 (табл.26.2).

Таблица 26.2

Физико-химические свойства диоктилсебацата

Показатели	ДОС-Г	ДОС-пластификатор	
		1-й сорт	2-й сорт
1	2	3	
Внешний вид	Прозрачная жидкость без взвеси и осадка	Прозрачная однородная маслянистая жидкость без механических примесей со слабым специфическим запахом	
Цветность: по платинокобальтовой шкале, ед. Хазена, не более	150	—	
По йодометрической шкале, не темнее номера	-	3	10
Плотность при 20 °С, г/см ³	<0,914	>0,913	>0,913
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,14	0,15	0,20
Число омыления, мг КОН/г	260-270	261-270	261-270
Температура вспышки, °С, не ниже	216	215	212
Удельное объёмное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см	2,5·10 ¹¹	5·10 ¹⁰	5·10 ¹⁰
Термоокислительная стабильность в присутствии ингибитора: при 200 °С в течение 10 ч кислотное число, мг КОН/г, не более	Выдерживает	2,0	
Температура помутнения	Должна быть прозрачной при 30 °С	—	
Содержание воды, механических примесей, водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие	—	

1	2	3
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре: -54°С, не более 100°С, не менее	3,2 10000	—

Эфиры фосфорной кислоты

Эфиры фосфорной кислоты — синтетические продукты, полученные этерификацией хлорокиси фосфора алифатическими спиртами или фенолами. Среди них наибольшее применение находят трибутилфосфат (ТБФ), трикрезилфосфат (ТКФ), дибутилфенилфосфат (ДБФФ), дифенил-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.

Таблица 26.3

Физико-химические свойства некоторых эфиров фосфорной кислоты

Показатели	ТБФ, ТУ 6-02-733-84	ТКФ, ГОСТ 5728-76	ДФИБФФ, ТУ 6-06-241-92	ДБФФ, ТУ 6-02-985-81	Турбинное масло ОМТИ, ТУ 6-25-12-75
1	2	3	4	5	6
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	975	1170	1155	1060	1130
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,08	0,17 (сорт I); 0,4 (сорт II)	0,07	0,05	0,04

1	2	3	4	5	6
Вязкость, мм ² /с, при температуре: 50 °С -60 °С	2,2 220	– –	18,0 –	3,2 2000	23,0 –
Температура, °С: застывания, не	-75	-26	-25	–	-17
вспышки в от- крытом тигле, не ниже	163	228	235	175	240
воспламенения, не ниже	189	249	–	216	295
самовоспламе- нения, не ниже	369	569	–	600	700
Класс опасности в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76	2	2	–	2	3

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 резинотехническими 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 эфи-

ры 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 C₅-C₉ (СЖК C₅-C₉). Получается реакцией этерификации многоатомного спирта — пентаэритрита монокарбоновыми кислотами в присутствии катализатора.

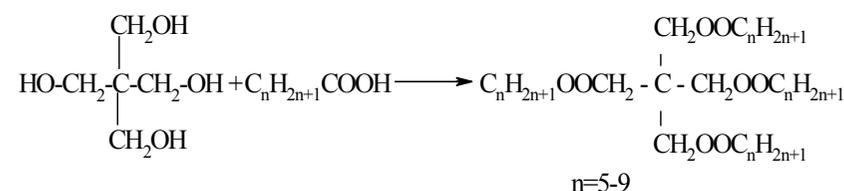


Таблица 26.4

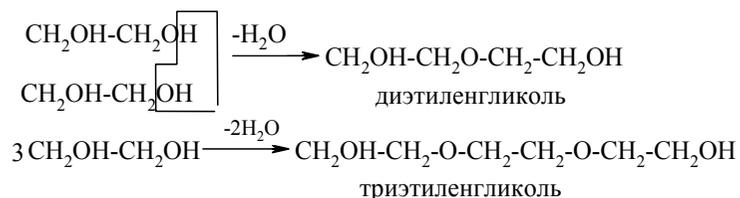
Физико-химические свойства эфиров пентаэритрита

Указатели	Эфир №2	ПЭТ-М	ПЭТ
Внешний вид	–	Прозрачная подвижная жидкость от жёлтого до светлорыжевого цвета	
Цвет, ед. ЦНТ, не более	–	–	1
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,990-0,997	0,978-0,990	0,979-0,990
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,5	0,1	0,1
Число омыления, мг КОН/г	–	360-420	360-420
Температура, °С: вспышки, не ниже	235	240	234
застывания, не выше	-60	-60	-60
Массовая доля кокса, %, не более	0,25	–	–
Гидроксильное число, мг КОН/г, не более	–	10	10

Зольность, %, не более	—	0,005	—
Термоокислительная стабильность в присутствии ингибитора: при 225 ⁰ С, 50 ч	—	Выдерживает	—
кислотное число, мг КОН/г, не более	—	Не нормируется	—
кинематическая вязкость, мм ² /с, при -40 °С	—	30000	—
осадок, не растворимый в изооктане, %, не более	—	0,15	—
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре:			
-40 °С	-	7000	7000
100 °С, не менее	3,2	4,4	4,4
Показатель преломления при 20 ⁰ С	—	1,4528-1,4545	—

Полиалкиленгликоли

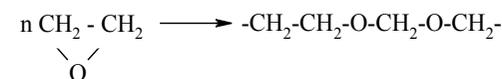
Полиалкиленгликоли (полигликоли) можно представить как производные двух или нескольких молекул этиленгликоля (СН₂ОН-СН₂ОН), получившиеся при отщеплении молекул воды:



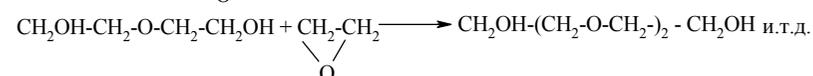
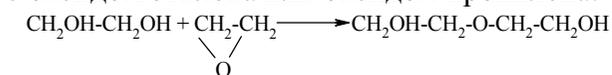
Дегидратация этиленгликоля — один из методов получения полиалкиленгликолей.

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:



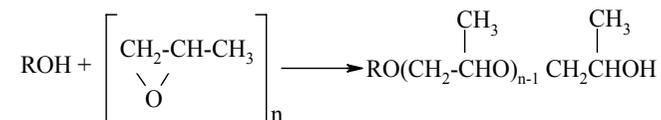
Эта реакция — каталитическая. Такие вещества как хлористый цинк, хлорное олово, гидроокись калия и другие обеспечивают в среднем степень полимеризации, равную 50. Особенно активно хлорное олово, в присутствии которого полимеризацию ведут при 20 °С. Полиэтиленгликоли легко получают также конденсацией 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 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$);
3. Малой испаряемостью;
4. Незначительной коррозионной активностью;
5. Высокой устойчивостью к нагреванию (без доступа воздуха их можно нагревать до $230\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$);
6. В отличие от диэфиров эти масла не вызывают набухания резиновых деталей.

Фтор- и хлорфторорганические соединения

Новый класс органических соединений фторуглероды — аналог углеводов 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.

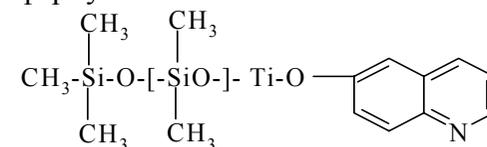
Наиболее часто применяют полиметил- и полиэтилсилоксановые жидкости, а также полигалоидсилоксаны, обладающие лучшей смазывающей способностью.

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:



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

27.1. 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.

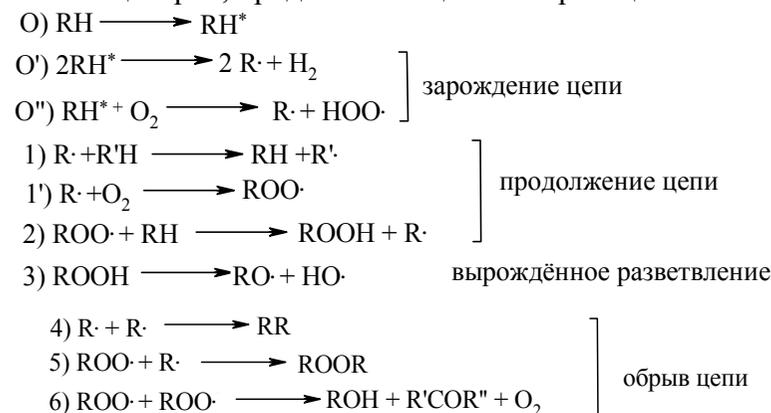
В целях обеспечения требуемого уровня детонационных свойств к авиационным бензинам добавляют ТЭС (от 1,0 до 3,1 г на 1 кг бензина) в виде этиловой жидкости. Для стабилизации этиловой жидкости при хранении авиабензинов добавляется антиокислитель 4-оксидифениламин или Агидол-1.

Для улучшения процесса сгорания дизельных топлив можно применять органические нитраты (изопропил-, амил-, циклогексилнитраты), однако в массовом масштабе их не применяют.

27.2. Антиокислители

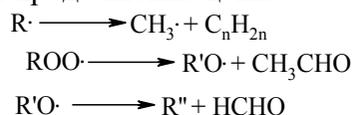
27.2.1. Механизм действия антиоксидантов

Процесс окисления углеводородов газообразным кислородом протекает по цепному механизму и состоит из следующих стадий: возбуждение молекул, зарождение активных центров, продолжения цепи и обрыв цепи:



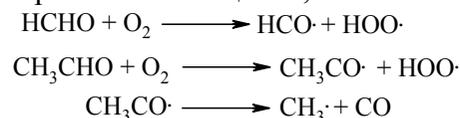
В условиях высоких температур образующиеся сво-

бодные 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:

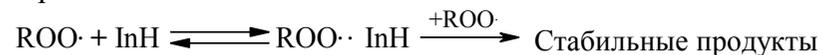


Действие таких ингибиторов будет в основном направлено на то, чтобы препятствовать образованию первичных продуктов окисления — пероксидов.

Противоокислитель может также воздействовать и на образовавшийся пероксид, переводя его в различные неактивные соединения и не допуская распада пероксида на но-

вые 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.

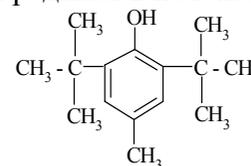
Реакция ингибитора с пероксидными радикалами может осуществляться через образование малостабильного комплекса ингибитора с радикалом при взаимодействии последнего с π -электронами противоокислителя (механизм «прилипания»). Образовавшийся радикал-комплекс реагирует ещё с одним пероксидным радикалом, давая 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.

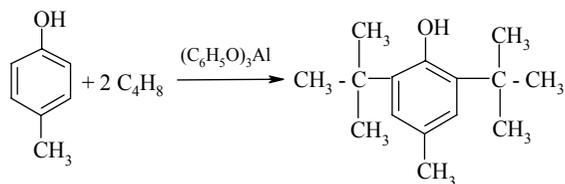
27.2.2. Антиоксиданты фенольного типа

Широкое применение в качестве антиокислителей к топливам и маслам получили соединения фенольного типа, в основном пространственно экранированные фенолы. Наилучшими противоокислительными свойствами обладают алкилфенолы, имеющие третичные бутильные радикалы в положении 2 и 6 по отношению к гидроксильной группе и алкильный радикал в положении 4:



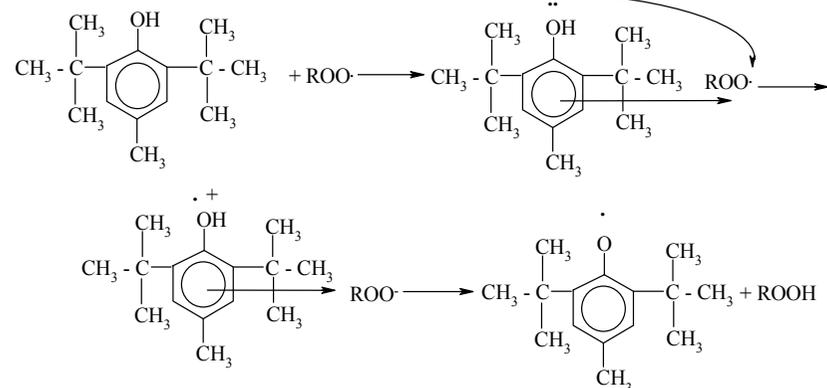
4-метил-2,6-ди-третбутилфенол (ионол)

Ионол получают алкилированием *p*-крезола изобутиленом

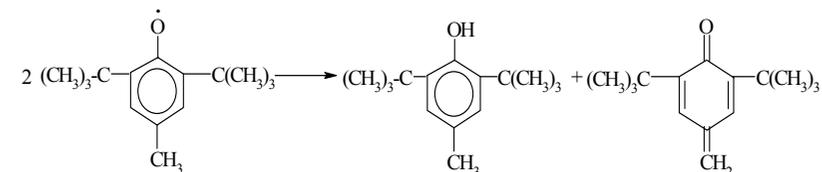


Ионол применяется в качестве противоокислительной присадки к реактивным топливам, бензинам, гидравлическим, трансформаторным и другим маслам.

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 дитретбутилметилхинон, который также обладает антиокислительными свойствами:

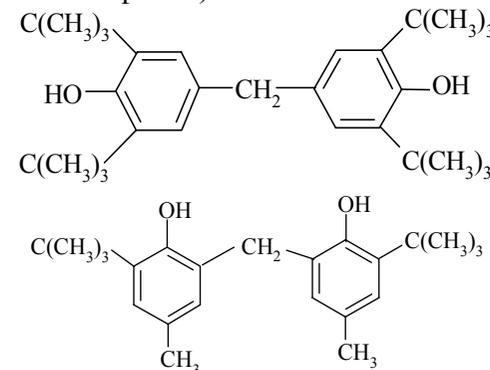


Таким образом, антиоксидант всё время регенерируется, и поэтому расходуется в минимальном количестве. Для повышения химической стабильности реактивных топлив применяется антиокислительная присадка Агидол-1 (ана-

логично Ионулу) в концентрации 0,003-0,004 % масс.

В качестве противоокислителей все большее распространение получают производные ионола, имеющие пространственнотрудненную 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 бисфенольного характера: 4,4-метиленис(2,6-ди-трет-бутилфенол) и 2,2'-метиленис(6-трет-бутил-4-метилфенол):

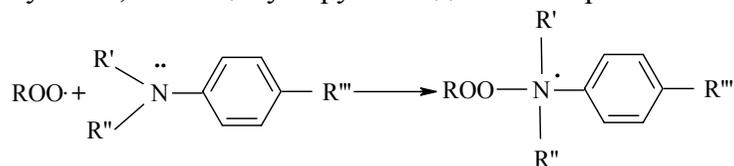


27.2.3. Азотсодержащие антиоксиданты

Значительного внимания в качестве противоокислителей заслуживают некоторые азотсодержащие соединения, главным образом ароматические амины. Эффективными присадками являются: α- и β-нафтиламины, α- и β-фенилнафтиламины, производные фенилендиамин, 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

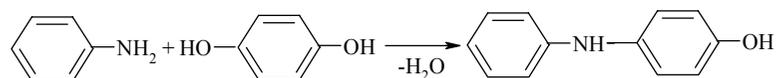
атома азота, являются достаточно эффективными противокислителями. Высказывается предположение, что в этом случае первичной реакцией между радикалом ROO· или R· и молекулой амина является присоединение этого радикала к атому азота, имеющему пару свободных электронов:



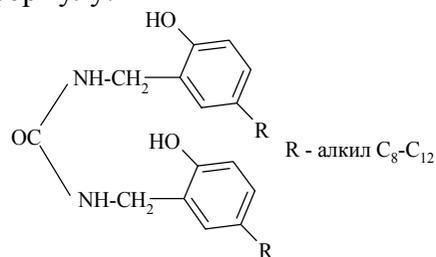
Этот сложный радикал реагирует с другим радикалом ROO· или R·, образуя стабильные продукты, что ведет, таким образом, к обрыву окислительной цепи.

Достаточно широкое распространение в качестве противокислителей получили соединения, содержащие в своём составе одновременно азот и кислород. Практическое использование получили *p*-гидроксидифениламин, бензил-*p*-аминофенол и некоторые другие соединения, содержащие фенольные и аминные группы.

p-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:



624

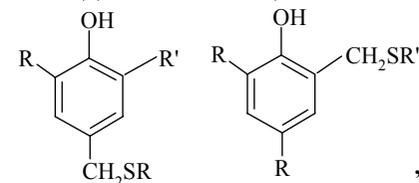
Добавленный в количестве 0,05-0,1 % к трансформаторному маслу или к маслам типа МК-8 при 120, 150 и 170 °С этот ингибитор близок по эффективности к ионолу и даже превосходит его.

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 противокислительную 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 замещённые алкилфенолы:

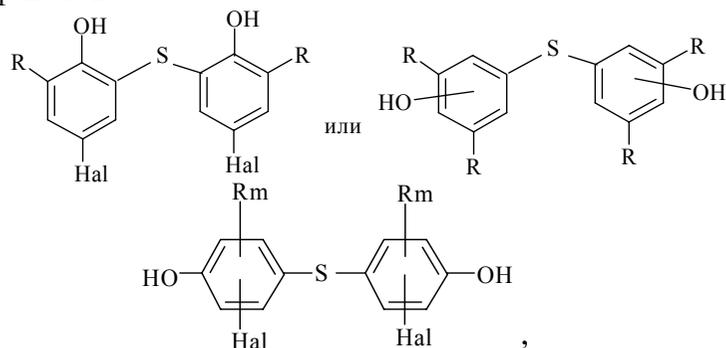


где R и R' = алкил или циклоалкил C₁-C₁₂; R'' = алкил, арил,

625

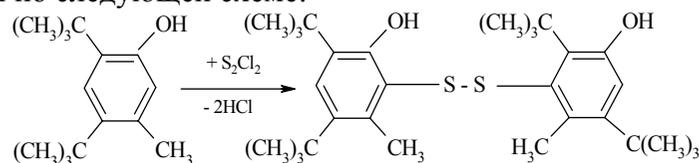
оксиалкил, циклоалкил или аралкил (где алкил C₁-C₁₈).

Эффективное антиокислительное и противокоррозионное действие оказывают моно- и дисульфиды галоидалкилфенолов:

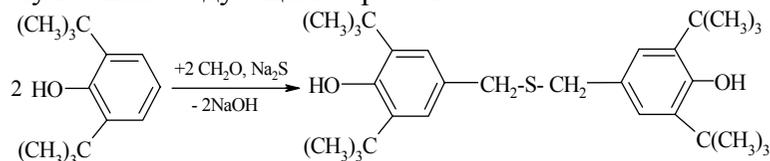


где R = трет-алкил C₄-C₈; m ≥ 1

Как антиокислительные присадки испытаны 2,2'-дитиобис(3-метил-4,6-ди-трет-бутилфенол), синтезируемый по следующей схеме:



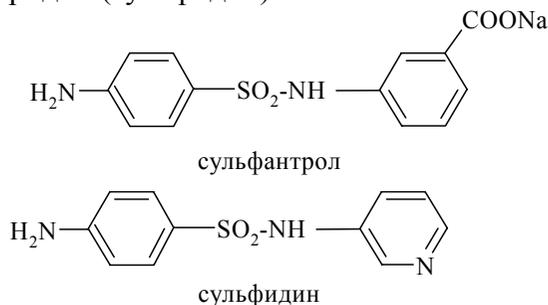
4,4'-тиобис(2-метил-6-трет-бутилфенол), образующийся при обработке 2-метил-6-трет-бутилфенола хлоридом серы(II), а также α,α'-тиобис(2,6-ди-трет-бутил-п-крезол), получаемый следующим образом:



27.2.4. Антиоксиданты, содержащие серу, фосфор и азот

Из веществ, содержащих в молекуле одновременно серу и азот и обладающих весьма эффективными противокислительными 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.

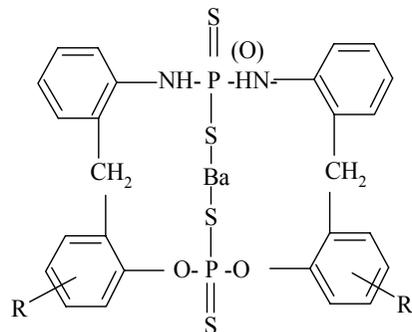
Особенно эффективными оказались о-сульфаниламиднобензоат натрия (сульфантрол) и 2-п-аминобензолсульфамидопиридин (сульфинин):



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 противокислительными свойствами, можно от-

нести присадки ИНХП-21 и ИНХП-25:



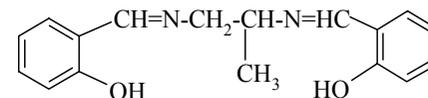
Обе присадки зольные (18-20 % золи), содержат значительное количество бария (9-14 %) и фактически являются не только противоокислительными, но и многофункциональными. Присадка ИНХП-21 стабильна до 300 °С и может быть использована как противоокислитель в композиции присадок к маслам для форсированных 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).

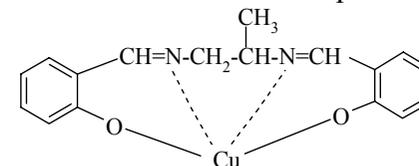
27.2.5. Деактиваторы металлов

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, подавляю-

щие 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 м³ бензина.

27.3. 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

ры 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 двуосновных жирных кислот, некоторые азот- и фосфорсодержащие соединения (например, соединения типа $RSO_2NHCOOC_4H_9$, нитрит дициклогексилamina 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.

27.4. 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.

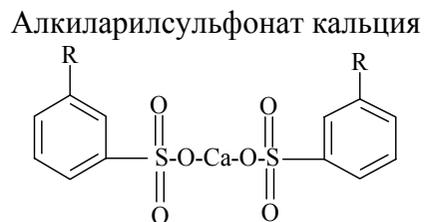
Многие поверхностно-активные вещества оказались хорошими присадками, снижающими отложения нагаров и лакообразование на поверхности поршней. Такие присадки получили название моющих, антинагарных, диспергирующих.

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.

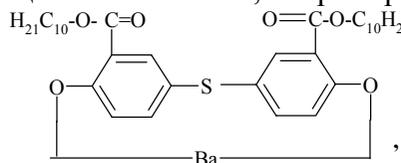
Практическое применение имеют следующие присадки:



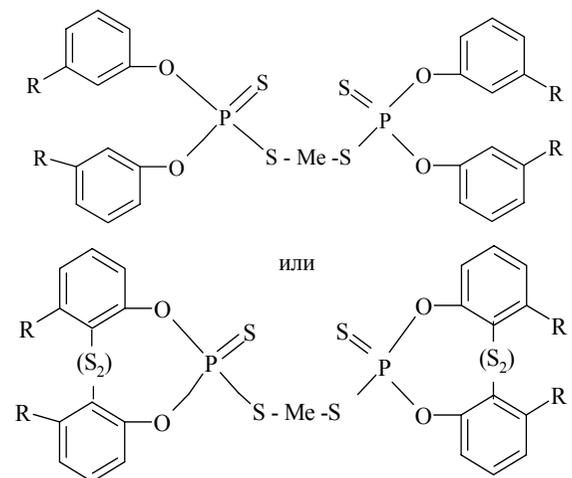
Сульфонаты бария и кальция (СБ-3, СК-3) – бариевые и кальциевые соли ароматических сульфокислот, полученных при сульфировании очищенного дизельного топлива.

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.

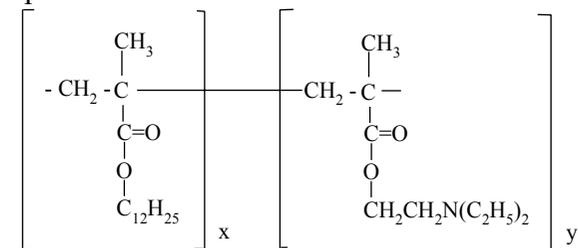
Кроме присадок этого типа, используют производные эфиров тиосалициловой кислоты, например:



а также многочисленные соединения, содержащие фосфор, серу и щёлочноземельный металл. Такие присадки получают, например, при реакции алкилфенола с пятисернистым фосфором и солями кальция, бария и др. Эти соединения имеют формулу:

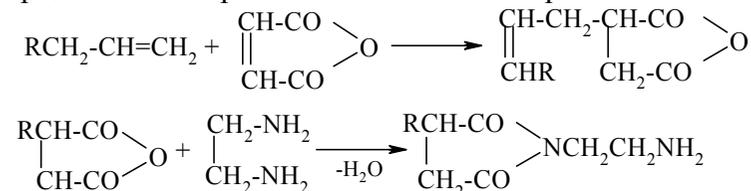


Применяют также беззольные моющие присадки. К их числу относятся, например, основные алкилметакрилаты, получаемые сополимеризацией лаурил- и диэтиламино-этилметакрилатов:



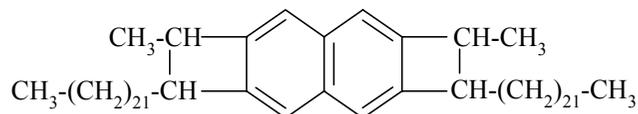
К беззольным диспергирующим присадкам относится сукцинимиды и высокомолекулярные основания Манниха.

Сукцинимидные 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.

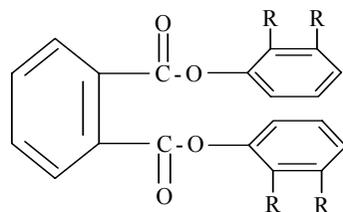


27.5. Присадки, понижающие температуру застывания масел

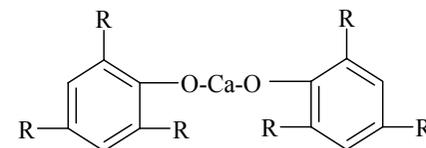
При низких температурах нефтяные масла застывают и теряют подвижность. Это затрудняет транспортировку масел в зимних условиях, ухудшает их прокачиваемость по маслопроводящей системе, а также является причиной износа трущихся частей в двигателях при запуске их на холоду. Причина застывания масел — образование 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:



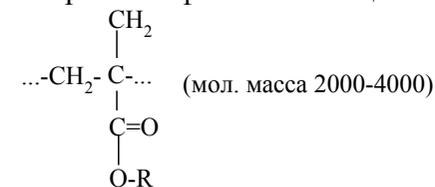
Парафлору, депрессатор АзНИИ (Алкилнафталины)



Сантопур



Триалкилфенолят кальция



Полиметакрилаты

Добавка указанных присадок к топливам и маслам позволяет снижать их температуры застывания на 20-30 °С.

27.6. 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 коли-

честве до 0,3 % в зависимости от температуры топлива.

27.7. Антистатические присадки

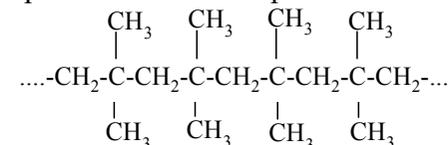
Вследствие весьма низкой электропроводности нефтяных топлив накопление в них зарядов статического электричества очень опасно. По этой причине неоднократно происходили взрывы и пожары. Заряды значительной силы возникают при перекачках, использовании бензинов для отмывки тканей и тому подобных операциях. 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 C₁₈.

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.

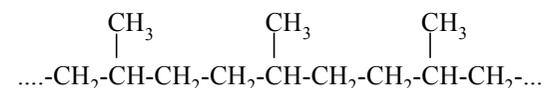
27.8. Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел

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.

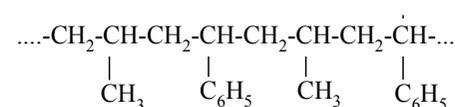
В качестве вязкостных присадок используются разнообразные полимеры, обладающие весьма большой вязкостью. Наибольшее распространение получили полиизобутилены (опанол, эксанол — в США, суперол — в России). Полиизобутилены, применяемые в качестве присадки, имеют молекулярную массу от 15 000 до 25 000. Молекулы 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 Al(C₂H₅)₃ с TiCl₄) 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:



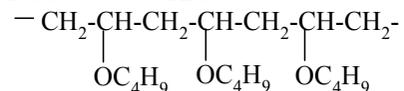
Разработан синтез полибутиленов из бутан-бутиленовой фракции с молекулярной массой 3000-4000.

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.

27.9. 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 обеспечить снижение коэффициента трения.

При граничном трении в результате адсорбции по-

верхностно-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.

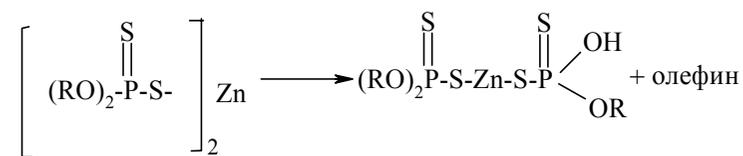
Противоизносные присадки предотвращают интенсивный износ трущихся поверхностей при нормальных режимах трения без заедания. В условиях умеренных нагрузок и температур противоизносными присадками могут служить многие ПАВ. Однако при трении соприкасающиеся поверхности значительно нагреваются и адсорбционная 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 метал-

щего агента, образующего с поверхностью металла смешанные фосфаты. Противоизносные свойства трикрезилфосфата объясняются наличием в его составе примесей (до 25 %), в частности арилфосфоновых кислот, количество которых резко возрастает с повышением температуры.

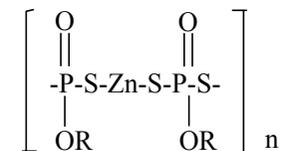
Модель противоизносного действия сернистых соединений, в частности дисульфидов, предполагает адсорбцию поверхности металла и последующую диссоциацию молекул по связям S-S с образованием достаточно прочных соединений с металлом. Эффективность противозадирного действия характеризуется образованием сульфидов и дисульфидов металлов. Органические сульфиды имеют худшие противозадирные свойства по сравнению с соответствующими дисульфидами. Сульфиды, как и другие соединения с прочно связанными атомами серы, образуют с металлами комплексы донорно-акцепторного типа за счёт участия неподелённой Zr^2 -пары электронов атома серы. Образование таких комплексов облегчает воздействие кислорода по месту присоединения углеводородных радикалов к сере. Для сульфидов предполагается также поэтапное взаимодействие серы с железом с образованием сульфидов железа.

В присутствии кислорода реакционная способность сернистых соединений по отношению к металлу снижается; при этом наблюдается повышение противоизносных свойств соединений преимущественно при умеренных режимах трения. Полагают, что в интервале 25-700 °С в системе железо-сера-воздух основными являются реакции в твёрдой среде и между твёрдой фазой и окружающей средой. Считается, что высокие смазывающие свойства сернистых соединений в этом случае можно объяснить образованием на поверхностях трения структур типа $FeOON$.

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-n-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 (MCM).

27.10. Антипенные присадки

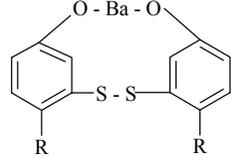
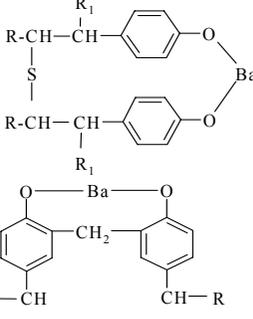
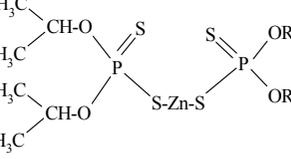
Стабильные масляные пены могут образоваться как в авиационных двигателях при работе на больших высотах, так и в автомобильных двигателях при очень больших скоростях. Сильное вспенивание масла по ряду технических причин недопустимо. Для борьбы с этим нежелательным явлением применяются антипенные присадки, 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.).

27.11. Многофункциональные присадки

Из вышеизложенного следует, что для придания нефтяным маслам высоких эксплуатационных свойств к ним надо добавлять значительное количество разнообразных присадок. Это неудобно, дорого, а, кроме того, в ряде случаев действие одних присадок парализуется присутствием других. Поэтому наибольший интерес представляют комплексные или многофункциональные присадки, способные одновременно улучшать различные свойства масел.

Многофункциональные присадки могут представлять собой либо смеси присадок различного действия, либо специфические сложные органические соединения. В этом последнем случае наиболее эффективными оказались типичные поверхностно-активные вещества, как правило, содержащие металл, серу, фосфор и другие полярные функциональные группы.

Таблица 27.1

Наиболее типичные многофункциональные присадки		
Сульфонатная АзНИИ-5	Бариевая соль сульфокислот сульфированного петролатума $R-SO_2-O-Ba-O-SO_2-R$	Моющая, антикоррозионная и депрессатор
Алкилфенольная ЦИАТИМ-339		Моющая, антикоррозионная и депрессатор
Алкилфенольная АзНИИ-7	Бариевая соль сульфидалкилфенола	Моющая, антикоррозионная, противоизносная
Алкилфенольная (конденсированная с формальдегидом) бессернистая БФК-1		Моющая, антикоррозионная, антиокислительная
Диалкилдитиофосфатная ЛАНИ-317		Противозадирная, антиокислительная, антикоррозионная
Смешанная АзНИИ-8	Смесь присадок АзНИИ-5 и АзНИИ-7	Моющая, антикоррозионная, депрессатор и противоизносная
Смешанная АзНИИ-8у	Смесь присадок АзНИИ-7 с сульфатной СБ-3	Моющая, антикоррозионная, противоизносная

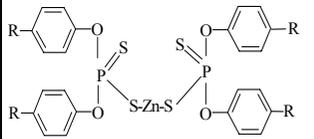
<p>Смешанная ВНИИ-НП-360</p>	<p>Смесь алкилфенолята бария (ВНИИ-НП-350) и цинковой соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты (ВНИИ-НП-354)</p> 	<p>Моющая, антикоррозионная, антиокислительная, противоизносная</p>
----------------------------------	---	---

Таблица 25.4

Характеристики промышленных масел

Показатели	И-Л-С-5	И-Л-С-10	И-Л-С-22	ИГП-18	ИГП-30	ИГП-38	ИГП-49	ИГП-72	ИГП-91	ИГП-114	ИТП-152	ИГП-182
	Обозначение по ГОСТ 17479.4-87											
	И-Л-С-5	И-Л-С-10	И-Л-С-22	И-Г-С-32	И-Г-С-46	И-Г-С-68	И-Т-С-100	И-Т-С-150	И-Т-С-220	И-Т-С-320		
Плотность, кг/м ³ , не более	850 (880)	880	890	880 (885)	885	890	895	900	900	900	905	910
Вязкость кинематическая при 40 ⁰ С, мм ² /с	4,1-5,1	9,0-11,0	19,8-4,0	24-30	39-50	55-65	76-85	110-125	148-165	186-205	265-280	320-348
Индекс вязкости, не менее	-	-	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Температура, ⁰ С, вспышки в открытом тигле, не ниже	110	143	170	180	200	210	215	220	225	230	230	240
застывания, не выше	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15
Массовая доля, %: цинка, не менее	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
серы, не более	0,9	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,4	1,5
Цвет, ед. ЦНТ, не более	1,5	2,0	2,0	3,0	3,5	4,0	5,0	5,5	6,5	7,0	8,0	8,0
Склонность к пенообразованию: стабильность пены, см ³ , не более: при 24 ⁰ С	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5
при 94 ⁰ С	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5
при 24 ⁰ С после испытания при 94 ⁰ С	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	50/5	100/5	100/5

Таблица. 11.2

Среднее содержание элементов в золе нефтей (в %).

Район исследования	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	Ti	Ba	Mn	Sr	V	Cr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Центральная часть Волго-Урала (палеозой)	2,2	5,8	3,5	9,7	0,9	0,04	0,003	0,019	0,019	0,10	16,2	0,034
Саратовско- Волгоградское Поволжье	-	0,97	0,56	1,05	0,92	2,44	0,026	0,066	0,025	0,17	2,75	0,018
Западная Сибирь (мезозой)	-	-	-	-	-	-	0,05	0,35	0,23	0,30	0,47	0,03
Бухаро-Хивинская область (мезозой)	0,91	0,25	1,70	3,0	0,38	> 1,0	0,032	0,20	0,022	0,032	0,95	0,002
Грозненская область (кайнозой)	-	-	> 3,0	> 3,0	0,86	- 3,0	0,028	0,047	0,07	0,07	0,50	0,033
Дагестан (кайнозой)	-	2,80	2,66	2,60	3,20	1,60	0,11	0,07	0,13	0,05	0,60	0,007
Азербайджан-Абшерон (кайнозой)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,015	-	0,086	-
Ферганская впадина (кайнозой)	-	-	3,0	>3,0	2,0	~3,0	0,013	0,06	0,11	0,22	1,63	0,024

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Район исследования	Ni	Zn	Cu	Ga	Co	Pb	Sn	As	Br	Mo	I	Ag
Центральная часть Волго-Урала (палеозой)	6,4	0,13	0,151	-	-	0,68	0,42	-	1,98	-	3,27	-
Саратовско- Волгоградское Поволжье (палеозой)	0,53	-	0,031	-	0,057	0,059	-	-	-	0,010	-	-
Западная Сибирь (мезозой)	0,42	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бухаро-Хивинская область (мезозой)	1,17	>1,0	0,078	-	0,033	0,15	0,005	0,057	-	0,015	-	0,0026
Грозненская область (кайнозой)	0,75	-	0,46	-	0,010	-	-	-	-	-	-	-
Дагестан (кайнозой)	1,36	-	1,01	-	0,010	0,04	0,00015	-	-	0,0003	-	0,003
Азербайджан-Абшерон (кайнозой)	0,16	-	0,062	-	0,021	-	-	-	-	-	-	-
Ферганская впадина (кайнозой)	4,53	1,10	0,12	-	0,021	1,55	0,14	-	-	0,0025	-	-

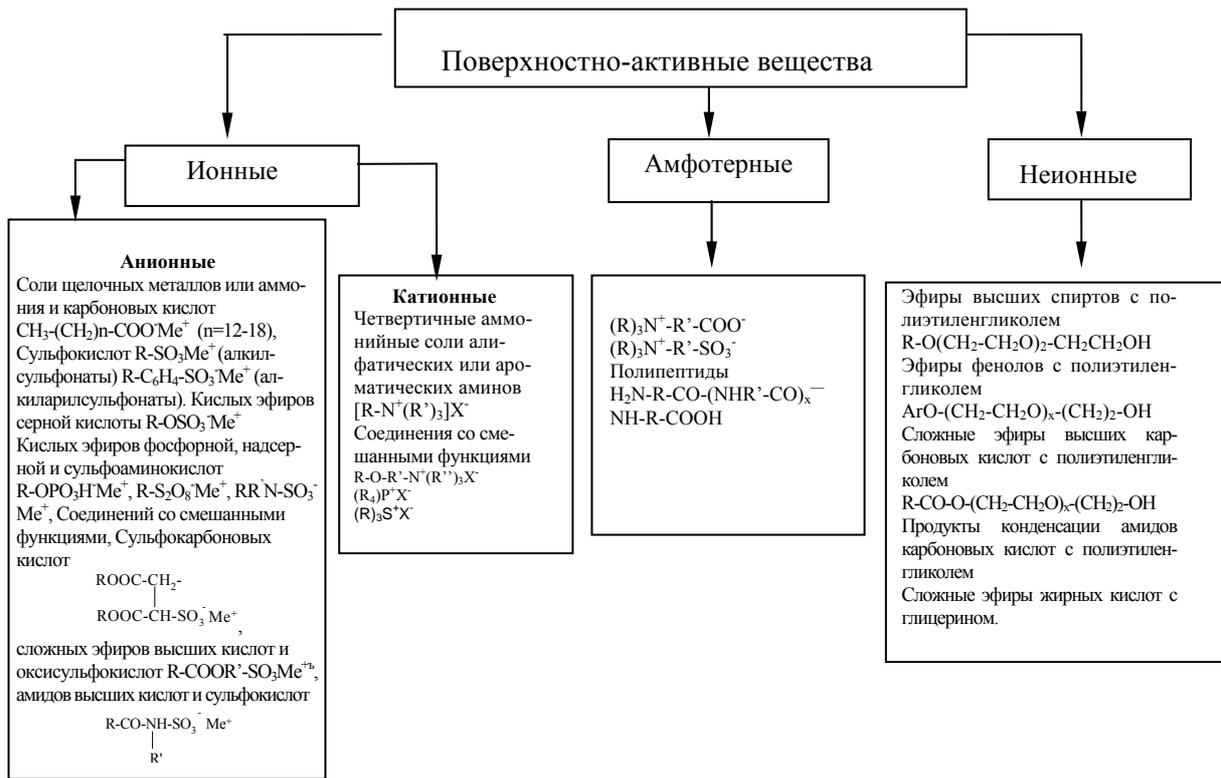


Схема. 12.1. Классификация поверхностно-активных веществ.

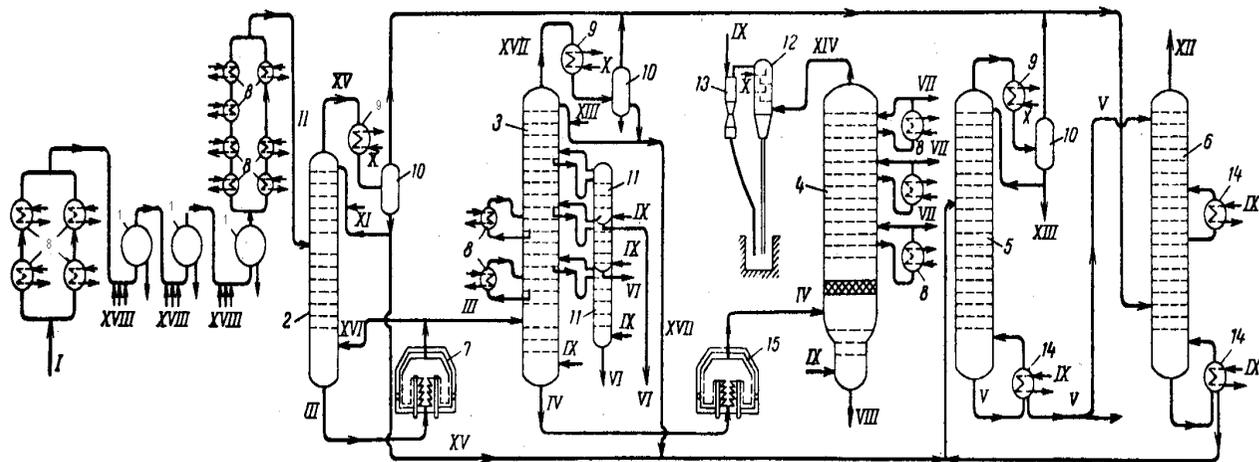


Рис. 13.1. Схема комбинированной установки ЭЛОУ-АВТ:

1—электродегидратор; 2—отбензинивающая колонна; 3—основная атмосферная колонна; 4—вакуумная колонна; 5—стабилизационная колонна; 6—адсорбер; 7—атмосферная печь; 8—теплообменники; 9—конденсаторы-холодильники; 10—газосепараторы; 11—отпарные колонны; 12—барометрический конденсатор; 13—инжектор; 14—паровые подогреватели; 15—вакуумная печь.

Линии: I—сырая нефть; II—обезвоженная и обессоленная нефть; III—отбензиненная нефть; IV—мазут; V—стабильный бензин; VI—боковые продукты атмосферной колонны; VII—боковые продукты вакуумной колонны; VIII—гудрон; IX—водяной пар; X—оборотная вода; XI—вода; XII—сухой газ; XIII—сжиженный газ; XIV—несконденсировавшиеся пары и газы; XV—лёгкий бензин; XVI—горячая струя; XVII—тяжёлый бензин; XVIII—вода, деэмульгатор и щёлочь.

Таблица 25.7

Характеристики турбинных масел

Показатели	Тп-22С	Тп-22Б	Тп-30	Тп-4в	Т ₂₂	Т ₃₀	Т ₄₈	Т ₅₇
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре:								
50 °С	20-23	-	-	-	20-23	28-32	44-48	55-59
40 °С	28,8-35,2	28,8-35,2	41,4-50,6	61,2-74,8	-	-	-	-
Индекс вязкости, не менее	90	95	95	90	70	65	60	70
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,07	0,07	0,5	0,5	0,02	0,02	0,02	0,05
Температура, °С: вспышки в открытом тигле, не ниже	186	185	190	220	180	180	195	195
застывания, не выше	-15	-15	-10	-10	-15	-10	-10	-
Массовая доля: водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие	-	Отсутствие					
механических примесей	Отсутствие							
фенола	Отсутствие							
серы, %, не более	0,5	0,4	0,8	1,1				

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Стабильность против окисления, не более:								
осадок, % (масс. доля)	0,005	0,01	0,01	0,008	0,100	0,100	0,100	-
летучие низкомолекулярные кислоты, мг КОН/г	0,02	0,15	-	-	-	-	-	-
кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,15	0,5	0,7	0,35	0,35	0,35	-
Стабильность против окисления в универсальном приборе, не более:								
осадок, %	-	-	0,03	0,10	-	-	-	-
кислотное число, мг КОН/г	-		0,4	1,5	-	-	-	-
Зольность базового масла, %, не более	-	-	0,005	0,005	0,005	0,005	0,010	0,030
Число деэмульсации, не более	180	180	210	180	300	300	300	300
Коррозия на стальном стержне	Отсутствие				-	-	-	-
Коррозия на медной пластинке, группа	-	-	1	1	Отсутствие			
Цвет, ед. ЦНТ, не более	2,5	2,0	3,5	5,5	2,0	2,5	3,0	4,5
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	900	-	895	895	900	900	905	900

Таблица 25.8

Характеристики трансформаторных масел

Показатели	ТКл	Масло селективной очистки	T-1500Y	ГК	ВГ	АГК	МВТ
1	2	3	4	5	6	7	8
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре:							
50 °С	9	9	-	9	9	5	-
40 °С	-	-	11	-	-	-	3,5
20 °С	-	28	-	-	-	-	-
-30 °С	1500	1300	1300	1200	1200	-	-
-40 °С	-	-	-	-	-	800	150
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Температура, °С: вспышки в закрытом тигле, не ниже	135	150	135	135	135	125	95
застывания, не выше	-45	-45	-45	-45	-45	-60	-65
Содержание: водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие		-	-	-	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8
механических примесей	Отсутствие		-	Отсутствие		-	Отсутствие
фенола	-	Отсутствие	-	-	-	-	-
серы, % (масс. доли)		0,6	0,3	-	-	-	-
сульфирующихся веществ, % (об.), не более	-	-	-	-	-	-	10
Стабильность, показатели после окисления, не более:	0,01	Отсутствие		0,015		-	-
Осадок, % (масс. доли)	-	-	-	-	0,015	Отсутствие	
низкомолекулярные кислоты, мг КОН/г	0,005	0,005	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04
кислотное число, мг КОН/г	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Стабильность по методу МЭК, индукционный период, ч, не менее	-	-	-	150	120	150	150
Прозрачность	-	Прозрачно при 5 °С при 20 °С		-	-	-	-
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %, не более	2,2	1,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

1	2	3	4	5	6	7	8
Цвет, ед. ЦНТ, не более	1	1	1,5	1	1	1	-
Коррозия на медной пластинке	Выдерживает	-	-	-	Выдерживает		-
Показатель преломления, не более	1,505	-	-	-	-		-
плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	895	-	885	895	895	895	-

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. Учебник для вузов. Москва: Химия, 1985, 607 с.
2. Ал. А. Петров. Углеводороды нефти. Москва: Наука, 1984, 263 с.
3. Алиев И.Г. Каспийская нефть Азербайджана. Москва: Известия. 2003, 710 с.
4. Америк Ю.Б., Америк Б.К. Глубокая переработка нефти. Москва: Знание, 1990, с. 334.
5. Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Аликулиев Р.М. Полимерные присадки и масла. Баку: Элм, 2000, 174 с.
6. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Верёвкин А.П., Докучаев Е.С., Малышев Ю.М. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа. Москва: Химия, 2005, 738 с.
7. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. Ленинград: Химия, 1984, 360 с.
8. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Ленинград: Химия. 1975, 367 с.
9. Богомоллов А.И., Гайле А.А., Громова В.В., Дробкин Л.Ч., Неручев С.Г., Проскураков В.А., Розенталь Д.А., Рудин М.Г., Сыроежко А.М. Химия нефти и газа. Учебник для вузов. Москва: Химия, 1995, 448 с.
10. Гаджиев М.М., Байрамов М.Р. Технология органических веществ. Баку, 2006, 299с.
11. Гуревич И.Л. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. Москва: Химия, , 1972, 459 с.
12. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины, свойства и применение. Москва, «Нефть и газ», 1996, 444 с.
13. Дональд Л. Бардик, Уильям Л. Леффер. Нефтехимия. Москва. 2007, 482 с.
14. Камьянов В.Ф., Аксёнов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983, 275 с.
15. Крючков А.П. Общая технология синтетических каучуков. Москва-Ленинград: Химия, 1965, 470 с.
16. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Ленинград: Химия, 1985, 311 с.
17. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Учебник для вузов. Москва: Химия, 1988, 592 с.
18. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Москва: Химия, 1976, 312 с.
19. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел. Ленинград: Химия, 1989, 240 с.
20. Məhərrəmov A.M., Bayramov M.R. Neft kimyası və neft-kimyəvi sintez. Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı Dövlət Universiteti, 2006, 604 s.
21. Намёткин С.С. Химия нефти. Изд. АН СССР, 1955, 799 с.
22. Под редакцией А.А. Браткова. Теоретические основы химмотологии. Москва: Химия, 1985, 315 с.
23. Райд К. Курс физической органической химии. Москва: Мир, 1972, 552 с.
24. Роговин З.А. Основы химии и технологии производства синтетических волокон. Москва: Химия, 1965, 291 с.
25. Рустамов М.И. Каталитические процессы получения высококачественных моторных топлив. Баку: Елм, т.1, 475 с.
26. Рустамов М.И. Научные основы процесса каталитического крекинга в реакторах с восходящим потоком мелкодисперсного катализатора. Баку: Елм, 2006, т.2, 516с.
27. Рустамов М.И., Аббасов В.М., Мамедов Т.А., Пириев Н.Н. Экологические проблемы Земли и альтернативные источники энергии. Баку, 2008, 717с.
28. Рустамов М.И., Гайсин А.С., Мамедов Д.Н. Современный справочник по нефтяным топливам и технологии их производства. Баку, 2005, 640 с.
29. Rüstəmov M.İ., Abbasov V.M., Məhərrəmov A.M., Səlimova N.Ə, Seidov N.C., Abbasov M.M. Əsas üzvi və neft-kimya sintezi. Dərslik, Bakı, 2003, 256 s.

30. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Москва: Химия, 1968, 375 с.
31. Справочник под ред. В.М. Школьников. Топлива, смазочные материалы и технические жидкости. Москва, 1999, 596 с.
32. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. Москва: Мир, перевод с англ. 1977, 700 с.
33. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Москва: Химия, 1978, 360 с.
34. Чёрный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. Москва: Химия, 1983, 334 с.
35. Чертков Я.Б. Современные и перспективные углеводородные реактивные и дизельные топлива. Москва: Химия, 1968, 356 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. Мировые источники энергии	3
--	---

ЧАСТЬ I НЕФТЕХИМИЯ

Глава 1. Общие сведения о развитии нефтехимической промышленности	9
1.1. Исторические сведения о нефтедобыче.....	9
1.2. Значение нефти	13
1.3. Ресурсы и добыча нефти	15
1.4. Методы добычи нефти	22
1.5. Подготовка нефти к переработке	24
Глава 2. Состав и классификация нефтей	26
2.1. Фракционный и химический состав нефти	26
2.2. Классификация нефтей.....	28
Глава 3. Происхождение нефти	31
3.1. Гипотезы неорганического происхождения нефти... 32	32
3.2. Органическая теория происхождения нефти	34
3.3. Образование и развитие нефтяных месторождений... 36	36
3.4. Образование углеводородов нефти.....	42
Глава 4. Физические свойства нефти	54
4.1. Плотность	54
4.2. Вязкость	56
4.3. Молекулярная масса	60
4.4. Температура застывания	61
4.5. Температура вспышки, воспламенения, самовоспламенения.....	62
4.6. Оптические свойства нефти.....	64
4.7. Электрические свойства нефти	67
4.8. Тепловые свойства нефти, теплота сгорания.....	67

Глава 5. Методы разделения компонентов нефти	69
5.1. Простая перегонка	69
5.2. Ректификация	70
5.3. Молекулярная перегонка	76
5.4. Азеотропная и экстрактивная ректификация	76
5.5. Адсорбция.....	83
5.6. Кристаллизация.....	88
5.7. Диффузионные методы разделения углеводородов....	94
Глава 6. Исследование состава нефти и нефтепродуктов	98
6.1. Определение элементного состава.....	99
6.2. Определение группового состава нефтепродуктов....	101
6.3. Хроматографические методы анализа нефтей и нефтепродуктов.....	111
6.4. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектро- метрия.....	130
6.5. Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия...	135
6.6. Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс	140
6.7. Химические методы анализа нефтепродуктов....	143
Глава 7. Алкановые углеводороды нефти	151
7.1. Содержание алканов в нефтях	151
7.2. Физические свойства алканов.....	151
7.3. Газообразные алканы	159
7.4. Жидкие алканы.....	168
7.5. Твёрдые алканы	177
7.6. Применение алканов в нефтехимическом синтезе...	180
7.6.1. Галогенирование алканов	181
7.6.2. Окисление алканов	189
7.6.3. Сульфирование и сульфохлорирование алканов	201
7.6.4. Нитрование алканов	202
7.6.5. Термические превращения алканов	204
7.6.6. Пиролиз алканов	208
7.6.7. Дегидроциклизация алканов.....	210
7.6.8. Изомеризация алканов.....	212

7.6.9. Синтез белков на основе алканов нефти	213
--	-----

Глава 8. Циклоалкановые углеводороды нефти (нафтены)..

8.1. Содержание циклоалканов в нефтях.....	218
8.2. Физические свойства циклоалканов	232
8.3. Применение в нефтехимическом синтезе	244
8.3.1. Окисление циклоалканов	244
8.3.2. Алкилирование циклоалканов	249
8.3.3. Изомеризация циклоалканов	250
8.3.4. Термокаталитические превращения циклоалканов. ..	252
8.3.5. Методы получения циклоалканов	257

Глава 9. Ароматические углеводороды нефти

9.1. Содержание аренов в нефтях	259
9.2. Физические свойства аренов	263
9.3. Источники получения аренов.....	265
9.4. Применение аренов в нефтехимическом синтезе ...	269
9.4.1. Синтезы на основе бензола	272
9.4.2. Синтезы на основе толуола.....	283
9.4.3. Синтезы на основе ксилолов	287
9.4.4. Окисление три- и тетраметилбензолов	292
9.4.5. Применение нафталина и полициклических углеводородов	292

Глава 10. Непредельные углеводороды, образующиеся при переработке нефти

10.1. Методы получения непредельных углеводородов из нефти.....	296
10.2. Физические свойства алкенов.....	298
10.3. Применение алкенов в нефтехимическом синтезе	300
10.3.1. Синтезы на основе этилена	300
10.3.2. Синтезы на основе пропилена	312
10.3.3. Синтезы на основе бутиленов.....	322
10.3.4. Синтезы на основе бутадиена.....	329
10.3.5. Синтезы на основе изопрена.....	331
10.3.6. Синтезы на основе ацетилена	334

Глава 11. Гетероатомные соединения и минеральные компоненты нефти	340
11.1. Сернистые соединения нефти.....	340
11.2. Кислородные соединения нефти.....	353
11.3. Азотистые соединения нефти.....	361
11.4. Смолисто-асфальтеновые соединения нефти.....	366
11.5. Микроэлементы нефти.....	378
Глава 12. Поверхностно-активные вещества на основе углеводородов нефти	385
12.1. Механизм действия поверхностно-активных веществ.....	385
12.2. Анионные поверхностно-активные вещества.....	391
12.2.1. Алкилбензолсульфонаты.....	391
12.2.2. Алкилсульфаты.....	396
12.2.3. Алкилсульфонаты.....	401
12.3. Катионные поверхностно-активные вещества.....	403
12.4. Неионные поверхностно-активные вещества.....	405
12.5. Бытовые моющие средства на основе синтетических ПАВ.....	411

ЧАСТЬ II. НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА

Глава 13. Первичная переработка нефти	419
13.1. ЭЛОУ-АВТ.....	419
Глава 14. Вторичные процессы переработки нефти	423
14.1. Типы и назначение термических процессов.....	423
14.2. Термодинамическая возможность протекания термических реакций углеводородов.....	427
14.3. Термолиз алканов и алкенов.....	432
14.4. Термолиз диеновых и ацетиленовых углеводородов.....	441
14.5. Термолиз нафтенов.....	445

14.6. Термолиз ароматических углеводородов.....	446
--	-----

Глава 15. Пиролиз углеводородного сырья	448
15.1. Факторы пиролиза.....	448
15.2. Продукты пиролиза.....	449
15.3. Схема промышленной установки пиролиза с порошкообразным кварцевым теплоносителем.....	451

Глава 16. Каталитические процессы нефтепереработки	454
16.1. Каталитический крекинг.....	454
16.2. Катализаторы крекинга.....	454
16.3. Превращения углеводородов в процессе каталитического крекинга.....	466
16.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга.....	475

Глава 17. Каталитический риформинг	479
17.1. Назначение процесса каталитического риформинга.....	479
17.2. Химизм и термодинамика процесса.....	480
17.3. Катализаторы риформинга.....	481
17.4. Установка каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора.....	487

Глава 18. Гидрокрекинг нефтяного сырья	490
18.1. Типы промышленных процессов гидрокрекинга.....	490
18.2. Катализаторы гидрокрекинга.....	491
18.3. Превращения углеводородов в процессах гидрокрекинга.....	495
18.4. Технологическая схема установки гидрокрекинга вакуумного газойля.....	498

Глава 19. Гидроочистка	501
19.1. Превращения гетероатомных соединений в процессе гидроочистки.....	501
19.2. Катализаторы гидроочистки.....	502

19.3.	Технологическая схема установки гидрообессеривания нефтяных остатков	505
Глава 20. Глубокая переработка нефти		507
Глава 21. Моторные топлива		511
21.1.	Автомобильные и авиационные топлива	511
21.1.1.	Принцип работы поршневых двигателей с принудительным зажиганием	511
21.1.2.	Детонационная стойкость	514
21.1.3.	Испаряемость бензинов	529
21.1.4.	Давление насыщенных паров	530
21.1.5.	Химическая стабильность бензинов	531
21.1.6.	Коррозионная активность бензинов	535
21.1.7.	Характеристики автомобильных и авиационных бензинов	536
21.1.8.	Альтернативные моторные топлива	542
Глава 22. Дизельные топлива		545
Глава 23. Реактивные топлива		557
Глава 24. Газотурбинные и котельные топлива		571
Глава 25. Нефтяные масла		576
25.1.	Назначение нефтяных масел	576
25.2.	Эксплуатационные свойства смазочных масел ..	595
25.2.1.	Вязкостные свойства масел	595
25.2.2.	Устойчивость масел против окисления	598
25.2.3.	Смазывающая способность масел	603
25.2.4.	Низкотемпературные свойства масел	604
Глава 26. Синтетические смазочные масла		606
Глава 27. Присадки к топливам и маслам		618
27.1.	Антидетонаторы	618

27.2.	Антиокислители	619
27.2.1.	Механизм действия антиоксидантов	619
27.2.2.	Антиоксиданты фенольного типа	621
27.2.3.	Азотосодержащие антиоксиданты	623
27.2.4.	Антиоксиданты, содержащие серу, фосфор, азот ...	627
27.2.5.	Деактиваторы металлов	628
27.3.	Антикоррозионные присадки	629
27.4.	Моющие и диспергирующие присадки	632
27.5.	Присадки, понижающие температуру застывания масел	636
27.6.	Антиобледенительные присадки	637
27.7.	Антистатические присадки	638
27.8.	Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел ..	638
27.9.	Антиизносные и антизадирные присадки	640
27.10.	Антипенные присадки	646
27.11.	Многофункциональные присадки	646

Библиографический список	649
---------------------------------------	------------

Оглавление	651
-------------------------	------------

МЯЩЯРРАМОВ А.М., ЯЩМЯДОВА Р.А., ЯЩМЯДОВА Н.Ф.

НЕФТКИМЙА ВЯ НЕФТЕМАЛЫ

**АЛИ МЯКТЯБЛЯР ЦЧЦН
ДЯРСЛИК**

Подписано в печать: 18.04.2009.
Формат бумаги 60x90 1/16.
Заказ №35, Объем 41,25 п.л., Тираж 350.

Издательство «Баки Университети»
370602. Баку, ул. З.Халилова 23.