

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ Прикарпатський національний університет ім. В.Стефаника

Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Курта Сергій Андрійович

ТЕРМОКАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

КУРС ЛЕКЦІЙ

Івано-Франківськ

2020

ЗМІСТ

| | |
|---|-----|
| ВСТУП | 5 |
| РОЗДІЛ 1. ЕТАПИ РОЗВИТКУ НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ..8 | |
| 1.1. Значення нафти та продуктів її переробки | 8 |
| 1.2. Гіпотези мінерального походження нафти і газу | 16 |
| 1.3. Добування нафти та газу | 17 |
| 1.3.1. Основні нафтогазоносні райони | 17 |
| 1.3.2. Методи видобутку нафти та газу..... | 19 |
| 1.4. Підготовка і первинна переробка нафти | 25 |
| 1.4.1. Підготовка і транспортування нафти..... | 25 |
| 1.5. Загальна хімічна характеристика нафти і газу | 29 |
| 1.5.1. Основні дані про хімічну природу нафти..... | 29 |
| 1.5.2. Смолисто-асфальтенові речовини | 36 |
| 1.5.3. Фізико-хімічні властивості нафти | 40 |
| 1.6. Вплив хімічного складу на технічну характеристику масел | 49 |
| 1.6.1. Хімічний склад масляних фракцій | 49 |
| РОЗДІЛ 2. ТЕРМІЧНІ І КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ .61 | |
| 2.1. Хімія термічної переробки нафти..... | 61 |
| 2.1.1 Теоретичні основи термічних процесів | 63 |
| 2.1.2 Термічний крекінг | 68 |
| 2.1.3 Піроліз | 74 |
| 2.1.4 Коксоутворення..... | 77 |
| 2.1.5 Продукти крекінгу і піролізу | 78 |
| 2.2.Хімія каталітичної переробки нафти | 80 |
| 2.2.1 Каталітичний крекінг | 80 |
| 2.2.2 Продукти каталітичного крекінгу | 85 |
| 2.2.3 Деструктивна каталітична гідрогенізація палива | 86 |
| 2.2.4 Риформінг, каталітична ароматизація..... | 89 |
| РОЗДІЛ 3. ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ НАФТОПРОДУКТІВ.....95 | |
| 3.1. Очистка масляних фракцій нафти..... | 95 |
| 3.1.1. Сірчаноокисла очистка..... | 95 |
| 3.1.2. Очистка масел відбілюючими глинами | 97 |
| 3.1.3. Застосування селективних розчинників | 98 |
| 3.1.4. Основи деасфальтизації і депарафінізації масел..... | 102 |
| 3.1.5. Депарафінізація нафти карбамідом..... | 106 |
| 3.1.6. Очистка світлих нафтопродуктів NaOH і H ₂ SO ₄ | 111 |
| 3.1.7. Очистка фракцій крекінг-бензину глинами..... | 113 |
| 3.1.8. Очистка бензинів хлоридами металів | 114 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.9. Очистка моторного палива від сірчистих сполук..... | 115 |
| 3.2. Хімія синтетичного палива | 117 |
| 3.2.1 Алкілування ізобутану олефінами | 117 |
| 3.2.2 Ізомеризація парафінових вуглеводнів..... | 119 |
| 3.2.3. Полімеризація алкенів | 120 |
| 3.2.4. Основні продукти нафтохімічного виробництва..... | 121 |
| РОЗДІЛ 4. ХАРАКТЕРИСТИКА МОТОРНИХ ВИДІВ ПАЛИВА | 127 |
| 4.1. Характеристика бензинових видів палива..... | 127 |
| 4.1.1. Автомобільні і авіаційні бензини..... | 127 |
| 4.1.2. Паливо для реактивних двигунів..... | 132 |
| 4.1.3. Паливо для дизельних двигунів..... | 133 |
| 4.1.4. Паливо для газотурбінних двигунів..... | 136 |
| 4.2. Спеціальні добавки до моторних палив..... | 137 |
| 4.2.1. Антидетонаційні добавки до бензинів..... | 138 |
| 4.2.2. Добавки, що підвищують повноту згорання палива..... | 139 |
| 4.2.3. Добавки, що підвищують цетанове число дизельного палива..... | 142 |
| 4.2.4. Добавки, що зберігають властивості палив при зберіганні..... | 145 |
| 4.2.5. Антикорозійні добавки та інгібітори корозії..... | 146 |
| 4.2.6. Антифризні добавки..... | 147 |
| 4.2.7. Антипригарні добавки..... | 149 |
| 4.2.8. Добавки, що змінюють електричні властивості палив..... | 150 |
| 4.3. Альтернативні моторні палива..... | 152 |
| 4.3.1. Оксиген генеруючі присадки до моторних палив..... | 156 |
| 4.3.2. Загальна характеристика альтернативних палив..... | 158 |
| 4.3.3. Депарафінізація мастил та палив..... | 159 |
| 4.3.4. Депарафінізації нафтопродуктів карбамідом та тіокарбамідом..... | 160 |
| 4.3.5. Композиційні палива на основі спиртово-естерних добавок..... | 162 |
| 4.3.6. Тригліцериди природніх олій - добавки до дизельних палив..... | 168 |
| 4.3.7. Технології синтезу біодизелю..... | 172 |
| РОЗДІЛ 5. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ..... | 178 |
| Предметний покажчик..... | 182 |
| Література..... | 183 |

ВСТУП

Хімія здавна приносить людству величезну користь в справі використання та перебоки її природних ресурсів, корисних копалин та інших різноманітних багатств Землі, а також синтезу нових речовин і продуктів, яких нема в природних сировинних матеріалах.

Одним з перших застосувань хімії людиною було відкриття та освоєння вогню та способу добування. Другим потужним стрибком технічного прогресу, а тим самим розвитку людського суспільства, стало освоєння видобутку металів і виготовлення з них знаряддя праці. Таким чином від давніх часів і до теперішнього часу горіння являється одним з основних джерел енергії, та головним способом для виготовлення засобів виробництва та продуктів і виробів.

Нафта і газ є і залишаються основними сировинними джерелами та визначальним економічним чинником, який диктує динаміку цін у світі на основні види інших видів пального та сировини. Дослідження поглиблення процесів переробки нафти в майбутньому дозволить покращити якість вторинної продукції—нафтопродуктів. Технічний прогрес невпинно йде вперед і таким чином допомагає у вирішенні проблем глибини переробки нафти. Техніка змінюється та не змінюються основні механізми реакцій, що відбуваються під час нафтопереробки. Актуальність вивчення реакцій та їх механізмів, що відбуваються в цій складній суміші органічних та неорганічних речовин залишається незмінною.

Поява нових джерел енергії змушує нас замислитися над більш повним використанням нафти як палива. Синтези на основі продуктів переробки нафти дедалі більше поширюються в сучасній промисловості, яка потребує великої кількості рnovих хімічних речовин. Спектр використання окремих хімічних сполук значно ширший, ніж використання такого продукту як моторні палива. Тому слід враховувати важливість нафти як основного джерела для синтезу всіх хімічних сполук.

В XXI ст. в результаті нової компютерної революції відкрилися можливості використання енергії атому і успіхів органічного синтезу, зокрема синтезу нових високомолекулярних сполук та біополімерів, людство змогло в своєму розвитку зробити гігантський стрибок вперед, прийшовши до атомної енергії та використання пластичних мас, яких не існує в природі.

Тепер досягнення хімічної науки важко переоцінити, це: пластичні маси, синтетичні волокна, мінеральні добрива, хімічні засоби захисту рослин, миючі засоби, синтетичні фарби, лікувальні засоби та ароматичні речовини. Синтетичні матеріали, які виробляються хімічною промисловістю часто по якості кращі і значно дешевші за природні.

Основним джерелом сировини для одержання синтетичних продуктів є нафта та природний газ. На зорі розвитку нафтової промисловості нафта і нафтовий газ застосовувались тільки в природному вигляді як паливо, а ще й тоді нафта використовувалася як ліки. Тепер сира нафта не знаходить майже ніякого застосування і справжню цінність вона набуває лише після переробки в моторні палива, мастила і продукти органічного синтезу. Тепер з нафти і газу одержують десятки тисяч різних речовин і їх кількість постійно зростає.

Хімічна переробка нафти та нафтових газів в останні роки склалась як самостійний науково-технічний напрям. Який називається нафтохімічним синтезом. Вирішення завдання синтезу високомолекулярних матеріалів немислимо без забезпечення мономерною сировиною. Природно, що величезні масштаби виробництва полімерних і синтетичних матеріалів можливо досягти, якщо сировина буде доступна і дешева. Такою сировиною є нафта, природний газ та вугілля і горючі сланці. Тому хімічні процеси по переробці вуглеводнів з цієї сировини, які приводять до одержання ненасичених вуглеводнів, хлорорганічних сполук, нітросполук, кисневмісних сполук та полімерів мають дуже важливе значення.

Проведені в останні десятиріччя багато численні роботи по дослідженню нафти та газу, вивчення хімічних перетворень нафтових вуглеводнів відкрили перед нафтохімією нові широкі горизонти. Тільки зараз можна оцінити геніальність прогнозу Д.І.Менделєєва : “ Нафта не паливо, палити можна і асигнаціями ”. Більш як 80 років тому назад великому вченому вже тоді була ясна ефективність повної комплексної хімічної переробки нафти.

Представлений підручник «Основи нафтохімії», допоможе студенту, викладачу чи просто особі, яка цікавиться процесами, що відбуваються при нафтопереробці, ознайомитися з тенденціями розвитку цієї галузі та освоїти основи таких процесів як видобуток нафти, її термічна та термokatалітична переробка, очистка фракцій нафти та синтези найважливіших складових бензинів. Зміст посібника побудований так, щоб засвоїти матеріал так би мовити від моменту видобутку нафти до виготовлення готового товарного продукту-палива та нафтопродуктів, які ми використовуємо у повсякденному житті, що забезпечується послідовністю викладення матеріалу по мірі його викладання.

Крім того підручник містить питання для самоконтролю, що допоможуть краще засвоїти матеріал та перевірити отримані знання при вирішенні наведених задач з нафтохімії. В книзі наявний алфавітний покажчик, список використаної літератури та зсилки на публікації автора в галузі хімії і технології переробки нафти в моторні палива та синтезу біоетанолу і біодизеля.

РОЗДІЛ 1. РОЗВИТОК НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

1.1. Значення нафти та продуктів її переробки

Нафта і продукти її природного виходу на земну поверхню - асфальти і бітуми - давно відомі людству. Їх використовували у Вавилоні і Візантії як запальну суміш. У давньому Єгипті, Римі і межиріччі Тигра і Євфрату їх застосовували як терпкі і гідроізоляційні матеріали при будівництві доріг, акведуків та інших споруд. З кінця XVIII століття продукт переробки нафти - гас, став використовуватися для освітлення жител і вулиць, а з XIX століття, з винаходом двигунів внутрішнього згорання нафтопродукти стали основним видом палива для різних транспортних засобів.

На відміну від інших видів копалин, нафта відносно легко добувається, транспортується (по трубопроводам) і досить просто переробляється в широку гамму продуктів різного призначення. Тому не дивно, що в більшості країн світу на нафту припадає більше половини паливно-енергетичного комплексу.

Економіка держав залежить від нафти більше, ніж від будь-якого іншого продукту. Тому нафта з початку її промислового видобутку і до теперішнього часу є предметом гострої конкурентної боротьби, причиною багатьох міжнародних конфліктів і воєн.

Велика частина нафти (80—90%) переробляється в різні види палива і змащувальних матеріалів; не менш важливе використання нафти як сировини для органічного синтезу. За останні 25—30 років спостерігається тенденція випереджаючих темпів споживання нафти на потреби органічного синтезу в порівнянні з темпами її переробки. На даний час близько 8 % нафти використовується для хімічних цілей, причому в основному це легка фракція нафти — бензин і газы нафтопереробки. Основну масу полімерних матеріалів, каучуку, синтетичних волокон, поверхнево-активних і миючих

засобів, добрив, лікарських препаратів і отрутохімікатів виробляють на основі нафтової сировини.[6]

Природний газ, як і нафта, в першу чергу є енергетичним паливом, і лише близько 10 % його йде на потреби хімічної промисловості. Це найбільш однорідна і чиста природна органічна сировина, яка повинна набути в майбутньому широкого використання в хімічній технології.

Підвищений інтерес до нафти як сировини органічного синтезу спричинив глибше вивчення її складу і властивостей, а також вдосконалення тих, що існують і створення нових прийомів переробки нафти. Цими проблемами займалися такі видатні росіяни і радянські учені, як Д. І. Менделєєв, Ф. Ф. Бельштейн, А. А. Курбатов, С. С. Марковников, М. І. Коновалов, І. М. Губкин, Л. Р. Гурвіц, Н. Д. Зелінський, С. С. Наметкин, Б. А. Казанський, А. Ф. Добрянський, Н. Б. Вассоєвіч, А. Д. Петров, Р. Д. Оболенцев.

У США систематичні дослідження складу нафти початі ще в 1928 р. за програмою 6-го проекту Американського нафтового інституту (Р. Вешборн, Ф. Россіні, Б. Мейр). Великий вклад в науку про нафту внесли такі зарубіжні учені, як Уотерман і Флюгтер із співробітниками, Ван Несс, Ван Вістей, Т. Ф. Ен, Р. Абрагам, Ф. Айзінгер, М. А. Бестужев і ін.

Сучасний період досліджень складу нафти характеризується широким використанням в цих цілях інструментальних методів фізико-хімічного аналізу. За останні 20—25 років стали відомими всі вуглеводні, що входять до складу бензинових фракцій нафти. Значно розширені відомості про хімічну будову вуглеводнів і гетероорганічних сполук в середніх і важких фракціях дистилатів. Є значні успіхи у вивченні будови речовин, що входять в залишкові фракції нафти, у тому числі смолисто - асфальтенових.

У багатьох країнах світу існують довготривалі науково - технічні програми по вивченню нафти і технології її переробки. Досягнення у вивченні хімічного складу і властивостей нафти, її видобутку і переробці

систематично (один раз в чотири роки) обговорюються на міжнародних нафтових конгресах, симпозіумах, міжнародних і регіональних наукових форумах.

Найбільш актуальною проблемою в області хімії нафти залишається подальше вивчення її хімічного складу, особливо важкої фракції, оскільки без цього неможливе подальше поглиблення.[17]

Початковий період. Згадки про виділення нафти і газу з гірських порід містяться в різних древніх рукописах. У працях Геродота, Плутарха, Плінія описуються нафтові джерела, що знаходилися на берегах Мертвого моря, в Сирії, Персії, Індії, на березі Каспійського моря і на Амудар'ї. Древні застосовували нафту в медицині, військовій справі, будівництві.

Установки примітивної перегонки нафти існували в середні століття в Закавказзі, Західній Україні, на річці Юхті. У 1821—1823 рр. на Північному Кавказі в районі р. Моздока братами Дубинініми була збудована перша промислова установка для перегонки нафти. У Англії перегонку нафти почали здійснювати в 1848 р. а в США перша перегінна установка була побудована в р. Ті-Тусвілле (штат Пенсільванія) в 1860 р.

Основним агрегатом на перших перегінних установках був куб періодичної дії, а єдиним цільовим продуктом— освітлювальний гас. Легку бензинову фракцію і важкий залишок — мазут — спалювали, оскільки вони не знаходили вживання.

На зміну кубам періодичної дії в середині 80-х років ХІХ століття прийшли кубові батареї безперервної дії, творцями яких були російські інженери Л.Ф.Інчик, В. Г. Шухов і Н.Н. Еллін. У 1876 р. була винайдена форсунка для спалювання рідкого палива, що дозволило почати вживання мазуту як палива для парових казанів. У тому ж році великий російський учений Д. І. Менделєєв обґрунтував можливість здобуття з мазуту змащувальних масел. Нафтові масла почали витісняти змащувальні масла рослинного і тваринного походження, а в Росії, США і деяких інших країнах

були споруджені заводи по виробництву масел з нафти.

У 1890 р. В.Г.Шухов і С.П.Гаврилов запатентували трубчасту нафтоперегінну установку безперервної дії, яка складалася з вогневого змієвикового нагрівача, випарника, колони ректифікації і теплообмінної апаратури. Після 1910 р. перегінні установки безперервної дії набули поширення у всьому світі.[12]

Етапи розвитку технології переробки нафти в першій половині ХХ століття. Початковий етап розвитку нафтопереробної промисловості характеризувався вживанням методів первинної перегонки нафти, при якій з нафти виділяли лише ті речовини, які в ній спочатку присутні. Надалі для збільшення виходу таких коштовних продуктів, як бензин, гас, дизельне паливо, а також для поліпшення їх якості почали широко використовувати вторинні процеси переробки нафти. Вторинні процеси характеризуються застосуванням різних термічних і хімічних методів дії на продукти, виділені з нафти при первинній перегонці.

Розробка теоретичних основ і промислове впровадження вторинних процесів переробки нафти почалося в першій половині ХХ століття. Були вивчені основні принципи виробництва бензину за допомогою термічного крекінгу важких нафтових фракцій, а в 1913 р. в США введена в експлуатацію перша установка термічного крекінгу газойлевих фракцій під тиском.

У 20—30 рр. ХХ століття у зв'язку із збільшенням міри стискування в автомобільних двигунах підвищилися вимоги до антидетонаційної стійкості бензинів. Для здобуття високооктанових бензинів були створені в цей період процеси каталітичного крекінгу середніх дистилатів, алкілування вуглеводнів ізобутаном, полімеризації алкенів $C_3—C_4$.

У дореволюційній Росії переробку нафти вели на дрібних підприємствах, число яких перевищувало 60. Більшість заводів належали іноземним капіталістам.

Після Великої Жовтневої соціалістичної революції нафтопереробна промисловість в нашій країні пережила друге народження. Рада Народних Комісарів 20 червня 1918 р. видала декрет про націоналізацію нафтової промисловості. Для управління галуззю був створений Головний нафтовий комітет при відділі палив ВСНХ — “Главнефть”. Великий вклад у розвиток нафтової промисловості внесли видатні партійні і господарські керівники С.М.Корів, Р.Д. Орджонікідзе, А. П. Серебровський.

На відновлення зруйнованих в період громадянської війни підприємств і подальший розвиток нафтопереробної промисловості Радянська держава виділяла значні кошти. Наприклад, в 1923—1924 рр. на цю галузь виділялося 37,2 % всіх витрат на капітальне будівництво. До 1925 р. відновлення нафтопереробної промисловості було в основному завершене, а з 1927 р. почалося будівництво нових підприємств.

У роки Великої Вітчизняної війни багато нафтопереробних заводів були евакуйовані в східні райони країни, працівники галузі героїчно працювали, забезпечуючи фронт і тил паливом і змащувальними матеріалами.

Нафтопереробна промисловість в другій половині ХХ століття. Характерною рисою другої половини ХХ століття є швидкий розвиток нафтопереробної промисловості.

Таблиця 1.1.

Динаміка об'ємів переробки нафти у ряді країн світу, млн. т:

| Країна | 1960 | 1970 | 1975 | 1987 |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| США | 399,2 | 535,6 | 613,1 | 758,6 |
| Японія | 27,5 | 167,5 | 219,8 | 226,5 |
| Франція | 33,3 | 100,4 | 110,0 | 96,2 |
| Італія | 30,7 | 116,4 | 95,2 | 127,1 |

Постійно збільшувалися об'єми переробки нафти і в СРСР. Нові підприємства по переробці нафти були побудовані в західних і північно-західних районах країни (Новополоцький і Мозирський в Білорусії, Мажейкський в Литві, Кременчуцький на Україні, Кирішський в Ленінградській області), в центральній і східній частині країни, Казахстані (Чимкент і Павлодарський) і Середній Азії (Красноводський, Чарджоуський). Довоєнний рівень переробки нафти був досягнутий вже в 1949 р. Великим досягненням вітчизняної нафтопереробки було створення і освоєння нової технології переробки сірчистих, високо смолистих і парафінових нафт Волго-Уральського нафтогазоносного району.

У сімдесятих роках був здійснений перехід до побудови укрупнених і комбінованих установок переробки нафти. Замість установок атмосферної перегонки нафти потужністю 1—2 млн. т були споруджені комбіновані установки знесолювання, первинної і вторинної перегонки потужністю 6—8 млн. т; на зміну установкам каталітичного риформінгу потужністю 300 тис. т прийшли установки, що переробляють 600—1000 тис. т в рік.

В умовах стабілізації видобутку нафти і зростання потреб, що продовжується, в рідкому паливі і маслах необхідно вирішувати задачі раціонального використання нафти. Необхідно скоротити до мінімуму використання продуктів переробки нафти як палива для енергетичних установок (теплових електростанцій, великих котельних); розробити ефективні конструкції двигунів, споживаючих значно менше палива і змащувальних матеріалів; створити ефективну систему збору, повернення і повторної переробки відпрацьованих нафтопродуктів; добиватися зниження втрат нафти і нафтопродуктів як у виробника (на нафтопромислах, НПЗ), так і у споживача; значно поглибити переробку нафти; за допомогою різних термічних і хімічних методів отримувати з нафти в 1,5—1,8 разу більше світлих нафтопродуктів, ніж в ній містилося спочатку.

Актуальним завданням стає використання для виробництва палив і

масел альтернативних видів сировини не нафтового походження. В даний час як паливо для автомобільних двигунів замість бензину все ширше застосовують стиснений природний газ і зріджені гази (пропан і бутан). Як компонент автомобільних бензинів застосовують кисневмісні сполуки і особливо метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ), що синтезується з метилового спирту і ізобутилену.

У Росії в 1985 р. видобуто нафти (з розрахунку на умовне паливо) 775 млн. т; у 1990 — 738; у 1991—659; у 1992 — 570; у 1993 — 350. Аналогічна закономірність відмічена і у видобутку вугілля в Росії.

В той же час видобуток газу (з розрахунку на умовне паливо) зріс з 536 млн. т в 1985 р. до 773 млн. т в 1992 р.

На початку 90-х років глибина переробки нафти в Росії не перевищувала 65 % проти 82—92 % у розвинених країнах.

У споживанні палив для потреб автомобільного транспорту прогноуються досить високі темпи зростання використання дизельного палива. Загальний вжиток бензину і дизельного палива в 1990—1992 рр. був в співвідношенні 1 : 1,6, в 2000 р. за прогнозом співвідношення повинне скласти 1 : 1,9, а до 2010 р.— зміниться до 1 : 2,6 - 1 : 2,4.

За останніх 15—20 років за кордоном, особливо в США, ФРН і Англії, ведуться науково-дослідницькі і проектно-конструкторські роботи по виробництву синтетичного рідкого палива (СЖП) і газу з твердих паливних копалин.

В області видобутку газів — замінників метану також є певні успіхи. З'явилися принципово нові прийоми: багатоступінчаста газифікація, гідро газифікація, газифікація в розплавленому залізі, парова газифікація з використанням теплоти атомних електростанцій. Цими методами вдається отримати гази з теплотою згорання 15— 17 МДж/м³.

Проте всі ці розробки знаходяться на дослідно-промисловій стадії, оскільки в даний час неконкурентоздатні по відношенню до

нафтопереробки.

Вельми ефективним вважається використання нафти і її фракцій як сировини для різних органічних синтезів. У розвинених країнах на потреби нафтохімії використовується 3-8% від загального об'єму нафти, що переробляється. Темпи розвитку нафтохімічної промисловості помітно перевершують розвиток інших галузей. У Радянському Союзі і США виробництво важливих нафтохімічних продуктів за 1960—1990 рр. збільшилося у декілька разів.

У виробництві нижчих алкенів (етилену і пропілену) намічається здійснення переходу на нові види сировини, використання важких фракцій, включаючи атмосферний і вакуумний газойлі.

Перед ученими і фахівцями, що працюють в області нафтохімічного синтезу, постають завдання підвищення селективності, яка в деяких процесах (виробництво етилен оксиду, фенолу, ізопрену, жирних кислот) не перевищує 36—70%. Низька селективність процесів приводить до значних втрат сировини, каталізаторів, реагентів.

На жаль, нафта не принесла багатства Росії, як це сталося в країнах Близького і Середнього Сходу. По багатьом, головним чином, економічним причинам.

У 70-80-ті рр. було побудовано ще декілька нафтопереробних заводів в основному поза Росією. Це заводи в Чимкенте і Павлодарі (Казахстан), Мажейкяє (Литва), Чарджоу (Туркменія), Лисичанськ (Україна), Мозирі (Білорусія). Єдиний завод, побудований в Росії, це нафтопереробне підприємство в Ачинське (Східний Сибір). Зараз, при розпаді Радянського Союзу, Росія, яка видобуває в рік більше 400 млн. т нафти, залишилася із заводами, що мають в основному старе устаткування, що забезпечує низьку глибину переробки нафти.

В кінці 1991 р. утворилися нові держави замість колишнього СРСР. Росія переходить на нові економічні шляхи розвитку, які не відрізнятимуться

від моделей розвинених держав. Зокрема, російське Міністерство по паливу, куди входить нафтова промисловість, протягом 1993 р. планувало створити нафтові компанії за типом нафтових компаній США. Перша така російська нафтова компанія була вже створена в 1992 р. на базі крупних нафтових родовищ Західного Сибіру і двох нафтопереробних заводів - Волгоградського і Пермського — і отримала назву Лукойл. Тепер важливо, щоб процес створення компаній пішов в потрібному напрямі і завершився в можливо коротші терміни.[16]

1.2. Гіпотези мінерального походження нафти і газу

Походження нафти – одна із найскладніших і досі не вирішених проблем природознавства.

З'ясування походження (генезису) нафти і газу має не тільки науковий інтерес, але й першорядне практичне значення, оскільки дозволяє одержати надійні вказівки, в яких місцях шукати нафту і газ та як найбільш раціонально організувати їх розвідку.

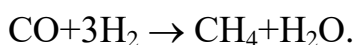
Виділяють два принципово різних погляди на генезис нафти: органічне (біогенне) походження і неорганічне (абіогенне) походження. Але і серед прихильників кожної із цих теоретичних концепцій не існує єдності поглядів.

Сучасна концепція органічного походження нафти виглядає так. Процес нагромадження осадків у водному середовищі супроводжується відкладанням органічної речовини (ОР) – в основному відмерлих рештків найпростіших тварин і рослин. При цьому найбільш сприятливою і необхідною умовою є накопичення ОР в так званих нафтоматеринських (нафтопродукуючих породах. Це в основному субаквальні глинисто – карбонатні осадки, що нагромаджуються в областях тривалого і сталого прогину території в умовах відновного (анаеробного) середовища і збагаченні ОР ($C_{opr} > 1\%$). В такій обстановці досягається повна ізоляція осадків від земної поверхні (від кисню повітря) непроникними товщами

вищезалюгаючих порід. Окрім того, тривале занурення і значні товщі осадків сприяють збільшенню тиску і температури, що є однією із неодмінних умов для перетворення ОР в нафту чи газ.

Процес перетворення ОР в вуглеводні проходить в декілька стадій. На 1 стадії (нагромадження) ОР зазнає дії головним чином біохімічних процесів мікроорганізмів. В міру занурення осадків з посиленням дії внутрішньої хімічної енергії ОР все зростаючого теплового потоку. На 2 стадії вони переміщаються із нафто продукууючих товщ в колектори (первинна). Під впливом різних внутрішніх і зовнішніх джерел енергії вуглеводні у вільному або розчиненому стані мігрують по колекторах або по тріщинах (3 стадія), заповнюючи пастки і утворюючи поклади (4 стадія – акумуляції). В залежності від характеру прояву подальших тектонічних рухів та інших геологічних процесів ці поклади консервуються (5 стадія) або руйнуються (6 стадія), розсіюючись в літосфері або атмосфері.

Із числа моделей неорганічного походження нафти найбільшого поширення одержала модель, згідно якої нафта і газ утворюються із реакційних сумішей H_2 , CO , CO_2 , CH_4 та інших найпростіших вуглецевих сполук в результаті здійснення реакцій типу:



Крім того, можливі реакції полімеризації радикалів: CH , CH_2 , CH_3 та ін. Припускається, що ці перетворення відбуваються в роздроблених глибинними розломами ділянках літосфери, де проходять процеси накопичення і перетворення реакційної суміші і утворюється надлишковий тиск по відношенню до енергетичних потенціалів порових і пластових тисків. При певних надвисоких тисках в осередку продукти реакції можуть з нього виділятися і нагромаджуватись в пастках.[20]

1.3. Добування нафти та газу, їх використання

1.3.1. Основні нафтогазоносні райони

Велике значення нафти і газу в світовій економіці обумовило бурхливе

зростання їх споживання, особливо з середини ХХ століття. Це призвело до розширення пошуково-розвідувальних робіт і відкриття численних нафтових і газових родовищ в багатьох країнах світу. Розвідані запаси і відповідно видобуток нафти і газу в різних частинах світу неоднакові. В світі зафіксовано два суперцентри концентрації запасів і видобутку нафти і газу. Перший суперцентр – нафтовий – знаходиться на Близькому і Середньому Сході в районі Перської затоки. Другий суперцентр – газовий – розташований на півночі Західного Сибіру. Гігантські запаси нафти і газу виявлені також в Північній Америці (Мексиканська затока, Аляска, Мідконтинент, Каліфорнія), в Південній Америці (озеро Маракайбо), в Африці (Сахара і західне узбережжя), в Європі (Урало–Поволжжя, Прикаспійська низовина, Північне море), в Азії (Середня Азія, Південно–Східна Азія, Східний Сибір, Каспійське море) і в Австралії.

Зараз на територіях і в акваторіях понад 120 країн світу виявлено більше 30 тисяч нафтових і газових родовищ. Сумарні розвідані запаси вуглеводневої сировини в цих родовищах оцінюються: нафти – 130–140 млрд.т, газу – 120–130 трлн.м³. [21]

Видобуток нафти і газу ведеться майже в 110 країнах світу і коливається в межах: нафти – 3–3.2 млрд.т в рік, газу – 2–2.5 трлн.м³ в рік. Серед країн, в яких зосереджені основні світові ресурси вуглеводнів, за рівнем розвіданих запасів і видобутку нафти і газу можна умовно виділити 2 групи:

I група – країни, в надрах яких зосереджені супергігантські запаси нафти і газу (більше 10 млрд.т умовного палива). Щорічно видобуток нафти в цих країнах сягає, як правило, перших сотень мільйонів тон, а газу – перших сотень мільярдів кубометрів. До цієї групи відносяться Саудівська Аравія, Іран, Ірак, Об'єднані Арабські Емірати, Кувейт, Мексика, США, Венесуела і Росія.

II група – країни, в яких виявлені гігантські запаси нафти і газу (від 1

до 10 млрд.т умовного палива). Видобуток нафти в них, як правило, знаходиться на рівні 30–100 млн.т в рік. До цієї групи відносяться Нігерія, Лівія, Алжир, Єгипет, Оман, Канада, Норвегія, Великобританія, Нідерланди (газ), Казахстан, Азербайджан, Туркменія (газ), Індонезія, Китай, Малайзія, Індія, Австралія.

В багатьох країнах видобуток нафти лімітується жорсткими квотами, щоб не допустити падіння цін на нафту.

В Україні відкрито більш як 270 родовищ нафти і газу. Розвідані запаси нафти в Україні оцінюються в 150 млн.т, а газу – в 700 млрд.м³. В останні роки щорічний видобуток нафти в Україні становить близько 4 млн.т (при потребі 40–50 млн.т), а газу – 18–20 млрд.м³ (при потребі 80–100 млрд.м³). Витрати на пошуки, розвідку і випробування нафти і газу безперервно зростають. Причиною цього є освоєння великих глибин і віддалених районів, в т. ч. арктичних і морських. Зараз з акваторій видобувається близько 22% нафти. Незважаючи на великі витрати, нафтова і газова промисловість дає компаніям значні прибутки.[22]

1.3.2. Методи видобутку нафти і газу

Переробка покладів нафти і газу проводиться за допомогою нафторозвідки. Нафторозвідка складається з двох етапів : пошукового і розвідувального. По ходу пошукового етапу здійснюється геологічна, аеромагнітна і гравіметрична зйомка місцевості, геохімічні дослідження порід і вод, складання карт. Потім проводиться розвідувальне буріння пошукових свердловин. Результатом пошукового етапу є попередня оцінка запасів нових родовищ. Головними цілями розвідувального етапу є позначити поклади, визначити потужність і нафтогазонасиченість пластів і горизонтів. Після завершення розвідувального етапу підраховуються промислові запаси нафти і розробляються рекомендації по вводі в експлуатацію родовища.[19]

Буріння. Видобуток нафти спочатку здійснювався шляхом збору з поверхні відкритих водоймищ, виділенням із колодязів піску чи вапняку, насиченого нафтою. Збір нафти на водоймищах проводили до нашої ери в Мідії, Вавилоні, Сирії. У 1825 році із 120 нафтових колодязів в місті Баку добуто 4126 тонн нафти.

У середині XIX століття починається механічний видобуток нафти із бурових свердловин. Перша нафтова свердловина була пробурена в США в 1859 році, а в Росії, на Кубані – в 1864 році. В залежності від того, як діє буровий інструмент, який продовбує і розрихлює породу, розрізняють ударне і обертальне буріння. При ударному бурінні породу руйнують ударами спеціального долота, яке піднімають і опускають механічною лебідкою. Розрихлену породу видаляють періодично за допомогою желонки – циліндричного сталевого циліндра, що має верхню дугу для приєднання до канату чи до штанги, а внизу клапан.

При обертальному бурінні породу висвердлюють обертальним долотом. Розрізняють долота того, що сколює або ріжучої дії і шарошечні долота дії, що дробить. Для буріння в твердих породах переважно застосовують трьох шарошечні долота.

Буріння промислових нафтових свердловин проводять за допомогою стаціонарних установок з важкими буровими станками. Спочатку в свердловину вводять одну бурильну трубу, по міру заглиблення свердловини пригвинчують нові труби. Довжина кожної бурильної труби 6—10 м. Для видалення розбуреної породи свердловину промивають циркулюючим глинистим розчином.

Недолік цього виду буріння — необхідність обертати всю колону бурильних труб разом з долотом. Коли глибина свердловини досягає 2500—3000 м, лише невелика доля затраченої енергії використовується на буріння і поглиблення свердловини.

Ефективніший спосіб, заснований на використанні забійних молотів.

Колона бурових труб залишається нерухомою, а обертається лише долото за допомогою електродвигуна або спеціальної турбіни (турбобура), що приводиться в дію потоком глинистого розчину, що нагнітається в бурильні труби. Електродвигун або турбобур розміщують в забої свердловини, безпосередньо над долотом.[23]

Видобуток нафти з надр землі здійснюється за рахунок енергії двох видів — природної енергії пласта і енергії, що подається в свердловину тим або іншим способом. Спосіб експлуатації нафтової свердловини, при якому використовується енергія пласта, називається фонтанним. Фонтанний спосіб застосовується в початковий період експлуатації, коли тиск пласта покладу достатньо великий. Фонтанний спосіб найбільш економічний. Свердловини, що експлуатуються фонтанним способом, обладнані спеціальною арматурою, яка дозволяє герметизувати гирло скважини, регулювати і контролювати режим роботи свердловини, надійно забезпечувати повне закриття свердловини під тиском.

Способи видобутку, при яких нафта піднімається на земну поверхню за рахунок енергії, що підводиться ззовні, називають механізованим. Існують два різновиди механізованого способу експлуатації — компресорний і насосний.

При компресорному, або газліфтному, методі в свердловину компресором закачують газ, який змішується з нафтою. Густина нафти знижується, забійний тиск стає нижче пластового, що викликає рух рідини до поверхні землі. Інколи в свердловину подають газ під тиском з близько розташованих газових пластів (метод безкомпресорного газліфта). На деяких старих родовищах існують системи ерліфта, в яких як робочий агент використовують повітря. Недоліки цього методу — необхідність спалювання попутного нафтового газу, змішаного з повітрям, підвищена корозія трубопроводів. Газліфтний метод застосовується на родовищах Західного Сибіру, Туркменії, Західного Казахстану.

При насосному способі експлуатації на певну глибину спускають насоси, які приводяться в дію за рахунок енергії, що надається різними способами. На більшості нафтовидобувних родовищ світу отримали поширення штангові насоси.

Для підйому нафти штанговими насосами в свердловину опускають труби, усередині яких знаходяться циліндр і всмоктуючий клапан. В циліндрі переміщається вгору і вниз плунжер з нагнітальним клапаном. При русі плунжера вгору нагнітальний клапан закритий, оскільки на нього давить рідина, що знаходиться в насосних трубах, а всмоктуючий клапан відкритий. При русі плунжера вниз нижній всмоктуючий клапан закривається, а верхній нагнітальний клапан відкривається. Рідина з циліндра переходить в простір над плунжером. Поступово піднімаючись, нафта виходить на поверхню. Зворотно-поступальний рух передається плунжеру від балансира станка-качалки, з яким плунжер сполучений системою сталевих насосних штанг. Продуктивність штангових глибинних насосів при глибині свердловини 200—400 м. досягає 500 м³/добу, а при глибині до 3200 м складає не більше 20 м³/добу.

Існують також способи видобутку нафти із застосуванням безштангових насосів. При цьому способі через ствол свердловини подають електричну енергію (по спеціальному кабелю) або інший потік енергоносія - рідини (стиснений газ, теплоносій). Найбільш поширені в нашій країні установки з відцентровими електронасосами. За їх допомогою добувають біля 1/3 загальної кількості нафти [15].

Нафтовіддача пласта і шляхи її підвищення

Відношення кількості видобутої нафти до первинного її запасу в покладі називається коефіцієнтом нафтовіддачі. Коефіцієнт нафтовіддачі залежить від геологічної будови покладу, властивостей породи, рідин пластів і самої нафти, показників розробки покладу (числа добувних свердловин, порядку їх введення в експлуатацію і т. д.). Існують різні режими

нафтовидобування: пружний, розчиненого газу, газової шапки, газонапірний,

водонапірний. Найменше значення коефіцієнта нафтовіддачі характерне для режиму розчиненого газу. При водонапірному режимі коефіцієнт нафтовіддачі вищий, тому для збільшення відбору нафти з пласта і підвищення коефіцієнта нафтовіддачі застосовують спосіб закачування води в пласт.

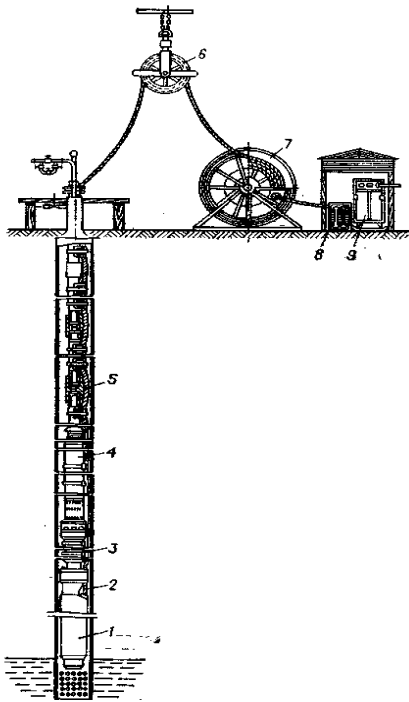
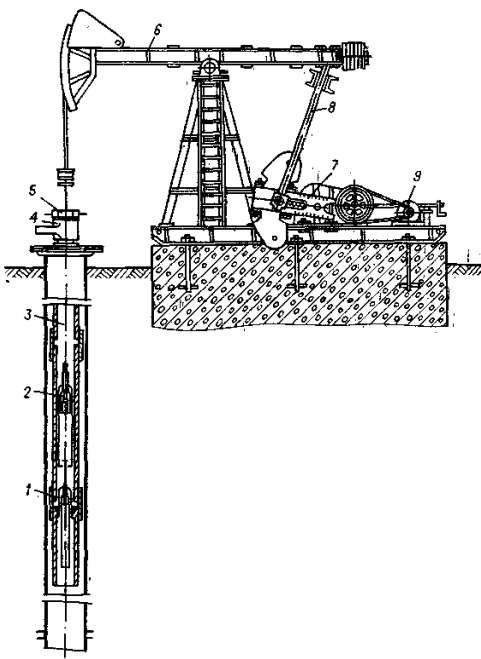


Рис.1.1. Схема установки для видобутку нафти з застосуванням штангових глибоких насосів:
1— всмоктуючий клапан; 2 — нагнітальний клапан; 3 — насосні штанги; 4 — трійник; 5— сальник; 6 — балансір; 7,8— шатунний механізм; 9— двигун; 10— станція управління.

Рис.1.2. Схема установки занурювального центробіжного електронасоса:

1— електродвигун; 2 — протектор; 3 — сітчастий фільтр; 4 — занурювальний насос; 5 — кабель; 6 — направляючий ролик; 7 — кабельний барабан; 8 — трансформатор; 9 — станція управління.



Розрізняють за контурне, при контурне і внутриконтурне заводнювання. При за контурному заводнюванні свердловини, через які

закачують воду в пласт, розміщують за зовнішнім контуром по периметру покладу, на відстані 300—500 м від зовнішнього контура. Метод застосовують при розробці невеликих покладів, коли є не більше 3—4 рядів добувних свердловин. Недолік методу — значні втрати закачуваної води за рахунок її відтоку в зовнішню область. Метод при контурного заводнювання дозволяє інтенсивніше впливати на пласт, в цьому випадку свердловини розташовують в зоні нафтоносності, поблизу від зовнішнього контура. При внутриконтурному заводнюванні пласт розрізають рядами нагнітальних свердловин, причому на один ряд нагнітальних свердловин відповідає два-три ряду добувних.

Використання методів водної дії на пласти не забезпечує повного видобутку геологічних запасів нафти, в надрах залишається більше половини, а на родовищах до 85% розвіданих запасів. Для підвищення нафтовіддачі пластів останніми роками застосовують нові методи дії на пласт — закачування з водою поверхнево-активних речовин (ПАВ), полімерів, розчинників, емульсій і ін. Використання цих методів дозволяє на 10—30 % підвищити нафтовіддачу пластів.

При закачуванні в нафтовий пласт води з добавкою ПАВ знижується поверхневий натяг на межі нафта — вода, збільшується рухливість нафти і покращується витіснення її водою. Добавка полімерів, зокрема поліакриламід, до води, дозволяє поліпшити умови витіснення нафти з пласта водою.

Закачування в пласт слабо лужних розчинів досить ефективно при витісненні нафти, що містять значну кількість нафтових кислот. При контакті розчинів з нафтою істотно зменшується поверхневий натяг на межі нафта—лужний розчин.

Одним з найефективніших способів підвищення нафтовіддачі вважається нагнітання в пласт діоксиду вуглецю. Розчинення CO_2 в нафті знижує її в'язкість, збільшує об'єм, що сприяє зростанню об'єму пор,

зайнятих нафтою, велику роль в збільшенні ефективності розробки родовищ з нафтою підвищеної в'язкості відіграють теплові методи дії на поклад: закачування в пласти гарячої води, пара і внутрішньо пластове горіння. Методи теплової дії дозволили різко, підвищити віддачу пластів ряду родовищ острова Сахалін, Бориславського родовища на Україні, Ярегського родовища в республіці Комі. Основним чинником, що визначає ефективність витіснення нафти з пласта, є співвідношення в'язкості нафти і води: чим воно більше, тим вище нафтовіддача. Теплова дія на високов'язкі нафти дозволяє збільшити це співвідношення в 30—50 разів.

Поряд з дією безпосередньо на поклад для інтенсифікації видобутку нафти використовують різні хімічні, фізичні і теплові, — способи впливу на призабійну зону. При кислотній обробці призабійної зони кислота, що поступає в пласт, взаємодіє з карбонатними породами, які зв'язують часточки піску, розчиняє породи, що приводить до збільшення діаметру каналів пор і зростання проникності пористої породи. Вельми ефективними виявилися методи газокислотної обробки свердловин, термохімічного і термогазохімічного впливу на призабійні зони.

До фізичних методів належить гідравлічний розрив пласта, який проводять для утворення нових тріщин і підвищення проникності призабійної зони. Гідравлічний розрив пласта відбувається в результаті закачування в пласт рідини під високим тиском.[23]

1.4. Підготовка і первинна переробка нафти

1.4.1. Підготовка нафти до транспортування

Нафта, що поступає з надр на поверхню землі, містить попутний газ (50—100 м³/т), воду (200—300 кг/т), мінеральні солі (до 10—15 кг/т), механічні домішки. Перед транспортуванням і подачею на переробку газу, механічні домішки, основна частина води і солей мають бути видалені з нафти.

Існують різні системи внутріпромислового збору і транспортування нафти, переміщення нафти і газу, що відрізняються умовами, схемою відділення газу від нафти. Найстаріша — самопливна система, при якій переміщення нафти відбувається за рахунок перевищення відмітки гирла свердловини над відміткою установки виміру. Нафта, газ і вода від свердловини поступають на індивідуальну установку (ІЗУ) виміру, розташовану поблизу від свердловини. У ІЗУ від газу відокремлюють нафту і воду, які по самопливних викидних лініях транспортують в дільничні негерметизовані резервуари. З резервуарів нафту насосами подають по колектору на установку підготовки нафти, а воду після відстою виливають в каналізацію.

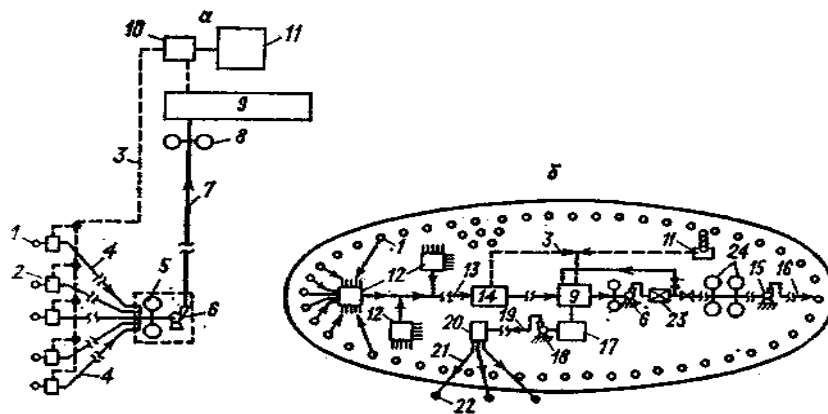


Рис. 1.3. Системи самопливного (а) і герметизованого (б) збору нафти, газу і води на нафтових промислах: 1 — свердловина; 2 — індивідуальна установка виміру (ІЗУ); 3 — газопровід; 4 — самопливна викидна лінія; 5 — дільничні резервуари збірної пункту; 6, 15, 18 — насоси; 7 — збірний колектор; 8 — сировинні резервуари; 9 — установки підготовки нафти (УПН); 10 — компресорна станція; 11 — газопереробний завод (ГПЗ); 12 — групові замірні установки (ГЗУ); 13 — збірний колектор нафти, газу і води; 14 — дожимна насосна станція; 16 — магістральний нафтопровід; П — установка очистки води; 19, 21 — водопроводи; 20 — розгалужена насосна станція; 22 — нагнітальні свердловини; 23 — автоматизована установка «Рубін»; 24 — товарні резервуари підготовленої нафти.

Якщо дозволяє рельєф місцевості, то насоси не споруджують, а колектор є самопливним трубопроводом. Газ, що виділився в ІЗУ, передають на газопереробний завод (ГПЗ).

Самопливні системи збору нафти мають ряд істотних недоліків: із-за

низької швидкості руху потоку рідини в них утворюються відкладення механічних домішок, солей, парафіну; із-за наявності відкритих мірників і резервуарів великі втрати газу і легких фракцій, що досягають 3 % від загального об'єму нафти. Ці системи важко автоматизуються і потребують багато чисельного обслуговуючого персоналу.

На нових нафтових родовищах експлуатуються герметизовані високонапірні системи збору нафти, газу і води, технологічна схема яких визначається величиною і формою площі родовища, рельєфом місцевості, фізико-хімічними властивостями нафти.

Сира нафта від гирла свердловини прямує під власним тиском по викидних лініях завдовжки 1—3 км до групових установок (ГЗУ). На ГЗУ відбувається відділення нафтового газу від рідини і автоматичний замір кількості отриманих продуктів. Потім газ знов змішують з водою і нафтою; суміш по колектору завдовжки до 8 км переміщається на віджимну насосну станцію, у складі якої є сепаратори першого рівня для відділення газу від нафти. Газ з сепараторів під власним тиском поступає на ГПЗ, а частково дегазована нафта подається на установку підготовки нафти (УПН). На УПН здійснюються другий і третій рівні сепарації газу від нафти, обезводнення і знесолювання нафти. Газ з УПН подають на ГПЗ, а воду — на установку очищення води. Очищену воду насосами розгалуженої насосної станції закачують через нагнітальні свердловини в пласт.

Зневоднену і знесолену на УПН нафту подають в герметизовані резервуари, а потім насосами — на автоматизовану установку «Рубін», призначену для оцінки якості і кількості нафти. З установки «Рубін» нафту подають в товарні резервуари, з яких насосами направляють в магістральний нафтопровід, що транспортує нафту до нафтопереробних заводів. Якщо на установці «Рубін» встановлюють, що нафта не відповідає вимогам, то її повертають на УПН.

За допомогою герметизованих систем усувають втрати легких фракцій

нафти, створюють можливість транспортування нафти зі всієї площі родовища за рахунок тиску на гирлі свердловин.

Після багатоступінчастої сепарації в нафті все ж залишається значна кількість вуглеводнів $C_1 — C_4$, які можуть бути видалені при перекачуваннях з резервуару в резервуар, зберіганні і транспортуванні нафти. Щоб запобігти можливим втратам вуглеводнів, усунути небезпеку забруднення повітря газами і легкими фракціями, нафту на багатьох промислах піддають стабілізації в спеціальних колонах ректифікації. У стабільній нафті міститься не більше 1 % вуглеводнів $C_1 — C_4$, а в нестабільній 2—3%. Знесолену і зневоднену нафту по магістральних трубопроводах або залізниці транспортують на нафтопереробні заводи.

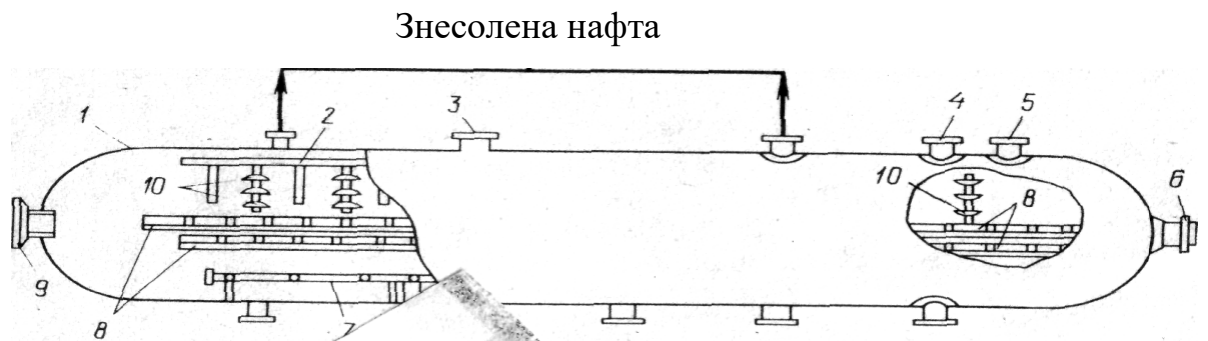


Рис.1.4. Горизонтальний електродегідратор: 1 — корпус; 2 — колектор для знесоленої нафти; 3 — штуцер для запобіжного клапана; 4,5 — патрубкі для прохідних ізоляторів; 6,9 — люки-лази; 7 - колектор для сирої нафти; 8 — електрод 10 — підвісний ізолятор.

Видобуток природних газів. Родовища горючих газів поділяють на власне природні газові, в яких скупчення газів не пов'язано з іншими корисними копалинами; газонафтові, де газоподібні вуглеводні розчинені в нафті або знаходяться над нафтовим покладом у вигляді так званої газової шапки: газоконденсатні, в яких газ збагачені рідкими вуглеводнями. Видобуток горючих газів включає їх видобуток із землі, збір, облік, підготовку транспортування споживачеві. Газ, як і нафту, добувають із землі через мережу свердловин. Оскільки він знаходиться в земних надрах під високим тиском, для його видобутку застосовують, як правило, фонтанний

спосіб. Щоб газ почав поступати на поверхню, досить відкрити свердловину, пробурену в газоносному пласті. При вільному виділенні газу нераціонально витрачається енергія пласта, можливе руйнування свердловини. Тому на вершині свердловини встановлюють штуцер (місцеве звуження труби), обмежуючи поступлення газу. Розробка газового покладу продовжується 15—20 років, за цей час добувається 80—90 % запасів.

Газ, що поступив зі свердловини, безпосередньо на промислі готують до транспортування. З нього видаляють механічні домішки, водяні пари, важкі вуглеводні, у випадку необхідності очищають від сірковмісних сполук.[10]

1.5. Загальна хімічна характеристика нафти та газу

1.5.1. Основні дані про хімічну природу нафти і газу

Розглядаючи хімічний склад нафти, розрізняють:

1. Елементний склад, тобто кількісний вміст хімічних елементів, що утворюють нафту. В нафті обов'язково знаходиться 5 хімічних елементів: вуглець, водень, сірка, азот і кисень при різкій кількісній перевазі вуглецю і водню (в сумі більше 90% за масою). Склад нафт різних родовищ неоднаковий. Середній елементний склад "світової" нафти такий: вуглецю – 82–87% (мас.), водню – 11–14%, сірки – до 3% (рідко до 5–8%), азоту – до 2%, кисню – до 1%. Сірку, азот і кисень, які входять у склад органічних сполук, називають гетероатомами. Хоча вміст гетероатомів у нафті незначний, їх вплив на склад нафт дуже великий. Нафти, які вміщують 1% кисню і 2% органічної сірки, на 30–40% складаються із неуглеводневих сполук. В нафті виявлено також до 50 мікроелементів – металів і неметалів (найбільше з них ванадію, нікелю, молібдену).

2. Груповий склад, тобто вміст різних груп хімічних сполук, які знаходяться в нафті. При цьому виділяється вуглеводневий і

невуглеводневий склад.

3. Вуглеводневий склад нафти служить важливою характеристикою, яка визначає тип нафти, оскільки вуглеводні здебільшого переважають над іншими класами речовин.

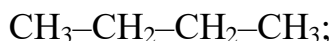
В нафті виділяється 3 групи (класи) вуглеводнів:

1) метанові (парафінові) або алкани із загальною формулою C_nH_{2n+2} . Це ланцюгові насичені вуглеводні (тобто такі вуглеводні, у яких всі валентності С повністю насичені), які здатні лише до реакцій заміщення.[13]

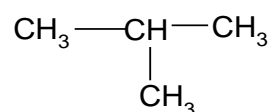
Представники: CH_4 – метан; C_6H_{14} – гексан; C_2H_6 – етан; C_7H_{16} – гептан; C_3H_8 – пропан; C_8H_{18} – октан; C_4H_{10} – бутан; C_9H_{20} – нонан; C_5H_{12} – пентан; $C_{10}H_{22}$ – декан. За нормальних умов ($0^\circ C$ і 760 мм рт.ст.) метанові вуглеводні представляють собою: від C_1 до C_4 – гази; від C_5 до C_{15} – рідини; від C_{16} і вище – тверді речовини (парафіни і церезини).

Починаючи з бутану, метанові вуглеводні поділяються на:

а) нормальні (з прямим ланцюгом), наприклад, н-бутан :



б) ізомерні (з розгалуженим ланцюгом),наприклад ізобутан :



Вуглеводні метанового ряду складають основну частину нафт, які не зазнали істотних змін.

Парафінові нафти мають найменшу густину і найбільшу теплотворну здатність.

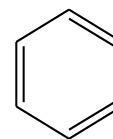
2) нафтенові (поліметиленові, або циклани, або циклопарафіни) із загальною формулою C_nH_{2n} . Це насичені вуглеводні, які мають в основі замкнуте кільце (цикл) із метилових (CH_2) груп. Найчастіше в нафтах трапляються циклопентани й циклогексани та їх похідні.

До кілець можуть приєднуватись ланцюжки метанової будови.

При звичайних температурах нафтенові вуглеводні стійкі.

Будь-який вуглеводень, який складається із радикалів метанового ряду і включає хоча би один цикл нафтового ряду, відноситься до нафтового вуглеводню.

3) ароматичні або арени із загальною формулою C_nH_{2n-6} . Це ненасичені



циклічні вуглеводні, в основі яких лежить бензолне кільце :

Ці вуглеводні досить стійкі, але вони більш хімічно активні в порівнянні з метановими і нафтовими вуглеводнями, оскільки мають подвійні зв'язки між атомами вуглецю, що обумовлює їх здатність до реакцій приєднання і полімеризації. При нагріванні ці вуглеводні розкладаються з переходом в насичені вуглеводні.

Крім того, в нафтах знаходяться гібридні нафтово-ароматичні вуглеводні, які вміщують цикли різних типів. Якщо вуглеводень має хоча би один цикл ароматичного ряду, то його відносять до ароматичного.

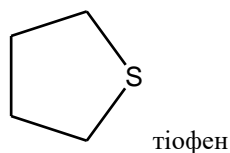
Ароматичні вуглеводні завжди присутні в нафтах, але рідко переважають в їх складі над іншими вуглеводнями.

Невуглеводневі сполуки нафти поділяють на такі, які можна описати точною хімічною формулою, і ті, структура яких не може бути визначена однозначно. До перших відносять сірчані, азотні і кисневі сполуки, до других – смолисті речовини і домішки.

Сірчані сполуки. Сірка в нафті знаходиться у вигляді:

а) неорганічних форм – елементна сірка S (колоїдний розчин); сірководень H_2S ;

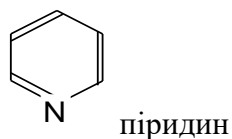
б) органічних форм – меркаптани (тіоспирти) SH (мають сильний неприємний запах, додаються в побутовий газ); сульфіді R–S–R; дісульфіді R–S–S–R; тіофени C_4H_4S (п'ятичленний цикл із 4 груп CH і одного атома S); тіофани C_4H_8S (п'ятичленний цикл з кільцем із CH_2 і атома S).



Елементна сірка, сірководень і меркаптани відносяться до так званої “активної сірки” через їхню здатність реагувати з металами і викликати їхню корозію. Це знижує якість нафт з великим вмістом сірки і відповідно їхню продажну ціну. Нафти з великою густиною звичайно вміщують сірки більше, ніж легкі нафти. Близько третини всієї нафти, що видобувається в світі, вміщує більше 1% сірки.

Азотні сполуки. Найчастіше в нафті знаходяться:

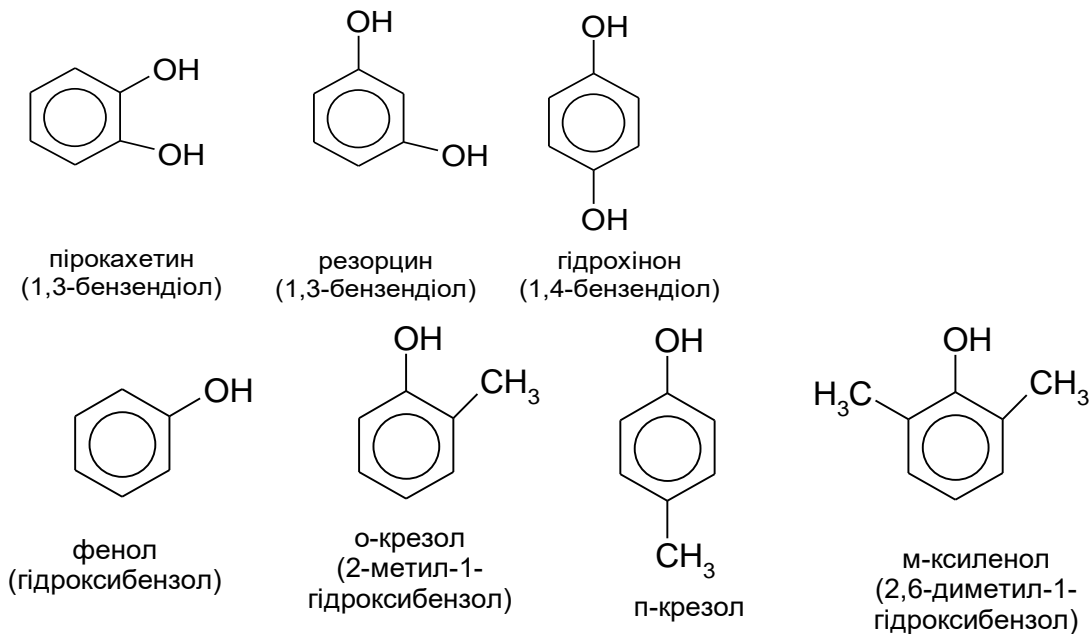
– піридин, подібний за будовою до бензолу, в якому одна група СН замінена атомом азоту;



– хінолін C_9H_7 ;
– елементний азот, вміст в нафті якого пояснюється присутністю в них розчинених газів, оскільки азот є звичайним інертним компонентом природного газу.

Кисневі сполуки. Кисень буває в нафті в таких формах:

– вільний кисень;
– нафтеніві кислоти – $COOH$ – це сполуки нафтенового циклу з карбоксильною групою; мають пошукове значення;
– феноли C_6H_5OH – це похідні ароматичних вуглеводнів, в яких один або декілька атомів водню бензольного ядра заміщені гідроксильною групою;



– жирні кислоти та їх похідні.[4]

Переважна частина кисневих сполук знаходиться у фракціях нафти, починаючи з важкого гасу.

Вміст в нафті вуглецю і водню визначається звичайними методами елементного аналізу.

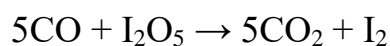
Для визначення сірки використовується спалювання в калориметричній бомбі в атмосфері стиснутого кисню. В таких умовах вся сірка окислюється до SO_3 , утворюючи з водою налиту на дно бомби H_2SO_4 .

Сірка в бензині або гасі визначається “ ламповим методом ”. Паливо спалюється в маленькій зваженій лампочці. Газоподібні продукти згорання протягуються водоструменевим насосом через титруємий розчин Na_2CO_3 .

Азот визначають мікрогазометричним методом, або нагріванням палива (або нафти) з металічним магнієм по методу П.Н.Федосєва і Н.П.Ушакова (утворення нітридів).

Кисень в нафті визначають по різниці : $\% \text{O} = 100 - \sum(\text{C} + \text{H} + \text{S} + \text{N})$.

Пряме визначення кисню можна провести лише шляхом відновлення продуктів, одержаних при термічному розкладі речовин в струмені азоту розкаленим вугіллям. Кисень при цьому переходить в CO , який проходячи через нагрітий шар п'ятиокису йоду окислюється до CO_2 .



Кількість кисню визначають по кількості одного з продуктів CO_2 або I_2 або по розходу I_2O_5 . [1]

Таблиця 1.2.

Елементний склад нафти з деяких родовищ

| Назва нафти | Питома вага | C | H | S | N | O |
|--------------|-------------------|------|------|------|------|------|
| | г/см ³ | % | % | % | % | % |
| Бориславська | 0,842 | 84,4 | 14,3 | - | - | 1,3 |
| Битківська | 0,867 | 86,5 | 12,3 | 0,45 | 0,12 | 0,9 |
| Долинська | 0,840 | 84,4 | 12,9 | 0,27 | 0,13 | 2,3 |
| Мексиканська | 0,926 | 84,2 | 11,4 | 3,6 | - | 0,8 |
| Ішимбаєвська | 0,875 | 83,9 | 12,6 | 2,95 | 0,12 | 0,43 |

Природний паливний газ (надалі газ) – це горюча корисна копалина бітумного ряду, що являє собою багатокomпонентну газову суміш в основному насичених ВВ з неуглеводневими сполуками.

В земній корі гази знаходяться в таких станах:

- а) вільному (самостійні скупчення);
- б) розчиненому (в нафті або у воді);
- в) розсіяному (сорбованому породами);
- г) твердому (газогідратні скупчення).

Хімічний склад природного газу

Елементний склад. Основні елементи: вуглець (42–78%), водень (14–24%), $\text{C}/\text{H} = 3\text{--}4,3$. Гетероелементи: азот (до 2–3%, іноді до 10% і вище), сірка (1–2%, іноді до 25%), кисень (до 0,2%).

Углеводневий склад. В складі природних горючих газів представлені алканами із загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, серед яких

виділяють:

– метан CH_4 , який є обов'язковим і основним компонентом; в надрах знаходиться лише в газоподібному стані;

– гомологи метану (це так звані “важкі вуглеводні”, до яких відносять: етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} і пари бензину – пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} і гептан C_7H_{16} ; в залежності від температурних умов і тиску в надрах вони знаходяться як в газоподібному стані, так і в рідкому.

Співвідношення і частка вуглеводневих компонентів змінюється в широких межах, проте практично завжди домінує метан. Його вміст у вільному складає, як правило, 85–98%, а в газі, розчиненому в нафті, нерідко знижується до 55–65%. Частка гомологів метану у вільному газі найчастіше коливається від 0,2 до 7–8 %, а в газі, розчиненому в нафті, може досягати 20%, а інколи доходити до 50%.

За вмістом в газі важких вуглеводнів розрізняють:

а) сухі гази (до 8г/м^3); вміст метану в них, як правило, вище 97%;

б) пісні гази ($8\text{–}25\text{г/м}^3$);

в) напівжирні гази ($25\text{–}75\text{г/м}^3$);

г) жирні гази (більше 75г/м^3).

Невуглеводневий склад. Із невуглеводневих сполук головним чином присутні:

– азот, вміст якого звичайно не перевищує 2–3%, але зустрічаються родовища, в газах яких вміст азоту досягає 30–50%, а іноді і 99%;

– вуглекислий газ CO_2 , вміст якого звичайно змінюється від 0,1 до 5–10% (іноді до 22%);

– сірководень H_2S , вміст якого звичайно не перевищує 2–3%, але відомі поклади із вмістом сірководню до 25%; гази з високим вмістом H_2S є сировиною для одержання майже чистої сірки, яка одержала назву “газова сірка”;

– інертні гази, а саме: гелій (звичайні концентрації до 0,01–0,2%, а іноді

на прадавніх платформах до 10%) і аргон (до 0,01–0,03%, іноді до 1%);

– вільний водень (від часток процента до 3,5%);

– ртуть (на деяких родовищах концентрація становить до $2 \cdot 10^{-4} \text{г/м}^3$. [13])

1.5.2. Смолисто-асфальтенові речовини

Смолисто-асфальтенові речовини концентруються у важких нафтових залишках — гудронах і бітумах. В залежності від глибини відбору фракцій дистилятів і природи нафти смолисто-асфальтенові речовини складають від 40 до 60—70 % важкого нафтового залишку. Найбільш багаті смолами і асфальтенами молоді нафти нафтенно-ароматичного або ароматичного типу, особливо смолисті (до 50%). Це нафти Казахстану, Середньої Азії, Росії і ін. Старі парафіністі нафти метанової групи, як правило, містять значно менше смол — від десятих долей (марківська нафта) до 2—4% (доссорська, сураханська). Вони зовсім не містять асфальтенів. У інших нафтах метанового ряду їх вміст не перевищує декількох відсотків.

Поглиблення відбору фракцій дистилятів до 450—500°C привело до того, що сполуки, які входять в гудрон, мають мінімальну молекулярну масу, рівну 400 а. о. м., і містять мінімум тридцять атомів вуглецю в молекулі. Виділення індивідуальних речовин із залишкових фракцій нафти дуже складне, тому хімічною характеристикою складу важких нафтових залишків є кількісний вміст в них групових компонентів. Поділ гудронів (бітумів) на компоненти було запропоноване ще на початку століття І. Річардсоном, а потім вдосконалене І. Маркуссоном і з невеликими змінами використовується в наші дні. Він полягає у відділенні асфальтенів осадженням н-алканами від розчинних в них мальтенів. Мальтени адсорбційною хроматографією на силікагелі або оксиді алюмінію ділять ще на 5 компонентів: парафіно-нафтенів, моно- і біциклоароматичні сполуки, толуольні і спиротолуольні смоли. Парафіно-нафтенів сполуки інколи

розділяють комплексутворенням з карбамідом і тіокарбамідом на н-алкани, ізоалкани і поліциклоалкани .

Першим компонентом є залишкові масла. Це в'язкі рідини від ясно-жовтого до темно-коричневого кольору з густиною менше одиниці, молекулярною масою 400—600 а. о. м.

Смоли — в'язкі малорухливі рідини або аморфні тверді тіла від темно-коричневого до темно-бурого кольору з густиною біля одиниці або дещо більше. Молекулярна маса смол в середньому від 700 до 1000 а. о. м. Смоли нестабільні, виділені з нафти або її важких залишків можуть перетворюватися на асфальтени, тобто перестають розчинятися в н-алканах $C_5—C_8$. [20]

Асфальтени—аморфні тверді тіла темно-бурого або чорного кольору. При нагріванні не плавляться, а переходять в пластичний стан при температурі близько $300^{\circ}C$, при вищій температурі розкладаються з утворенням газоподібних і рідких речовин і твердого залишку — коксу. Густина асфальтенів дещо більше одиниці. Асфальтени схильні до асоціації, тому молекулярна маса залежно від методу визначення може коливатися на величину декількох порядків (від 2000 до 140 000 а. о. м.). В даний час загально визначеними методами визначення молекулярної маси асфальтенів є криоскопія в нафталіні або осмометрія сильно розбавлених розчинів. Визначена цими методами молекулярна маса асфальтенів складає близько 2000 а. о. м.

Асфальтогенові кислоти і їх ангідриди (“кислі смоли”) представляють собою смолоподібні речовини з питомою вагою більше одиниці, розчинні в спирті і хлороформі і погано розчинні в бензині.

Вони побудовані як кислоти з кількома нафтовими циклами. Від звичайних нафтових кислот асфальтогенові кислоти відрізняються вмістом сірки, більш високою молекулярною масою, низькою розчинністю натрієвих солей у воді і нерозчинністю солей міді в бензині. [3]

Асфальтогенові кислоти виділені з нафти близькі до кислот природного асфальту.

Вміст смолистих речовин в нафтопродуктах впливає на якість, погіршується колір, збільшується нагаро- і коксоутворення.

Особливо шкідливий вплив на мастила смолистих речовин, вони погіршують змащуючу здатність і збільшують коксоутворення. Тому при очистці нафтопродуктів видалення смол і асфальтових речовин являється одною з головних задач.

Смолистими і асфальтовими речовинами багаті природні і штучні бітуми.

Природні бітуми можна поділити на 3 групи:

1. Природний асфальт, який утворює природні накопичення на поверхні землі. Відомий ряд асфальтових озер на поверхні землі : на о. Тринідаде (Малі Антільські острови), у Венесуелі, Мексиці, на о. Сахалін.

Природний асфальт містить значну кількість мінеральних домішок і використовується в будівництві.

2. Асфальтити – відрізняються від природних асфальтів твердістю і блиском. Вони майже не містять мінеральних речовин.

Асфальтити не зустрічаються на поверхні землі, а заповнюють її тріщини. Відомі сирійські і азербайджанські асфальтити. Ці бітуми використовуються в лаковому виробництві.

3. Асфальтові породи – характеризуються підвищеним вмістом мінералів більше 50%. Мінерали – вапняки, пісковики. Асфальтові породи використовують для покриття доріг.

Асфальтизація нафти проходить в результаті випаровування легких фракцій з одночасним збагаченням залишку смолами і асфальтенами, які утворюються окисленням і конденсацією високомолекулярних нафтових вуглеводнів.

Найбільш сприятливими для таких перетворень є важкі нафти багаті смолистими речовинами і сірчистими сполуками.

Більшість природних асфальтів містить від 4 до 7% сірки.

Для утворення бітумів присутності кисню не потрібно : асфальтити знайдені в родовищі сірчистих нафт на глибині біля 1000м. (Нордвік). Бітуми були штучно одержані дослідниками шляхом дії сірки напівгудрони.[16]

Таблиця 1.3.

Вміст смол у фракціях нафти

| Продукт | Вміст смол у % | Молекулярна маса смол | Молекулярна маса обезсмолеваних нафт |
|---------------------------------|----------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Грозненська нафта непарафініста | | | |
| Середнє значення по нафті | 8,24 | 589 | 250 |
| Керосиновий дистилят | 0,07 | 290 | 188 |
| Соляровий | 0,57 | 218 | 237 |
| Машинний | 5,87 | 460 | 392 |
| Циліндровий | 7,38 | 471 | 450 |
| Гудрон | 21,30 | 757 | 688 |

1.5.3. Фізико-хімічні властивості нафти

Тут наведені основні фізичні властивості нафти, які визначають її характер і використовуються при розрахунках і проектуванні розробки родовищ.

1. **Густина** – це маса нафти в одиниці об'єму. Густина є найважливішою інтегральною величиною, що відображає склад і властивості нафти. Найчастіше відображається літерою ρ (або γ) і виражається в $\text{кг}/\text{м}^3$ або $\text{г}/\text{см}^3$. На практиці часто визначають відносну густину нафти, яка чисельно дорівнює відношенню густини нафти при 20°C до густини води при 4°C . Відносна густина нафти є безрозмірною величиною. В США і Англії густину нафти виражають в градусах API при температурі 60°API ($15,6^\circ\text{C}$). На густину нафти значно впливає кількість розчиненого в ній газу. Деякий вплив на густину мають склад і температура нафти.

В поверхневих умовах густина нафти приймає значення від 0,75 до 1,04 (найчастіше 0,82 – 0,92). В пластових умовах густина нафти завжди менша, ніж на поверхні, і звичайно змінюється в межах 0,4 – 0,8.

2. **В'язкість** – властивість нафти чинити опір переміщенню її частинок при русі. В'язкість визначає ступінь переміщення нафти в надрах і суттєво впливає на продуктивність свердловин і ефективність розробки покладів.

Розрізняють такі види в'язкості:

а) динамічна (або абсолютна) в'язкість визначається в $\text{Па}\cdot\text{с}$ або пуазах ($\text{гсм}^{-1}, \text{с}^{-1}$). Величина, обернена до динамічної в'язкості, називається текучістю;

б) кінематична в'язкість – це відношення динамічної в'язкості до густини нафти при тій же температурі; одиниці її виміру $\text{м}^2/\text{с}$, ($\text{см}^2/\text{с}$ або стокс);

в) умовна в'язкість – це відношення часу витікання певного об'єму нафти і води; вимірюється в градусах Енглера.

В'язкість нафти залежить від її складу, температури і дуже сильно від

кількості розчиненого газу.

В поверхневих умовах при 20°C в'язкість нафти змінюється в широких межах від 0,2 до 2000 мПа·с (найчастіше 0,8 – 50мПа·с). При цьому нафти з в'язкістю менше 5мПа·с вважаються малов'язкими, а з в'язкістю більше 25мПа·с – високов'язкими. Високов'язкі нафти видобуваються з використанням спеціальних методів, що базуються на тепловій дії або на застосуванні загущених і хімічно активних витісняючих агентів.

В пластових умовах, де в нафті розчинений газ і діє висока температура, в'язкість її значно знижується (інколи в десятки разів) в порівнянні з поверхневими умовами після сепарації. Деякі нафти при охолодженні утворюють колоїдні системи в результаті кристалізації або коагуляції частини компонентів, що входять в її склад (асфальтенів, парафінів). В'язкість таких нафт різко підвищується, при чому швидкість їх руху не пропорційна силі, що прикладається. Такі нафти називаються неньютонівськими.

3. Консистенція. Як і у всіх хімічно неіндивідуальних речовин, у нафті перехід із одного стану в інший проходить поступово. Переходи із рідкого в твердий стан (застигання) та із твердого – в рідкий (плавлення) супроводжується проміжними стадіями загущення і розм'якшення, наслідок чого слід говорити про температурні інтервали.

Звичайно нафта в природних умовах знаходиться в рідкому стані і має консистенцію як у молока або вершків. Але в деяких випадках вона застигає до повної нерухомості навіть при незначному пониженні температури.

4. Температура застигання – це температура, при якій охолоджувана в пробірці нафта не змінює рівня при нахилі пробірки на 45°. При цій температурі нафта перестає бути флюїдом і втрачає здатність текти.

Явище застигання залежить від вмісту парафінів: чим їх більше, тим вища температура застигання нафти. Температура застигання нафт коливається в межах від +26°C до –60°C. Застигання нафт від кристалізації

парафінів з пониженням температури є оборотним процесом: підвищення температури повертає нафту у вихідний стан. Якщо температура застигання нафт вища температури земної поверхні, то це зумовлює осадження парафіну в свердловині та наземному обладнанні. Висхідний потік таких нафт ускладнюється і потребує застосування спеціальних методів (механічна очистка, підігрів тощо).

Іншими причинами застигання нафт є випаровування її низькокиплячих фракцій і окислення. Це приводить до відносного збагачення смолистими речовинами (осмолення нафт), поступової втрати рухомості і перетворенню нафт в напівтверді і тверді шкірки.

5. Температура кипіння нафти. Нафта не має певної постійної температури кипіння, оскільки вона складається із компонентів, які википають в інтервалі температур від 30°C до 600°C. Шляхом розгонки нафти одержують такі фракції:

- петролейний ефір (до 65°C);
- бензинова фракція (65° – 200°C);
- гасова фракція (200° – 300°C);
- газойлева фракція (300° – 400°C);
- масла (400° – 500°C);
- асфальти (вище 500°C).

Залишком після відгонки фракцій є гудрон і нафтовий кокс. Перші чотири фракції нафти відносяться до світлих нафтопродуктів, решта – до мазуту.

Найбільш розповсюджені нафти з виходом бензинової фракції від 20 до 40%. Чим менша густина нафти, тим при більш низькій температурі вона закипає. Як правило, легкі нафти густиною до 0,9 починають кипіти при температурі нижче 100°C, а більш важкі нафти – при температурі вище 100°C.

6. Теплота згорання (теплотворна здатність) нафти дуже велика, є

найвищою серед каустобіолітів і коливається в межах 43–46 МДж/кг (10300–11000 ккал/кг). Для порівняння: теплота згорання торфу (в МДж/кг) – 8, дров – 10, бурого вугілля – 16, кам'яного вугілля – 22, природного газу – 35, мазуту – 39, бензину – 44. Чим менша густина нафти, тим вище її теплотворна здатність.

При розрахунках часто використовують поняття “умовне паливо”, для якого теплота згорання прийнята 29,3 МДж/кг (7000 ккал/кг).

7. Температура (точка) спалаху нафти – це температура, при якій відбувається короткочасний спалах парів нафти, що підігрівається при наявності полум'я або електричної іскри. Температура спалаху тим нижча, чим більший вміст в нафті легких фракцій. В залежності від фракційного складу нафти температура спалаху переважно змінюється від 25 до 120⁰С.

Коли нафта нагрівається до більш високої температури, вона запалюється і горить на поверхні стійким полум'ям. Мінімальна температура, при якій відбувається таке займання, відома як точка запалення. Точки спалаху і запалення характеризують нафту з точки зору її вогнебезпечності і важливі для прийняття застережних заходів при її зберіганні і транспортуванні.

8. Люмінесценція (“холодне світіння”) – це властивість нафти світитись під дією світлового опромінення. Нафти люмінесціюють в ультрафіолетових променях в широкому спектрі. Як правило, легкі нафти мають блакитно–синій колір люмінесценції, а важкі – жовтий, оранжевий і бурий. Ця властивість нафти використовується для виявлення ознак нафти у зразках керна, шламу, буровому розчині. При цьому можна зафіксувати мікроконцентрації нафти (мільйонні частки).

9. Оптична активність – це властивість нафти повертати площину поляризації світла. Як правило, нафти характеризуються правим і незначним кутом повороту площини поляризації (до 2–7 градусів). Оптична активність нафт звичайно служить одним із доказів їх органічного походження, оскільки

вважається, що оптично активні речовини не можуть синтезуватись неорганічним шляхом.

10. Показник заломлення – це обернене відношення швидкості світла в нафті до його швидкості в повітрі. Показник заломлення нафти коливається в межах від 1,40 (легкі нафти) до 1,60 (важкі нафти). Цей показник використовується для визначення типу нафти при малих кількостях, які можуть бути екстраговані із взірців керна і уламків шламу.

11. Електричні властивості. Нафта і природний газ практично не проводять електричний струм і є діелектриками. Питомий опір нафти 10^{10} – 10^{14} Ом, а діелектрична проникність (1,9–2,5) мало відрізняється від води (1,0). Ця властивість дозволяє застосовувати нафту для виробництва ізоляційних матеріалів, а деякі нафтопродукти як ізоляційні масла в трансформаторах, вимикачах тощо.

Оскільки нафта і газ знаходяться в гірських породах, то нафтогазонасичені породи характеризуються високим значення електричного опору на фоні водонасичених порід. Так, нафтонасичений пісковик має питомий опір від 15 до 1000 Ом, а глина – 1–10 Ом.

Нафта при терті легко електризується і здатна деякий час зберігати на своїй поверхні заряд. Тому, наприклад, при перекачуванні нафти трубопроводом може виникнути іскра, яка здатна викликати спалах парів легких фракцій та вибух всієї маси.

12. Розчинність. Нафта добре розчиняється в органічних розчинниках: в бензолі, хлороформі, сірковуглецю, ефірі тощо. У воді нафти практично не розчиняється при звичайних умовах, але може утворювати з нею стійкі емульсії. Дуже низька і розчинність води у нафті. З підвищенням температури взаємна розчинність води і вуглеводнів збільшується. Ця обставина важлива для розуміння можливих форм міграції нафти.

Сама нафта є добрим розчинником для таких речовин як йод, сірка, каучук, жири, рослинні смоли тощо.

13. Поверхневий натяг – це властивість нафти зменшувати свою поверхню шляхом протидії силам, які прагнуть змінити її форму. Поверхневий натяг є характеристикою поверхні поділу двох фаз і може визначатись двома способами:

а) роботою утворення одиниці площі цієї поверхні (виражається в Дж/м²);

б) силою, яка діє на одиницю довжини контуру поверхні поділу фаз і прагне скоротити цю поверхню до мінімуму (виражається в Н/м або дн/см; 1 дн/см=10⁻³Н/м=1 мН/м).

Поверхневий натяг є результатом дії молекулярних сил і спричиняється підвищеною здатністю молекул притягується одна до одної на поверхні рідини, що межує з повітрям або іншим газом. Коли молекули сильно притягаються між собою, поверхневий натяг характеризується більшою величиною. Слабке притягання молекул визначає малу величину поверхневого натягу.

На поверхневий натяг нафти впливають такі основні фактори:

1) кількість активно–поверхневих речовин (смола, нафтових кислот), що знаходяться в нафті. Чим менше в нафті таких речовин, тим більша в неї величина поверхневого натягу на межі водню;

2) характер фазового стану речовини, з якою стикається нафта. При цьому поверхневий натяг нафти при стиканні її з водою менший (15–30 мН/м), ніж при стисканні її з повітрям (25–35 мН/м). Для порівняння: вода на межі з повітрям має поверхневий натяг близько 70 мН/м. Поверхневий натяг пластової води на межі з нафтою залежить від сольового складу води і складу нафти і коливається від 1 до 25 мН/м, а дистильованої води на межі різних нафт – від 20 до 35 мН/м;

3) густина нафти. Чим більша густина нафти, тим більший її поверхневий натяг на межі з повітрям і тим менший на межі з водою;

4) тиск і температура. При підвищенні тиску поверхневий натяг нафти

дещо збільшується, а при підвищенні температури – зменшується.

Поверхневий натяг суттєво впливає на рух нафти в надрах і має велике значення для процесу нафтовидобутку, особливо із застосуванням заводнення, оскільки чим менший поверхневий натяг води, тим вище її вимивна здатність і тим більше буде коефіцієнт витіснення нафти водою.

Молекулярні сили зчеплення між водою і породою більші, ніж між нафтою і породою. Це приводить до витіснення нафти водою, тобто до переміщення (міграції) нафти в породі. Для поліпшення видобування нафти на промислах використовують поверхнево–активні речовини (ПАР), які змінюють (зменшують) поверхневий натяг рідин з метою зменшення витрат пластової енергії на подолання сил поверхневого натягу нафти.

В наслідок великого поверхневого натягу нафти її плівки на воді мають круглясту форму і при поділі такої плівки на частини останні зразу ж з'єднуються знову в одно ціле. Цим нафтові плівки відрізняються від залізистих, які мають гострокутні контури і після розбивання їх на частини не об'єднуються.

14. Стисливість – здатність нафти змінювати об'єм під дією тиску. Характеризується коефіцієнтом стисливості (пружності) C , який дорівнює відношенню об'єму нафти до його початкового об'єму при зміні тиску на одиницю:

$$C = -\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{Па}^{-1}),$$

де, ΔV – зміна об'єму нафти;

V –початковий об'єм нафти;

ΔP – зміна тиску.

Позначка “мінус” показує, що нафта зменшується в об'ємі при підвищенні тиску.

Нафти на поверхні мають низькі значення C (близько $5 \cdot 10^{-10} \text{Па}^{-1}$). Нафти в пластових умовах, які вміщують значну частину розчиненого газу,

мають підвищений C ($150 \cdot 10^{-10} \text{Па}^{-1}$).

15. Осадка нафти – це властивість нафти зменшувати об’єм при підйомі її із надр на поверхню внаслідок дегазації і зниження температури. Осадка нафти показує, на скільки процентів зменшується об’єм пластової нафти при вилученні її на поверхню, і виражається співвідношенням:

$$U = \frac{V_{\text{пл}} - V_c}{V_{\text{пл}}} \cdot 100,$$

де, $V_{\text{пл}}$ – об’єм пластової нафти; V_c – об’єм цієї ж нафти на поверхні після сепарації; U – коефіцієнт осадки нафти.

Коефіцієнт осадки нафти використовується при підрахунку запасів і при інших розрахунках у вигляді об’ємного коефіцієнта пластової нафти.

Об’ємний коефіцієнт пластової нафти (b) – це відношення об’єму пластової нафти ($V_{\text{пл}}$) до об’єму цієї ж нафти після сепарації (V_c):

$$b = \frac{V_{\text{пл}}}{V_c},$$

Об’ємний коефіцієнт – величина безрозмірна і чисельно дорівнює об’єму, що займає в пласті стандартний (тобто при 20°C і 0.1МПа) кубометр нафти. Значення об’ємного коефіцієнта змінюється від 1.0 до 3.0, але найчастіше – в межах 1,1–1,8. Більші значення характерні для легких газонасичених нафт великих глибин, а значення близькі до 1 – для важких дегазованих нафт приповерхневої зони.

Між вказаними коефіцієнтами існує такий взаємозв’язок:

$$U = \left(1 - \frac{1}{b}\right) \cdot 100$$

16. Газовміст пластової нафти S (або пластовий газовий фактор) – це кількість газу V_g , розчиненого в одиниці об’єму пластової нафти $V_{\text{п.н.}}$ виміряна в стандартних умовах:

$$S = \frac{V_r}{V_{п.н.}}$$

Від кількості розчиненого в нафті газу залежать всі її найважливіші властивості: густина, в'язкість, стисливість, об'ємний коефіцієнт тощо.

Газовміст виражають в $\text{м}^3/\text{м}^3$ або $\text{м}^3/\text{т}$ і визначають при дегазації проб пластової нафти. Звичайно для нафтових покладів $S=10 - 500\text{м}^3/\text{м}^3$. Деколи на невеликих глибинах трапляються нафти, в яких практично відсутній газ. Такі нафти називаються “мертвими нафтами”. Газовміст завжди менший від розчинності газу в нафті, тобто тієї максимальної кількості газу, яка може бути розчинена в одиниці об'єму пластової нафти при певних термобаричних умовах і яка ще утворює з нафтою однорідну рідку систему.

17. Тиск насичення нафти газом $P_{\text{нас}}$ – це максимальний тиск, при якому розчинений в нафті газ починає виділятися у вільний стан при зменшенні пластового тиску $P_{\text{пл}}$. За тиском насичення роблять висновок про ступінь насиченості нафти газом. Якщо $P_{\text{пл}}=P_{\text{нас}}$, то пластова нафта називається насиченою. При $P_{\text{пл}}>P_{\text{нас}}$ пластова нафта буде недонасичена газом. Якщо тиск в пласті падає нижче тиску насичення, то із нафти виділяється розчинений газ. Чим більша різниця між $P_{\text{пл}}$ і $P_{\text{нас}}$, тим сприятливіші умови для ефективної розробки покладу. Бажано якнайдовше не допускати зниження пластового тиску нижче тиску насичення, щоби запобігти виділенню з нафти розчиненого газу і тим самим – переходу на роботу покладу при менш ефективному режимі розчиненого газу. Для покладу з газовою шапкою тиск насичення дорівнює пластовому тиску на контурі нафта газ.

Тиск насичення залежить від складу нафти, газу, співвідношення їх об'ємів в покладі і пластової температури. Величина тиску насичення тим менша, чим легша нафти, жирніший газ і нижча температура. Характерно, що наявність в газі азоту приводить до значного збільшення тиску насичення.

18. Теплове розширення. Нафти при нагріванні підпорядковуються загальному закону теплового розширення рідин, який виражається

формулою:

$$V_t = V_0(1 + \alpha t),$$

де V_0 і V_t – об'єми нафти при 0°C і $t^\circ\text{C}$; α – коефіцієнт теплового (об'ємного) розширення нафти, який показує, на яку частину свого початкового об'єму зміниться об'єм нафти при зміні температури на 1°C (α нафт змінюється в межах $(2-20)10^{-4} 1/^\circ\text{C}$; причому більш важкі нафти характеризуються більш пониженим значенням α).

Коефіцієнт теплового розширення нафти має велике практичне значення при різних теплових перерахунках їх об'ємів (наприклад, розрахунки нафтосховищ, цистерн і т.п.).

19. Колір. Колір нафти буває різний: від світло-жовтого і коричневого до темно-бурого і чорного. Часто нафти характеризуються зеленкуватим або червонуватим відтінком. Забарвлення нафти залежить від кількості смолисто-асфальтенових речовин: чим їх більше, тим, як правило, нафта темніша.

20. Запах. Приємний (для нафтовиків) бензиновий запах нафт обумовлений вмістом в них вуглеводневих сполук. Причиною неприємного запаху нафт звичайно є сірчані сполуки, особливо сірководень і меркаптани. Саме тому меркаптани часто вводять як домішки в газопроводи для попередження про витік газу із труб.[21]

1.6. Вплив хімічного складу на технічну характеристику масел

1.6.1. Хімічний склад масляних фракцій

Класифікація нафтових масел і основні показники їх якості.

Нафтові масла широко застосовують в різних областях техніки аж до ракетної, атомної і космічної. На сьогодні світове виробництво масел перевищує 30 млн. т/год. Від правильного застосування масел багато в чому залежить надійність і довговічність роботи різного устаткування, набагато дорожчого, ніж самі масла. Однією з тенденцій сучасного розвитку техніки є

максимальне збільшення терміну служби змащувальних матеріалів і скорочення витрат на технічне обслуговування. Якість масел покращують вдосконаленням технології їх виробництва і широким використанням високоефективних присадок.

Залежно від призначення нафтові масла виконують наступні основні функції:

- зменшують силу тертя між контактуючими поверхнями;
 - знижують зношуваність поверхонь, що труться;
 - захищають метали від корозійної дії довкілля;
 - відводять тепло, що виділяється в результаті тертя, і охолоджують деталі;
 - ущільнюють проміжки між зв'язаними деталями;
 - видаляють з поверхонь, що труться, забруднення і продукти зносу, тертя, що утворюються в зоні.
- нафтові масла служать робочими рідинами в гідравлічних передачах;
 - створюють електричну ізоляцію в трансформаторах, конденсаторах і масляних вимикачах;
 - знижують вібрацію і шум;
 - захищають деталі вузлів тертя від ударних навантажень;
 - використовуються для приготування присадок, мастил і т.п.

Практично неможливо отримати масла, які добре виконують всі вказані функції. В цьому немає необхідності, оскільки залежно від умов використання масла виконують лише одну - дві основні функції, що і забезпечують їх надійну роботу.

Нафтові масла класифікують за різними принципами :

1. За способом видобутку або залежно від виду нафтової сировини їх поділяють на: дистиляти, отримані з масляних фракцій вакуумної перегонки мазуту; залишкові, отримані із залишку від вакуумної перегонки мазуту (гудрону); змішуванням базових масел дистилятів один з одним або із

залишковими маслами отримують масла, що компаундують. Самостійну групу складають загущені масла, що готуються введенням в базові масла полімерних присадок.

2. За способом очищення залежно від використовуваних реагентів розрізняють масла кислотно-лужного, кислотно-контактного, селективного, адсорбційного очищення, а також масла гідрогенізаційних процесів (гідроочистки, гідрокрекінгу і т. п.).

3. За призначенням (сферами застосування) виділяють наступні групи масел : змащувальні, консерваційні, електроізоляційні, гідравлічні, технологічні, вакуумні, медичні і парфумерні (білі).

Основними показниками експлуатаційних властивостей для більшості нафтових масел є: стабільність до окислення, змащувальна здатність, в'язкісно - температурні, захисні і корозійні властивості. Експлуатаційні властивості можуть змінюватися залежно від призначення та умов використання масел. [8]

В'язкісно – температурні властивості. В'язкість є важливим показником фізико - хімічних і експлуатаційних властивостей нафтових масел. Вона визначає надійність режиму мастила в умовах гідродинамічного (рідинного) тертя. Вплив в'язкості на вказані експлуатаційні характеристики масел в значній мірі пов'язаний з температурою: при низьких температурах від в'язкості масел залежать пуск двигуна, циркуляція в системі мастила і здатність охолоджувати; при високих температурах — забезпечення гідродинамічного режиму мастила (“рідинного клину”) і мінімальні витрати через щілини.

В'язкість масел залежить головним чином від складу і будови вуглеводневих компонентів, і зростає із збільшенням їх молекулярної маси, циклічності і мірі розгалуженості, а також із збільшенням вмісту смолисто-асфальтенових речовин. Залежно від умов роботи машин і механізмів (температури, навантажень, швидкостей) застосовують товарні масла

в'язкістю від 4—6 мм²/с при 50°С до 60—70 мм²/с при 100°С. У автомобільних карбюраторних двигунах використовують масла в'язкістю 6—10 мм²/с при 100 °С, у дизельних двигунах — 8—16 мм²/с . В умовах експлуатації залежно від режиму тертя відбувається своєрідне саморегулювання в'язкості: при охолодженні в'язкість масла збільшується, одночасно зростає сила тертя, що приводить до нагрівання масла і зниження його в'язкості. Аналогічно впливає і частота обертання. Значення показника в'язкості при підборі масел настільки велика, що її абсолютне значення покладене в основу класифікації і маркування багатьох змащувальних масел. Так, в класифікації моторних масел цифри, що входять в їх маркування (М-6Б, М-16В, М-10Г і т. п.), означають в'язкість при 100°С.

Поряд з величиною в'язкості для масел, що працюють в широкому діапазоні температур, важлива її зміна залежно від температури, тобто в'язкісно - температурні властивості. Умовним показником цієї зміни є індекс в'язкості (ІВ) і коефіцієнти, що виражають співвідношення в'язкості при різних температурах. Нафтові масла при високих температурах сильно розріджуються, а при низьких втрачають рухливість із-за різкого зростання в'язкості.

Чим нижча в'язкість масел однакової хімічної природи, тим менше зростає вона з пониженням температури. Проте в'язкісно - температурні властивості навіть малов'язких масел не відповідають вимогам до сучасних масел по температурному діапазону працездатності. Значного поліпшення в'язкісно - температурних властивостей нафтових масел досягають використанням в'язкісних присадок — полімерів різного складу і молекулярної маси (поліметакрилатів, поліізобутиленів, вінілів). В результаті отримують так звані загущені масла, розробці, вивченню властивостей і використанню яких присвячені багато чисельні дослідження Е. Р. Семенідо.

Залежно від умов використання нафтові масла повинні зберігати рухливість при температурах до - 20 — - 60 °С. При охолодженні масло

поступово переходить з рідкого в твердий стан, що супроводжується втратою його рухливості. Чітко вираженої температури цього переходу масла не мають, і про повну втрату їх рухливості умовно судять по температурі застигання. Ця температура залежить перш за все від вмісту і будови високомолекулярних парафінових вуглеводнів, які при охолодженні кристалізуються, що приводить до помутніння масла. Одним із способів пониження температури застигання масел є додавання депресорних присадок, що перешкоджають зростанню і зрощенню кристалів твердих вуглеводнів. За допомогою цих присадок температуру застигання масел можна знизити на 16—20 °С.

Змащувальна здатність. Основними функціями нафтових масел є зниження тертя між твердими поверхнями деталей, що рухаються, зменшення зносу і запобігання його крайніх форм — здирання, заїдання і зварювання металевих поверхонь. Відповідно до цього розрізняють антифрикційні і протизношувальну дії масел, ефективність прояву яких у вузлах тертя визначається сумарним поняттям змащувальна здатність, або змащувальна дія. Під змащувальною здатністю слід розуміти здатність масел обумовлювати малий опір контактуючих поверхонь тангенціальним силам зрушення і високий опір зближенню їх під дією нормального навантаження. Чим менша перша складова і більша друга, тим вища змащувальна здатність масла.

Антифрикційна дія масел (зменшення сили або коефіцієнта тертя) оснований на об'ємному і граничному ефектах. В разі високої швидкості ковзання і малих контактних навантажень поверхні дотичних тіл розділені безперервним об'ємним шаром змащувального матеріалу, і його антифрикційна дія визначається значенням в'язкості. В'язкість масел вибирають залежно від режиму роботи вузла тертя (максимального питомого тиску і швидкості ковзання).

При рідинному терті основну роль в прояві антифрикційної дії масла відіграють склад і будова вихідних вуглеводнів, при граничному терті цей ефект залежить перш за все від складу розчинених в маслі природних ПАР і добавок, що спеціально вводяться. Термічна стабільність граничного шару мала: при 70—100°C, в результаті десорбції поверхнево - активних речовин, що утворюють граничний шар, відбувається його руйнування. У зв'язку з цим для більшості масел із зростанням температури коефіцієнт тертя збільшується. Проте масла з хімічно активними речовинами при підвищених температурах можуть утворювати на металевій поверхні міцну хімічну плівку, що призводить до зниження коефіцієнта тертя. Для збереження постійності цієї величини в масла, що працюють при високих температурах, запропоновано вводити присадки, що володіють високою фізико-хімічною (адсорбційною) і хімічною активністю. При цьому важлива кінетика взаємодії хімічно - активних компонентів масла з металом. Так, якщо швидкість хімічної взаємодії мала (при невисоких температурах), то ефект не виявляється; якщо вона дуже велика, то змащувальна дія замінювалася корозією або корозійно-механічним зносом.

Таким чином, змащувальна дія масел залежить від багатьох фізичних, фізико-хімічних і хімічних явищ і обумовлена процесами адсорбції і хемосорбції на поверхнях твердого тіла і їх модифікуванням.

Стабільність до окислення киснем повітря є одним з важливих показників експлуатаційних властивостей масел. Особливо важливий цей показник для моторних і інших нафтових масел призначених для тривалого вживання без заміни і дозаправки. Дослідженню окислення нафтових масел і вирішенню багатьох важливих проблем присвячені фундаментальні роботи Н. І. Черножукова, С. Э. Крейна, Д. І. Іванова.

При окисленні масел в умовах експлуатації збільшується їх кислотність і погіршуються експлуатаційні властивості. Перше обумовлене накопиченням в маслах низько- і високомолекулярних кислот.

Низькомолекулярні кислоти викликають підвищену корозію металів, особливо кольорових. Підвищення кислотності масел за рахунок високомолекулярних кислот може і не впливати на корозію і знос змащуваних деталей. Хімічна активність високомолекулярних кислот виявляється лише при підвищених температурах і попаданні в масло води. У цих умовах вони взаємодіють з гідроксидом заліза, утворюючи солі, які випадають в осад і каталізують первинні реакції окислення. Накопичення кисневмісних продуктів викликає небажане зростання електропровідності електроізоляційних масел. Високомолекулярні продукти окислення (смоли, асфальтени, карбени і ін.) погано розчиняються в маслах і є причиною осадження на металевих поверхнях лакових плівок, нагару і вуглистих відкладень, а також перегрів деталей.

Окислення масел прискорюється при підвищених температурах, каталітичному впливі деяких металів (міді, свинцю і ін.), автокаталітичною дією продуктів окислення і т.п. Масла окислюються в об'ємі (у картері двигуна і т. п.) і у тонкому шарі (на поверхні підшипників, поршнів двигуна і т. п.). В результаті окислення тонких плівок масла на нагрітих деталях двигуна на поверхні металу утворюються лакові плівки. Лакоутворення зазвичай починається при 230—260°C і досягає максимуму при 300—320 °C. При вищих температурах відбувається термічне розкладання лакової плівки з виділенням газоподібних продуктів. Інтенсивність лакоутворення визначається температурою, складом масла і металу. Стійкість масел до окислення в об'ємі називають інколи хімічною стабільністю. Основні закономірності окислення масел в об'ємі і в тонкому шарі при температурах до 250°C досить близькі. Вищі температури викликають глибокі термоокислювальні перетворення вуглеводнів і посилене утворення летких продуктів.

Процес окислення ефективно гальмується смолистими речовинами, вміст яких в маслах регулюється глибиною їх очищення. Антиокислювальна

дія смол визначається їх складом і будовою. Стабільність до окислення і протикорозійні властивості масел проявляють і деякі сірковмісні сполуки. Проте в промисловій практиці стабільність масел підвищують введенням антиокислюючих присадок.

Непрямі антиокислювачі утворюються в результаті первинних окислювальних процесів і паралельно затримують окислення присутніх вуглеводнів. Такими являються фенольні сполуки і асфальтено – смолисті речовини, які утворюються при окисненні ароматичних і нафтенно – ароматичних вуглеводнів з короткими боковими ланцюгами. Смолисті речовини, які містяться в нафтових масляних дистилятах являються природними антиокислювачами – інгібіторами окиснення. Тому дуже очищене масло окисляється більш інтенсивно, ніж неочищене. В практиці також використовуються : трифенілфосфіт, трикрезилфосфіт, β -нафтиламін, β -нафтол, гідрохінон, пірогалол.

Корозійні та захисні властивості. Надійність і довговічність роботи машин і механізмів багато в чому визначаються ефективністю захисту металевих поверхонь від корозії. Відсутність корозійної дії на метали і захист їх від корозійноагресивних (компонентів зовнішнього середовища - вимоги до всіх нафтових масел). Особливо високі ці вимоги до масел консервації, спеціально призначених для захисту машин і устаткування від атмосферної корозії. Під шаром змащувального матеріалу можуть протікати хімічна і електрохімічна корозія металу.

Корозійна дія масел на відміну від захисної здатності виявляється при підвищених температурах (від 80 до 300° С) і контакті металу з об'ємом масла, в якому водний електроліт відсутній або його кількість украй трохи. В більшості випадків при контакті масел з металами навіть при високих температурах корозія буває змішаною (і хімічною, і електрохімічною). Її викликають деякі сірковмісні з'єднання і нафтові кислоти, що містяться в маслах у вигляді домішок і, як правило, очищення, що видаляються в

процесах. Кислоти утворюються при окисленні вуглеводнів і накопичуються у маслах при зберіганні і експлуатації.

Особлива сильно корозійна дія кислот і сірковмісних з'єднань виявляється в умовах підвищених температур у присутності води.

Розчинена в маслах вода сприяє їх глибшому окисленню. Масла з високою корозійною агресивністю часто сприяють сильному зносу поверхонь тертя. Для поліпшення корозійних властивостей в масла вводять протикорозійні присадки (сірко-, фосфоровмісні органічні сполуки і ін.), дія яких полягає в утворенні адсорбційних і хемосорбційних плівок на поверхні металу. Ці плівки володіють підвищеною стабільністю до руйнування під дією корозійно - агресивних компонентів масел і зовнішнього середовища. Поліпшенню корозійних властивостей масел сприяють і деякі, антиокислювальні присадки, що запобігають окисленню вуглеводнів і що зменшують утворення корозійно - агресивних речовин, а також миючі присадки, - що утримують ці речовини в об'ємі масла.

Очистка мінеральних масел. Нафтові масла є сумішшю вуглеводнів, які містять 20—60 атомів вуглецю, молекулярною масою 300—750 а.о.м. Головним процесом виробництва нафтових масел є вакуумна перегонка мазуту, в результаті якої отримують масляні дистиляти і гудрон (концентрат). Всі подальші стадії виробництва масел зводяться до очищення цих продуктів від смолисто - асфальтенових речовин, поліциклічних вуглеводнів з короткими бічними ланцюгами, високомолекулярних парафінових вуглеводнів, сірко- кисне- і азотвмісних сполук, що погіршують експлуатаційні властивості масел. Залежно від складу і властивостей вихідної сировини в маслі міститься до 80% домішкових продуктів, що підлягають видаленню, тому його необхідно очищати різними способами і з різною глибиною.

Схильність до утворення нагарів у двигунах. В процесі роботи двигунів внутрішнього згорання відбувається утворення нагарів, вуглистих

відкладень на поршнях, клапанах, свічах запалювання, на поршневих кільцях.

Для з'ясування впливу масла на пригорання визначають термічну і термоокиснюючу стабільність масел. Суть методу полягає у визначенні часу, на протязі якого тонка плівка масла нанесена на метал. Під дією заданої температури і в присутності кисню повітря перетворюється в лакоподібну плівку, яка утримує металічне кільце певного діаметру при відриві з силою 1 кг. Чим повільніше змінюється якість масла під дією температури, тим вища його термічна стабільність.

Для зменшення нагарів в склад масел включають речовини, які подрібнюють продукти нагароутворення. Присадкам такого типу присвоєно назву миючих. Вони по-перше, покривають металічні поверхні адсорбційним шаром, попереджуючи тим самим відкладення вуглистих речовин; по-друге, адсорбуючих на частинах нагароутворення перешкоджають їх агломерації в більш крупні частинки.

До миючих присадок відносяться солі органічних кислот і феноляти металів, кальцієві солі нафтових сульфокислот (стеаринової, хлор стеаринової і фенілстеаринової), солі нафтових кислот, які одержуються при окисненні нафтових масел і парафіну. Мила, які мають добру миючу здатність викликають ковзання в підшипниках, які виготовлені з міді та свинцю. Для ослаблення шкідливої дії мил до них додають різні антикорозійні добавки, феноли, складні ефіри. Доброю присадкою є осірчена рослинна олія.[11]

Парафін, церезин і озокерит. Парафіни це продукти білого або жовтого кольору, що складаються переважно з парафінових вуглеводнів нормальної будови. По температурі плавлення розрізняють парафіни рідкі (< 27 °С) і тверді (28—70°С); тверді парафіни поділяються на м'які (28—45 °С), середньоплавкі (45—50 °С) і тверді (50—65°С). У ланцюгах рідких парафінів міститься від 9 до 24 атомів вуглецю, вони на 90—99% складаються з н-

алканів і википають в межах 180—370°C. Тверді парафіни — кристалічні продукти, що містять від 20 до 40 атомів вуглецю в ланцюзі. Окрім n-алканів (75—98%) в твердих парафінах містяться ізоалкани, значно менше нафтонових і ще менше ароматичних вуглеводнів з довгими бічними ланцюгами. Молекулярна маса парафінових вуглеводнів складає 350—420.

З підвищенням температури плавлення парафінів в'язкість їх збільшується і при числі атомів вуглецю в молекулі 40 складає близько 8 мм²/с при 100°C. Щільність індивідуальних парафінових вуглеводнів при температурі їх плавлення однакова і коливається від 777 до 782 кг/м³.

Під час переходу парафіну з твердого стану в рідкий і навпаки його об'єм змінюється — відповідно збільшується або зменшується на 11—15%. Міра зміни об'єму залежить від питомої ваги і молекулярної маси. Вміст масла впливає на температуру плавлення парафіну. З його збільшенням температура плавлення знижується. Очищені парафіни можуть бути матовими або прозорими. Матовість обумовлена оптичною анізотропією його кристалів, а також тріщинами між ними. При тривалому зберіганні парафін стає прозорішим, що пояснюється рекристалізацією, що відбувається в нім. До експлуатаційних властивостей відносяться твердість, механічна міцність, еластичність і ін. Всі вони залежать від хімічного складу, типу зв'язків між молекулами, їх будови і щільності упаковки. При однаковій температурі плавлення парафіни мають більшу твердість, ніж церезини. Парафіни при випробуванні в статичних умовах мають високу механічну міцність, тоді як в динамічних умовах вони крихкі.

Промисловістю виробляється широкий асортимент твердих нафтових парафінів різного призначення: високоплавкі парафіни з інтервалом температури плавлення від 50 до 58°C при вмісті масла не більше 0,8% (мас), неочищені парафіни з температурою плавлення 45—52 °C і вмістом масла не більше 2,2% (мас), що відрізняються високим вмістом n-алканів; харчові парафіни, що отримуються з парафінових дистилятів малосірчистих нафт,

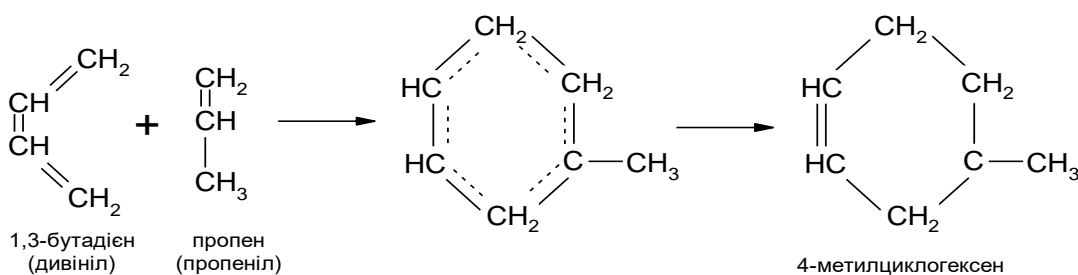
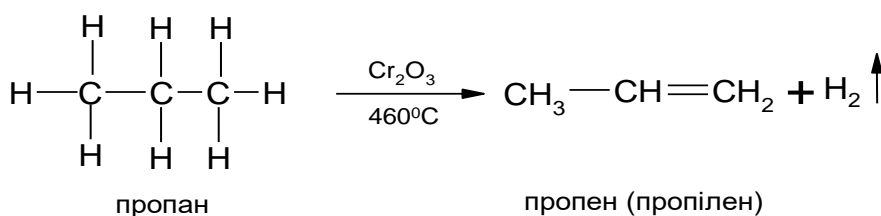
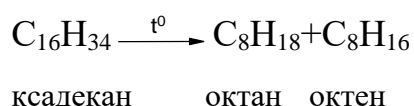
відносяться до парафінів високого ступеня очистки. У них не допускається вміст канцерогенних речовин, зокрема 3,4-бензопірена.

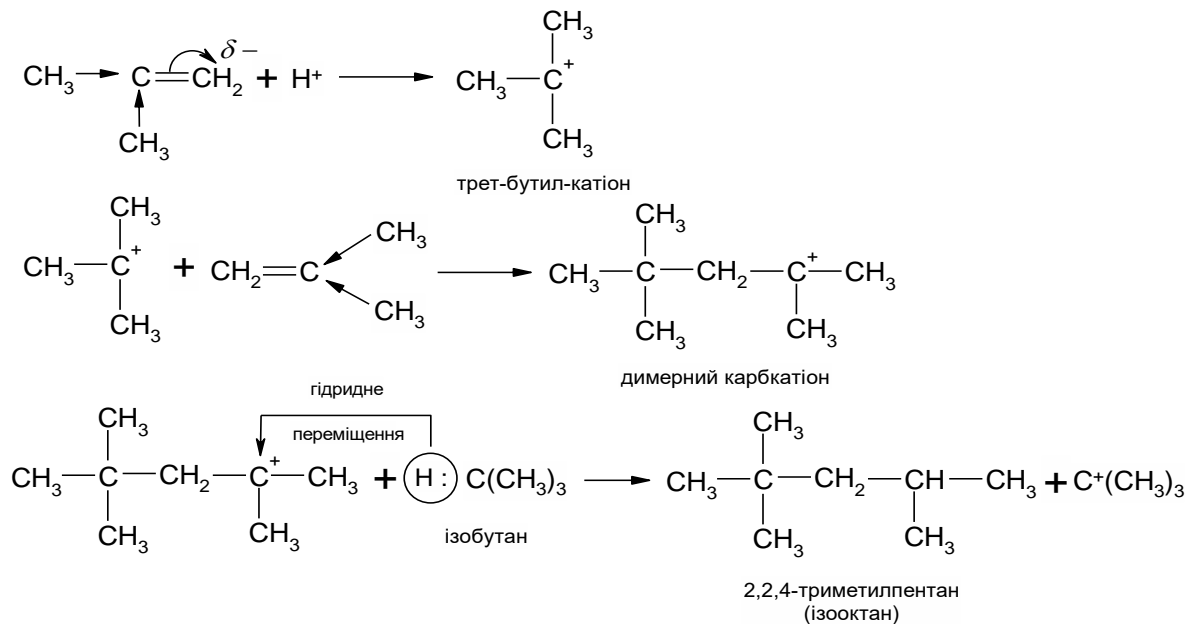
Церезини це кристалічні продукти від жовтого до коричневого кольору, до складу яких входять нафтеніві і ароматичні вуглеводні з довгими алкільними ланцюгами переважно ізобудови, а також високомолекулярні парафінові вуглеводні нормальної та ізобудови. Молекулярна маса церезинів складає від 500 до 750. На відміну від парафінів церезини при однаковій молекулярній масі мають вищі температури плавлення, в'язкість і питому вагу, вони менш тверді і пластичніші, ніж парафіни.[15]

РОЗДІЛ 2. ТЕРМІЧНІ І КАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ

2.1. Хімія термічної переробки нафти

Термін крекінг (розтріскування) підкреслює основну реакцію процесу розщеплення великих молекул газойля, солярного масла, мазуту і т.п. на дрібні осколки, мілкі молекули бензинових фракцій і молекули крекінг-газу. Однак, фактично в крекінг-процесах ми маємо цілий ряд хімічних реакцій. Поряд з розпадом молекул вихідної сировини на дрібні осколки, відмічені реакції синтезу нових структурних форм з обломків молекул вихідної сировини, реакції відщеплення водню без зміни вуглецевого скелету молекули, реакції приєднання водню до тих чи інших частинок, реакції ізомеризації молекул, реакції замикання відкритих ланцюгів в цикли і розмикання циклів:





Основними типами технологічних процесів деструктивної переробки нафти є :

1. Низькотемпературний крекінг.

Режим : температура нижче 490 °С; тиск – біля 20 атм., сировина – залишки перегонки нафти і важкі дистилятні фракції.

2. Високотемпературний крекінг – процес при високому тиску

Режим: температура 500°С і вище, тиск до 50-70 атм., сировина – гасові і газойлеві фракції.

Призначення процесу – одержання бензину.

3. Високотемпературний крекінг.

Режим : температура 550°С і вище, тиск атмосферний або 2-5 атм.

Призначення – одержання газу багатого насиченими вуглеводнями для промисловості нафтохімічного синтезу.

4. Процес піролізу.

Режим : температура 700-850°С, тиск низький.

Призначення – одержання ненасичених і ароматичних вуглеводнів та смоли піролізу.[19]

2.1.1. Теоретичні основи термічних процесів

Термодинаміка. Термодинамічну ймовірність протікання хімічної реакції визначають по величині зміни в процесі вільної енергії Гіббса. Реакція протікає зліва направо при негативному значенні енергії Гіббса. Для всіх вуглеводнів, окрім ацетилену, з підвищенням температури енергія Гіббса зростає. Чим більшим запасом вільної енергії володіє молекула, тим менше вона стабільна, тобто термодинамічна стабільність всіх вуглеводнів (крім ацетилену) з підвищенням температури падає. Енергія Гіббса алканів і циклоалканів збільшується швидко, алкенів і аренів — повільно. Внаслідок цього співвідношення термодинамічної стійкості вуглеводнів різних класів з температурою змінюється: при температурі до 227 °С найбільш стійкі алкани, при вищій температурі — алкени, алкадієни, ацени. Отже, для переробки алканів в алкени досить простого нагрівання до високої температури. Проте алкени при будь-якій температурі нестійкі до вторинних реакцій, наприклад до полімеризації. Крім того, навіть при відносно низькій температурі термодинамічно можливий розпад вуглеводнів на елементи. Тому загальна термодинамічна рівновага системи з часом зрушується у бік глибоких перетворень (з утворенням водню, метану, смоли, коксу), і час стає одним з основних параметрів, що визначають стан системи. Кінцевий склад продуктів високотемпературних процесів в значній мірі визначається кінетичними закономірностями. Якщо метою процесу є здобуття максимального виходу алкенів, то реакцію треба зупинити у момент їх найбільшої концентрації і не дати можливості системі наблизитися до кінцевої термодинамічної рівноваги.

Кінетика і механізм процесу. Визначенню швидкості реакції передують визначення кінетичного порядку реакції.

Порядок реакції, тобто віднесення реакції крекінгу до мономолекулярної, бімолекулярної або іншого порядку може бути встановлений після проведення серії дослідів крекінгу при одній і тій же

температурі, але при різних початкових концентраціях досліджуваних вуглеводнів із застосуванням формули розрахунку. Основна реакція розпаду молекули парафінового вуглеводню :

$C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$ C_nH_{2n+2} + C_mH_{2m} може розглядатися з деяким наближенням як мономолекулярна. Сюди ж може бути віднесена реакція первинного розпаду вищих олефінів і відрив бокових ланцюгів у циклічних вуглеводнях.

Основне рівняння швидкості мономолекулярної реакції:

$d_x / d_t = K(a-x)$, де K - константа швидкості реакції,

t – час реакції,

a – число молів вихідної речовини,

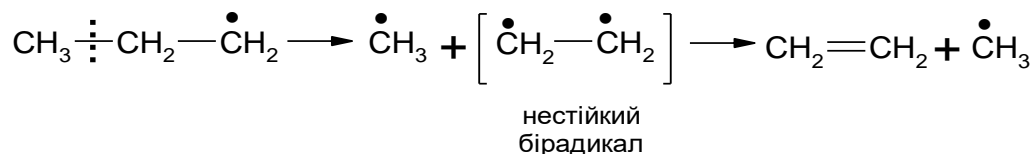
x – число молів вихідної речовини, яка прореагувала за час t .

В рівняння не входить V – об'єм, а значить, швидкість мономолекулярної реакції не залежить від степені розбавлення або концентрації молекул, тобто для реакції в газовій фазі ця швидкість не залежить від тиску.

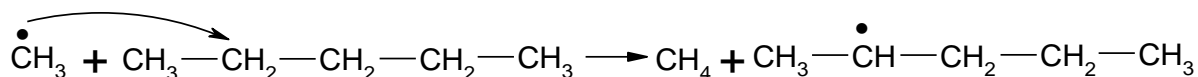
Даний висновок витікає з самої суті мономолекулярних реакцій, в яких кожна молекула реагує незалежно від інших і віддалей між молекулами не повинна впливати на швидкість процесу.

Термічні реакції вуглеводнів протікають головним чином по радикально-ланцюговому механізму. Радикально-ланцюговий механізм термічних перетворень алканів був запропонований американським хіміком Ф. Райсом (1934 р.). Велике значення в створенні теоретичних основ високотемпературних реакцій вуглеводнів мала розроблена академіком Н. Н. Семеновим загальна теорія ланцюгових реакцій (1958 р.).

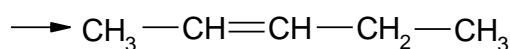
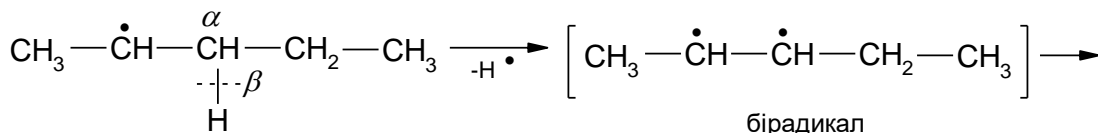
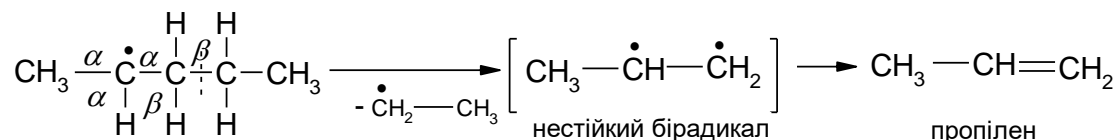
Термічний крекінг є вільнорадикальним процесом. При високій температурі алкани розкладаються на більш прості метильні і етильні похідні, наприклад:



Активні метильні радикали можуть відривати атом водню від молекул інших алканів з утворенням нових вільних радикалів:



Для таких вільних радикалів характерні реакції β-розпаду і диспропорціювання:



2-пентен

Продукти крекінгу розділяють на ректифікаційній колоні. Бензин, який одержують при крекінгу, має високе октанове число, ніж бензин прямої перегонки нафти. Однак, хімічна стійкість такого бензину невисока, оскільки до його складу входять алкени, які з часом окислюються і утворюються смолоподібні продукти.[7]

Таблиця 2.1.

Константи швидкості розкладу індивідуальних вуглеводнів

| Назва вуглеводню | Константа швидкості крекінгу при температурі | |
|------------------|--|--------------------------------------|
| | 500°C | 600°C |
| | K, 10 ⁴ сек ⁻¹ | K, 10 ² сек ⁻¹ |
| Метан | 0,00000044 | 0,0000016 |
| Етан | 0,022 | 0,04 |
| Пропан | 0,35 | 0,41 |
| Ізобутан | 0,89 | 1,0 |
| н-бутан | 1,23 | 1,0 |
| Етен | - | 0,074 |
| Пропен | - | 0,31 |
| Циклопентан | 0,15 | 0,13 |
| Циклогексан | 0,25 | 0,22 |
| Декаліт | 3,7 | 4,9 |
| Бензол | 0,17 | 0,21 |
| Нафталін | 0,0081 | 0,078 |
| Толуол | 0,54 | 1,0 |
| Амілтолуол | 29 | - |

На основі даних таблиці можна зробити висновки:

1. Швидкість реакції розщеплення вуглеводневих молекул знаходиться в різко вираженій залежності від температури і молекулярної маси вуглеводнів.

2. Парафінові вуглеводні розщеплюються з найбільшою швидкістю порівняно з вуглеводнями інших груп. Нафтові вуглеводні мають понижено швидкість розкладу. Ароматичні вуглеводні є найменш здатними до крекінгу.

3. В парафіновому ряду константи швидкості розкладу підвищуються зі збільшенням молекулярної маси. Починаючи з додекана константа швидкості крекінгу парафінових вуглеводнів під тиском являється лінійною функцією числа вуглецевих атомів, тобто прямо пропорційна цьому числу.

4. Виключна стійкість метану надає йому роль інертна, практично не піддається термічному розкладу в умовах крекінгу.

5. Більшість вивчених ізопарафінів являються в термічному відношенні менш стійкими ніж відповідні н- парафіни. Виняток становлять ізопентан і неопентан, які мають високу термічну стійкість.

6. Для нафтового ряду залежність швидкості крекінгу від молекулярної маси аналогічна парафіновим.

7. Для олефінових вуглеводнів залежність швидкості від молекулярної маси при температурах нижчих 500°C і більших 600°C – різна.

Енергія активації радикально-ланцюгової реакції термічного крекінгу н-бутана складає 245 кДж/моль.

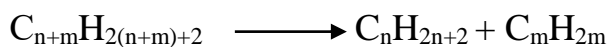
Для реакцій радикалів з алкенами можлива конкуренція мономолекулярного розпаду з бімолекулярними процесами приєднання і заміщення. Напрямок і швидкість реакції в цьому випадку у великій мірі визначаються тиском: при температурі вище 727°C і тиску 0,1 МПа бімолекулярні реакції практично несуттєві. При температурі 427°C і такому ж тиску бімолекулярні реакції протікають, але повільно— їх швидкість приблизно в 7 разів менше швидкості розпаду. При температурі 427°C і тиску 1 Мпа бімолекулярні реакції стають переважаючими.[10]

Теорія молекулярного розпаду. Ця теорія розглядає первинну молекулу і її перегрупування і розпад на дві готові молекули меншого розміру під впливом крекінгу.

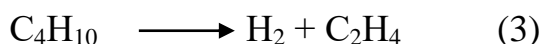
При крекінгу парафінових вуглеводнів ніяких проміжних нестабільних сполук не утворюється.

В якості первинного акта приймається активація молекул вуглеводню, яка переходить за рахунок перескоку електронів, які утворюють С-С зв'язок. Такий перескок приводить до внутрішньої іонізації двох сусідніх атомів вуглецю, накопиченню при цьому при одному вуглецевому атомі 2-ох валентних електронів. При коливаннях атом вуглецю, який одержав

негативний заряд, перетягує на себе атом водню від сусіднього вуглецевого атома і після чого молекула парафінового вуглеводню безпосередньо розпадається на молекулу парафіну меншого розміру, або водню і молекулу олефіна по рівнянню :



Наприклад, розпад н-бутану може бути представлений трьома паралельно протікаючими реакціями:



Експериментальні дані при температурі 575 °С показують, що реакція (1) проходить на 60%, реакція (2) на 30% і реакція (3) на 10%.

Так як С-Н – зв'язок для розриву вимагає більше енергії ніж С-С – зв'язок, то реакція (3) дегідрогенізації йде тільки на 10%.

Для більш складних ніж бутан парафінових вуглеводнів розпад по середині ланцюга домінує над іншими паралельними реакціями.

Лінійна залежність швидкості крекінгу від числа вуглецевих атомів в молекулі підтверджена для вищих парафінів.

Однак, теорія молекулярного розпаду в багатьох випадках не може пояснити склад продуктів крекінгу парафінових вуглеводнів, вплив тиску на крекінг.

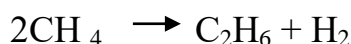
Сучасні дослідження показали, що безпосереднє перетворення молекул в молекули. Як правило проходить дуже важко і може відбуватися при доволі високих температурах. В більшості випадків навіть при відносно високих температурах. ланцюгова реакція переважає над простим молекулярним перетворенням.[5]

2.1.2. Термічний крекінг

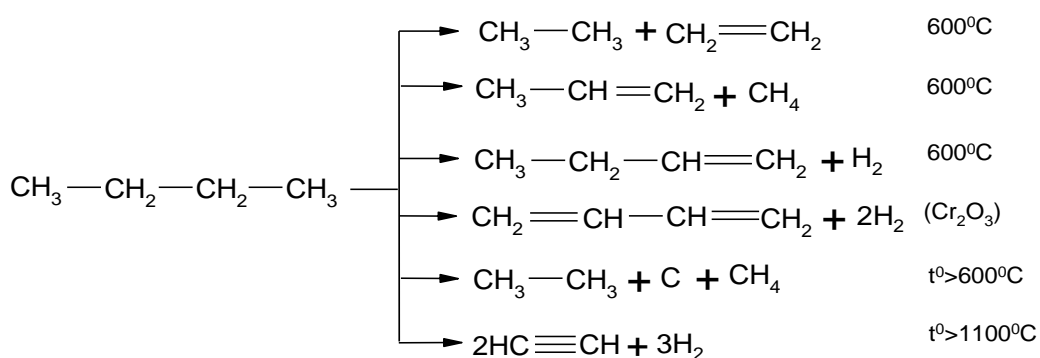
Перетворення алканів. Термічні реакції алканів приводять до утворення нижчих алкенів і алканів. Експериментальні дані по складу

продуктів термічного розпаду алканів добре пояснюються радикально-ланцюговим механізмом реакції.

Метан термічно стійкий. Його термічна деструкція термодинамічно можлива при температурі вище 560°C. Проте з помітною швидкістю реакція протікає при температурі вище 1000 °C. Головними продуктами є етан, етилен, ацетилен, вуглець і водень. Первинну реакцію описують стехіометричним рівнянням:

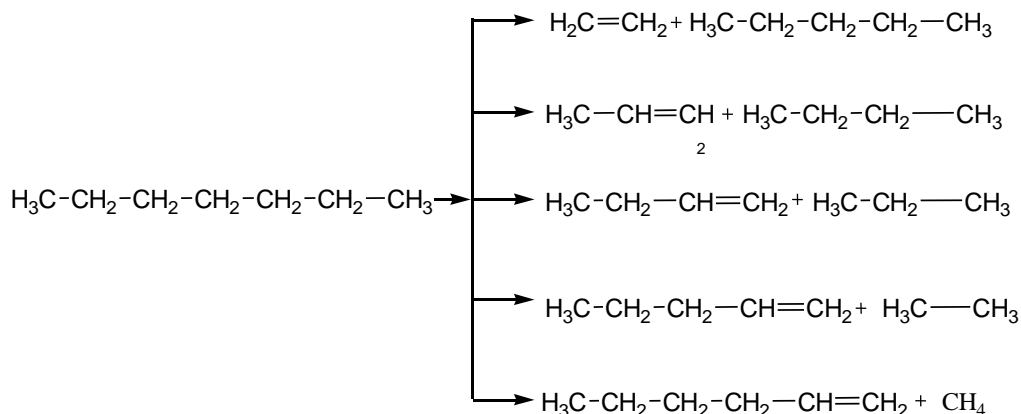


Основна частина продуктів ланцюгової реакції утворюється на стадії розвитку ланцюга, тому сумарний процес крекінгу н-бутану можна описати системою реакцій:



Ізопарафіни дегідрогенізуються легше вуглеводнів нормальної будови.

Починаючи з пентану і вище при температурі до 600°C основною реакцією, яка має місце в початковому крекінгу парафінів, являється розпад на молекули парафінів і олефінів меншої молекулярної маси. В результаті термічного крекінгу гептану утворюється суміш алкенів і алканів, наприклад:



Розпад на елементи (С і Н₂) в умовах звичайного крекінгу протікає порівняно з другими реакціями з дуже малою швидкістю і стає практично можливою лише при температурі вище 700°C. Однак, в присутності металокаталізаторів ця реакція прискорюється і може починатися при 400°C.

По мірі збільшення глибини крекінгу парафінів проходить утворення нафтенів, циклоолефінів, ароматичних вуглеводнів, ізопарафінів за рахунок вторинних реакцій етиленових вуглеводнів між собою і з парафінами.

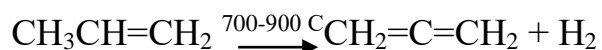
Температура і тиск мають виключно великий вплив на характер розкладу парафінових вуглеводнів.

Низькі температури (500°C і нижче) і високі тиски сприяють більш симетричному розпаду парафінів і незначному утворенню газів. Навпаки високі температури (600°C і вище) і низькі тиски викликають інтенсивне утворення газів і зниження виходу крекінг-бензину.

Перетворення алкенів. Алкени містяться у вихідних нафтяних фракціях і утворюються при деструкції алканів і циклоалканів; їх термічні перетворення визначають склад кінцевих продуктів реакції. Тому вивчення закономірностей термічних перетворень алкенів представляє істотний інтерес.

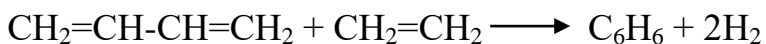
В умовах термічних процесів при температурі 450—500°C термодинамічно можливі реакції розпаду алкенів до нижчих алкенів, алкадієнів і алканів, утворення аренів, а при вищій температурі — ацетилену.

Нижчі алкени (етилен, пропілен) в умовах термічного крекінгу і піролізу піддаються наступним перетворенням:



Для процесу первинних перетворень олефінових вуглеводнів про низьких температурах (до 400°C) і високих тисках характерні реакції полімеризації. При більш високих температурах до 600°C проходить розпад етиленових вуглеводнів, які супроводжуються реакціями конденсації:





При температурах вищих 600°C практично протікають переважно реакції конденсації. А.В.Фрост назвав такі реакції “деструктивна конденсація”.

Механізм хімічних перетворень олефінів пов'язаний не тільки з реакційною здатністю подвійного зв'язку, але і впливом подвійного зв'язку на прості зв'язки між атомами в тій же молекулі.

Згідно правила подвійного зв'язку, простий зв'язок розміщений поряд з подвійним зв'язком, або атомом з вільною валентністю, в вільному радикалі підсилюється, в той же час як наступний зв'язок послаблюється. Це почергове посилення і послаблення зв'язків розповсюджується вздовж молекули, поступово зменшуючись доти, поки на достатньо великій відстані від подвійного зв'язку, перестає бути помітним.

Необхідно відзначити, що в ланцюгу якого-небудь олефіну або радикала посилені і ослаблені не тільки С-С зв'язки, але й С-Н зв'язки.

Перетворення нафтових вуглеводнів. Розклад циклопарафінів в умовах низького тиску і високої температури не супроводжується утворенням вільних радикалів.

Циклопарафіни розпадаються на сполуки, а не на радикали і вслід за первинним розпадом циклопарафінів ланцюгової реакції не наступає. Термодинамічно найбільш вигідний розпад циклоалканів до елементів і дегідрування циклопентанів до циклопентадієнів, а циклогексанів до аренів. Проте швидкість цих реакцій, що вимагають розпаду С—Н – зв'язку, на декілька порядків нижча, ніж швидкість крекінга по зв'язках С—С. Тому головними продуктами крекінгу циклоалканів є нижчі алкани і алкени, дієни і водень.

При крекінгу циклогексану (622°C) реакція розкладу на низькомолекулярні олефіни і діолефіни значно переважає над реакціями дегідрогенізації. Для одержання високих виходів бутадієну запропонований високотемпературний процес (700-800°C) з розбавленням циклогексана або

його гомологів водяною парою або азотом.

Дослідження відкривають шлях промислового одержання бутадієну з фракцій 100-130°C нафтових бензинів.

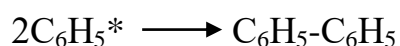
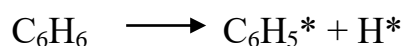
Циклопарафіни з боковими ланцюгами або суміші циклопарафінів з парафінами повинні піддаватися розпаду по ланцюговому механізму.

Радикал, який утворився в результаті розпаду алкана або бокового циклана, взаємодіючи з молекулою циклана, дає циклічний одновалентний радикал.

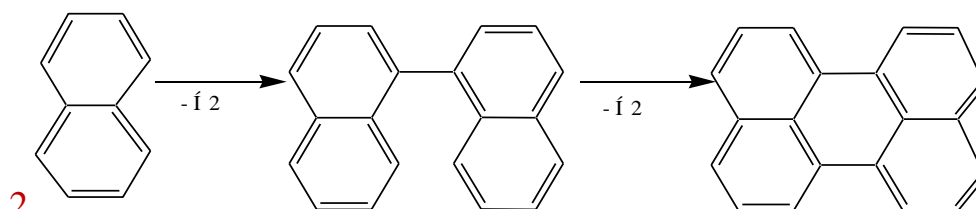
Крекінг ароматичних вуглеводнів. Термічна стійкість аренів сильно змінюється залежно від будови. Незаміщені і метилзаміщені бензол і нафталін значно більш стійкіші, ніж алкани. Термодинамічно можливий розпад незаміщених аренів до елементів, а при дуже високих температурах - розкриття аренового кільця. Проте, виключаючи електрокрекінг, який протікає при дуже високій температурі, незаміщені ацени піддаються практично лише дегідроконденсації. Алкілзаміщені ацени, що мають зв'язок C—C, зв'язаний з кільцем, розкладаються швидше за алкани. Це пояснюється розподілом енергії між зв'язками в молекулі. Основним напрямом перетворення алкіл-аренових вуглеводнів є крекінг алканових ланцюгів і деалкілування.

В умовах термічних процесів здійснюється дегідроконденсація бензолу з утворенням дифенілу і водню:

Механізм реакції — радикально-ланцюговий:

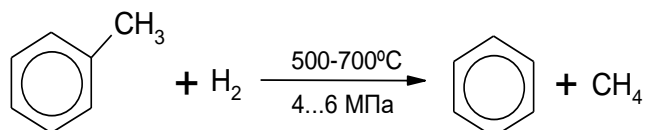


Аналогічно відбувається дегідроконденсація нафталіну:

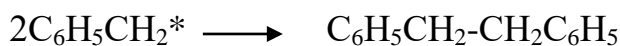
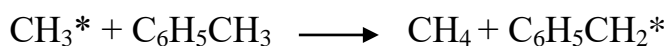
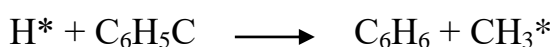
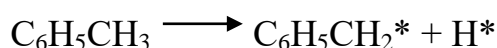


Реакції дегідроконденсації аренів разом з дієновим синтезом і дегідроконденсацією алкенів лежать в основі процесів коксоутворення при термічному крекінгу і піролізі.

За рахунок водню, що виділився при дегідроконденсації частково протікає деметилування:



У початковий період перетворення толуолу відбувається з невеликою швидкістю, оскільки радикальна реакція йде по не ланцюговому шляху:

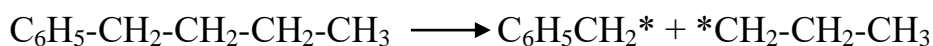


Радикал бензилу малоактивний і вступає головним чином в реакції рекомбінації з утворенням дибензилу, внаслідок чого ланцюг обривається.

Із збільшенням глибини процесу підвищується концентрація дибензилу. За рахунок розпаду аліфатичного С-С зв'язку в дибензилі і розвитку ланцюгового механізму швидкість перетворення толуолу зростає.

Алкілпохідні аренів з довгими бічними ланцюгами в умовах термічних процесів піддаються розпаду алкільних ланцюгів.

Ініціація реакції відбувається шляхом розриву слабкого π -зв'язку С-С, зв'язаного з ароматичним кільцем:



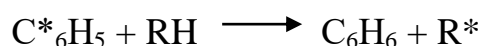
Таким чином, основними продуктами термічного перетворення алкіларенів є стирол, алкан, інші продукти крекінгу з алкановим ланцюгом, а також у меншій мірі толуол і бензол.

Перетворення суміші вуглеводнів. Ланцюгові реакції, які протікають в системі, завжди взаємозв'язані. Швидкість ініціювання радикально-ланцюгового перетворення суміші визначають реакції розпаду на радикали

найменш стабільних компонентів, таких як алкени або алкіларени, що містять ослаблені π -зв'язки С-С. Ініціація є найенергоємнішою стадією ланцюгового процесу. Подальші перетворення радикалів відбуваються зазвичай з дуже невеликими енергіями активації. Унаслідок збільшення швидкості ініціації термічний розпад суміші вуглеводнів у багатьох випадках протікає з більшою швидкістю, чим розпад індивідуальних сполук. Окремі вуглеводні, що розпадаються в чистому вигляді по не ланцюговому механізму із-за малої швидкості ініціації, в суміші можуть перетворюватися по ланцюговому механізму. Таким чином, термічні реакції суміші вуглеводнів здійснюються найчастіше за ланцюговим механізмом.

Крекінг вуглеводнів, таких як бензол, толуол, етилен, пропілен, які дають радикали, стабільні до розпаду, в суміші з іншими вуглеводнями (алканами, циклоалканами) буде сильно гальмуватися. Наприклад, фенільний радикал при розкладанні бензолу приєднується до молекули бензолу, утворюючи дифенільний радикал.

Якщо ж бензол знаходиться в суміші з алканами, то для фенільного радикала можлива і така реакція:



Оскільки швидкість взаємодії фенільного радикала з алканом вища, ніж з бензолом, останній практично витратиться не буде.

В результаті взаємного впливу вуглеводнів на стадії розвитку ланцюга склад продуктів термічного розпаду суміші вуглеводнів відрізняється від продуктів розпаду індивідуальних речовин.[15]

2.1.3. Піроліз

Основне призначення процесу піролізу вуглеводневої сировини — здобуття нижчих алкенів. Процес проводять при 800—900°C під тиском, близьким до атмосферного. Для зниження парціального тиску вуглеводнів сировину зазвичай розбавляють водяною парою. Оптимальною сировиною

для виробництва етилену є етан. Вихід етилену при цьому досягає 80%. Значний вихід етилену спостерігається також при піролізі алканів нормальної будови: з пропану — до 48 %, з бутану — 45 %. При піролізі розгалужених алканів утворюються переважно алкени $C_3—C_4$ і алкадієни, а при високій температурі — також аллен і метилацетилен. Вихід нижчих алкенів при піролізі циклоалканів і аренів невеликий.

Важливим чинником при виборі сировини піролізу є доступність, що в різних країнах визначається способами переробки нафти і газу, що склалися. У США до 70% загального об'єму етилену виробляють з газоподібних вуглеводнів, переважно з етану, природного і попутного газів. У СНД, країнах Західної Європи і Японії, навпаки, основну частину етилену отримують піролізом прямогінних бензинів і газойлей. При піролізі бензинів поряд з алкенами $C_2—C_4$ і бутадієном утворюється метановоднева фракція, значна кількість рідких продуктів, що містять алкени, циклоалкени, алкадієни, арени і інші компоненти. Вихід продуктів при піролізі бензинів різного складу коливається в широких межах, див. таб.2.2.

При піролізі керосино-газойлевих фракцій вихід етилену складає 16—23 %, пропілену — близько 15 %, рідких продуктів — приблизно 50 %. В зв'язку з безперервним зростанням цін на прямогінні бензини і їх недостатніми ресурсами в балансі сировини піролізу очікується збільшення частки природного і попутного газів, а також бензинових фракцій, виділених з газових конденсатів. Усе більш широкого вжитку як сировини піролізу набули вторинні продукти нафтохімії

Таблиця 2.2.

Вихід продуктів при піролізі бензинів:

| | | | |
|----------|-------|-------------------|------|
| Метан | 12-16 | Фракція C_2-C_5 | 6—12 |
| Етилен | 22-32 | Арени C_6-C_8 | 6—13 |
| Пропілен | 10—17 | Важка смола | 4—8 |

Головним чином це відноситься до бензинів-рафінатів, що отримуються після виділення з бензинів риформінгом ароматичних вуглеводнів. Газоконденсатний бензин в порівнянні з прямогінним містить підвищену кількість аренів, а бензин-рафінат — ізоалканів, тому вихід етилену з них приблизно на 10 % нижчий, ніж з прямогінного бензину.

В даний час спостерігається стійка тенденція введення в процес піролізу також важкої вуглеводневої сировини. Ця сировина містить багато аренів, що конденсують, і циклоалканів (до 40—50%), що приводить до підвищеного закоксування змішаника, зниження виходу етилену і великої кількості важких фракцій. Піроліз такої сировини здійснюють в порівняно м'яких умовах: температура 800—820°C, час контакту 0,4—0,5 год . Для інтенсифікації процесів піролізу важких нафтових дистилятів виробляють їх попередню гідрокаталітичну обробку: гідроочистку, гідродearоматизацію, гідрокрекінг і екстрактну деароматизацію. Зменшення вмісту поліциклічних аренів знижує коксоутворення і дозволяє вести процес в тяжчих умовах.

При піролізі деароматизованої сировини отримують майже стільки ж алкенів, скільки з прямогінного бензину. При порівнянні різних схем підготовки вакуумного газойля як сировини для піролізу вітчизняними дослідниками показано, що переважною є схема глибокого гідрування на першому етапі гідрокрекінга під тиском водню близько 15 МПа.

Таким чином, найкращою сировиною для виробництва етилену і пропілену є газоподібні вуглеводні $C_2—C_4$. Проте асортимент інших продуктів незрівнянно бідніший, ніж при піролізі бензину і більш висококиплячих фракції. Оскільки вартість сировини складає близько 70 % собівартості етилену, вибір сировини є важливим економічним завданням і визначається в цілому його доступністю, вартістю і можливістю реалізації всіх супутніх продуктів.[12]

2.1.4. Коксоутворення

Промислові процеси крекінгу характеризуються двома протилежними реакціями : реакцією розщеплення і реакцією конденсації. Якщо в результаті першої реакції утворюється цільовий продукт крекінгу – бензин, то друга реакція веде до перетворення сировини у важкі нафтові залишки і в кінці в кокс.

Промисловий процес коксування – термічний процес обробки крекінг-залишків і пеку піролізу – використовується для виробництва електродного (беззольного) коксу.

Смоли, асфальтени і карбоїди, які утворюються при крекінгу і коксуванні дещо відрізняються від аналогічних речовин, що містяться в сирій нафті. Якщо сировиною для крекінгу була дистильтна фракція, що не містить смол і сірки, то в продуктах конденсації не повинно знаходитись сірки і кисню, а значить ці продукти можна розглядати як високомолекулярні вуглеводні.

Призначення процесу коксування — здобуття нафтового коксу і дистилляту широкого фракційного складу.

Існує декілька модифікацій процесу: періодичне коксування в кубах, сповільнене коксування в неопалювальних камерах, коксування в псевдозрідженому шарі порошкоподібного коксу. Найбільшого поширення набув напівнеперервний процес в установках сповільненого коксування.

Сповільнене коксування нафтових залишків протікає при температурі 490—505 °С і тиску 0,2—0,3 МПа. В результаті коксування окрім нафтового коксу отримують газ, бензин, середні і важкі коксові дистиляти. Вихід продуктів і їх якість залежать від хімічного і фракційного складу сировини і умов коксування.

Вихід коксу із залишку первинної переробки нафти складає 15—25%, з вторинних продуктів — 30—35%. Разом з коксом утворюється значна кількість цінних порошкоподібних і газоподібних продуктів, властивості

яких близькі до характеристик продуктів термічного крекінгу. Їх сумарний вихід досягає 70 % (мас.) у розрахунку на вихідну сировину.

Коксування важких нафтових залишків є одним з найбільш економічних способів перетворення їх в дистильовану сировину. Найбільша ефективність процесу коксування спостерігається при кваліфікованому використанні всіх утворених продуктів.[19]

2.1.5. Продукти крекінгу і піролізу нафтових фракцій

Гази крекінгу і піролізу.

Газ, що містить фракції C_4 , що отримують при крекінг - процесах високого тиску, має, приблизно, наступний :

Таблиця 2.3.

Склад дебутанізованого газу

| | |
|----------|-----|
| Водень | 4 % |
| Метан | 42% |
| Етилен | 4% |
| Етан | 24% |
| Пропілен | 8% |
| Пропан | 18% |

Одержані при тиску менше 7 атм бензин і газ містять більше ненасичених сполук. Такі бензини мають дещо вищі октанові числа, але якість їх погіршується внаслідок вмісту великої кількості небажаних диолефінів. Якість бензинів особливо погіршується при тисках, що наближаються до атмосферного. Процеси при низькому тиску звичайно проводяться при відповідно високих температурах від 565°C до 620°C, оскільки в будь-якій апаратурі реакційний час при низькому тиску дуже малий. Для таких процесів характерні високі антидетонаційні властивості і сильно виражений олефіновий характер бензину і крекінг - газу.

Вихід газу при рідкофазному крекінгу під тиском 10-15%, а при парофазному процесі при низькому тиску складає – 25-30%.

Вихід газу при піролізі – 45-50%.

Підвищення температури викликає більш інтенсивне утворення дрібних молекул. Ріст тиску, що веде до зниження виходу газу.

Склад крекінг-газу є функцією температури і тиску. Зі збільшенням температури росте вміст водню. При крекінгу він складає 5%, при піролізі до 12-14%. [15]

Таблиця 2.4

Склад газів переробки нафтової сировини:

| Компоненти | Газ рідкофазного крекінгу | | Газ парофазного крекінгу | Пірогаз |
|--------------------|---------------------------|------|--------------------------------|---------|
| | | | | |
| Водень | 5,0 | 3,0 | 8,0 | 12,0 |
| Метан | 30,5 | 34,5 | 33,0 | 43,0 |
| Етан | 19,0 | 22,6 | 15,0 | 5,0 |
| Пропан | 16,0 | 16,1 | 7,5 | 1,0 |
| Бутани | 6,0 | 4,9 | 2,5 | 0,2 |
| Етилен | 4,5 | 3,5 | 13,0 | 17,0 |
| Пропілен | 7,5 | 6,9 | 9,0 | 15,0 |
| Бутилени | 6,0 | 3,3 | 7,0 | 2,8 |
| Дивініл | - | - | - | 1,5 |
| Вищі вуглеводні | 5,5 | 5,3 | 5,0 | 2,0 |

2.2. Хімія термокаталітичної переробки нафти

2.2.1. Каталітичний крекінг

Каталітичний крекінг на алюмосилікатних каталізаторах являється одним з найбільш поширених процесів в нафтопереробній промисловості і сприяє значному поглибленню переробки нафти. Частка каталітичного крекінгу в загальному об'ємі нафти, що переробляється, в деяких країнах вельми значна.

У Радянському Союзі перша дослідно-промислова установка каталітичного крекінгу була освоєна в 1946 р.

Цільовим призначенням процесу є одержання високоякісного бензину з октановим числом 90—92 по дослідницькому методу. При каталітичному крекінгу утворюється значна кількість газу, багатого бутан-бутиленовою фракцією (сировина для виробництва високооктанового компонента бензина—алкілата). Установки каталітичного крекінгу є також постачальником сировини для хімічної промисловості: з газойлей каталітичного крекінгу отримують сировину сажі і нафталін; важкий газойль може служити сировиною для виробництва високоякісного коксу.

Ідея вживання каталізаторів для здійснення крекінгу в м'якших температурних умовах, ніж чисто термічним способом, виникла давно. Широко відомі роботи акад. Н. Д. Зелінського, який як каталізатор застосовував хлорид алюмінію; на основі цих робіт ще в 1919—1920 рр. була створена дослідна установка по здобуттю бензину. Хлорид алюмінію був досить активний і дозволяв проводити крекінг в дуже м'якому температурному режимі — приблизно 200 °С. Проте процес супроводився великими втратами каталізатора унаслідок утворення його комплексних сполук з вуглеводнями; крім того, процес характеризувався довгим часом реакції, трудністю здійснення контакту сировини з каталізатором і періодичністю. Вказані недоліки з'явилися перешкодою для створення промислового процесу крекінгу на хлориді алюмінію.

Промисловий каталітичний крекінг, що досяг сучасного рівня розвитку, заснований на використанні алюмосилікатних каталізаторів.

Алюмосилікатні каталізатори крекінгу. До природних алюмосилікатів належать глини. Каталітична дія глини на вуглеводні нафти була вивчена ще на початку цього століття. Так, Л. Г. Гурвіц відкрив явище полімеризації ненасичених вуглеводнів на флоридині. Значні дослідження полімеризації і розпаду вуглеводнів у присутності флоридину були проведені С. В. Лебедевим в 20—30-х роках, проте промислова розробка крекінгу на алюмосилікатних каталізаторах була здійснена дещо пізніше (у 1936 р.).

Алюмосилікатні каталізатори, як природні, так і синтетичні, є високопористими речовинами з питомою поверхнею від 100 до 600 м²/г.

У перші роки розвитку промислового каталітичного крекінгу як каталізатори використовували природні активні глини типу монтморилоніту (мінерал складу $H_2Al_2Si_4O_{10} \cdot 2H_2O$) і деякі інші модифікації, наприклад каолін. Ці глини відрізнялися співвідношенням кількостей оксиду кремнію (SiO_2) і оксиду алюмінію (Al_2O_3).

Для видалення забруднень з поверхні природних каталізаторів їх обробляли сірчаною кислотою. В результаті такого активування з природного алюмосилікату видаляються натрій, калій, кальцій і залізо, що є небажаними компонентами (наприклад, присутність заліза викликає глибоке дегідрування сировини, таке, що супроводиться утворенням водню і підвищеним коксоутворенням на каталізаторі).

Можливість отримувати алюмосилікатні каталізатори певного хімічного складу і структури привело до того, що вже в середині 50-х років велика частина промислових установок працювала на синтетичних каталізаторах. Сучасні алюмосилікатні каталізатори, як правило, синтетичні.

Синтетичні каталізатори мають аморфну структуру. Їх отримують взаємодією розчинів рідкого скла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ і сульфату алюмінію $Al_2(SO_4)_3$. При змішуванні розчинів утворюється гідрозоль алюмосилікату натрію

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-21\text{SiO}_2$, який потім переходить у форму гідрогеля. При цьому у вихідний розчин сульфату алюмінію додають сірчану кислоту, що дозволяє регулювати рН суміші і відповідно швидкість коагуляції.

Швидкість коагуляції значно впливає на структуру утвореного алюмосилікагелю. На більшості сучасних установок застосовують мікросферичний каталізатор; розмір основної маси часток від 0,2 до 1,5 нм. Сферична форма сприяє меншому стиранню каталізатора і знижує ерозію апаратів реакторного блоку, де циркулює каталізатор.

Основою активування алюмосилікатних часток є обробка слабким розчином сульфату алюмінію з метою заміни іонів натрію, що знижують активність каталізатора, на іони алюмінію. Після активування і водного промивання гранули піддають сушці в потоці димових газів; в результаті вміст вологи в каталізаторі знижується з 90—92 до 8—10%, а об'єм часточок зменшується в 7—8 разів. Завершальна стадія —прокалювання каталізатора при 700—750°C. Прожарення надає каталізатору термічну стабільність і механічну міцність. Після прожарення середня вологість каталізатора не перевищує 0,8—1,0%.

Вирішальне значення в розвитку промислового каталітичного крекінгу зіграло впровадження каталізаторів нового типу—на основі цеолітів. Це дозволило різко збільшити вихід бензину і зіграло величезну роль у вдосконаленні каталітичного крекінгу. Природні цеоліти — це мінерали, що є водними розчинами алюмосилікатів кальцію, натрію і інших металів. Так, в мінералі морденіт містяться Ca, Na, Al і Si. Цеолітам властиві кристалічна структура і однорідність розмірів вхідних пор. При видаленні вологи з цеолітів ці порожнини утворюють велику внутрішню поверхню.

Натрієва форма синтетичних цеолітів каталітично найменш активна. Активніші двовалентні катіонні форми — кальцієва, марганцева, але найбільш високу активність цеолітовим каталізаторам надають рідкоземельні елементи — лантан, празеодим, самарій. Натрій шляхом іонного обміну може

бути замінений на будь-який інший метал. Іонний обмін супроводиться включенням відповідного металу в кристалічну решітку цеоліту. В більшості випадків використовуються частково декатіоновані цеоліти (так звана кислотна форма). Чисті цеоліти дорогі і надмірно активні, тому практикується вводити 3—15% цеоліту в аморфний алюмосилікат в процесі приготування каталізатора.

Активність каталізатора — важлива його властивість. Оскільки цільовим продуктом каталітичного крекінгу є бензин, активність каталізатора характеризують виходом бензину. Під індексом активності розуміють вихід бензину (у % мас.) при каталітичному крекінгу еталонної сировини на стандартній установці в умовах стандартного режиму. У зарубіжній практиці існує декілька методів характеристики активності каталізатора, але принципи визначення цих характеристик близькі між собою. При хорошій стабільності витрата свіжого каталізатора не повинна перевищувати 0,05—0,10% від сировини.

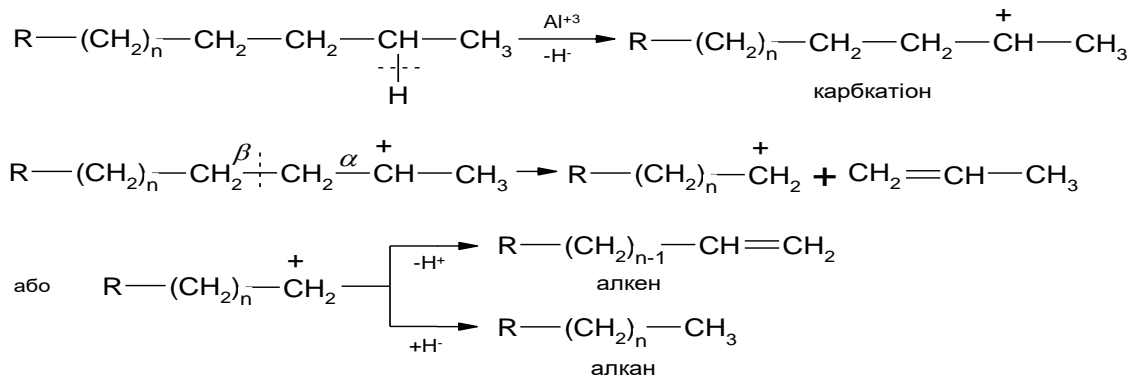
Індекс активності для кристалічних цеолітвмісних каталізаторів рівний 50. Індекс активності аморфних алюмосилікатних каталізаторів зазвичай не перевищує 32—35.

Велике значення для оцінки каталізатора має його селективність (вибірковість), тобто відносний вихід цільового продукту. Селективність алюмосилікатного каталізатора крекінгу визначають зазвичай як відношення виходу бензину до загальної глибини перетворення сировини.

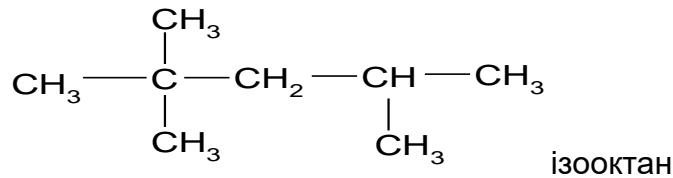
В результаті крекінгу вуглеводневої сировини поверхня каталізатора покривається смолисто-коковими відкладеннями. Для відновлення активності ці відкладення випалюють за допомогою контакту гарячого каталізатора з потоком повітря. Чим вища температура регенерації, тим швидше протікає цей процес. Проте надмірно високі температури викликають спікання речовини каталізатора— тим самим порушується його пористість а, отже, зменшується активна поверхня. Тому необхідно, щоб

катализатор був термічно стабільний при нормальних температурах регенерації (600-750 °С).

Каталітичний крекінг застосовують головним чином з метою одержання розгалужених алканів і ненасичених вуглеводнів. Процес протікає в присутності алюмосилікатних катализаторів або $AlCl_3$ при 450-530°C і приблизно атмосферному тиску. Реакція починається з відщеплення гідрид-іона (H^-) від алкану з утворенням карбокатиона, який за рахунок β -розпаду зазнає подальших змін:



Утворені за допомогою каталітичного крекінгу розгалужені вуглеводні є моторним паливом або високооктановими бензинами. За еталон моторного палива прийнятий 2,2,4-триметилпентан або ізооктан:



стійкість якого до детонації прийнята за 100%.

Марки бензину для заправки автомашин мають цифрову нумерацію, наприклад, бензин марки А-72. Це означає, що бензин веде себе як суміш, яка складається з 72% ізооктану і 28% н-гептану, стійкість якого до детонації прийнята за 0 (нуль).[10]

2.2.2. Продукти каталітичного крекінгу

Режим каталітичного крекінгу зі стаціонарним або циркулюючим каталізатором різний, тому різним є і склад продуктів. Загальне представлення про хімічний склад бензинів приведено нижче. Вихід бензину при каталітичному крекінгу газойля 30-40% за цикл.

Склад газу каталітичного крекінгу вказано в приведеній нижче таблиці. Висока концентрація в газі ізобутану – важливої сировини для процесів алкілування - робить газ каталітичного крекінгу особливо цінним.[11]

Таблиця 2.6.

Груповий хімічний склад дебутанізованих бензинів крекінгу газойля

| Крекінг | Хімічний склад бензину ,% | | | |
|--------------|---------------------------|---------|-----------------------|-----------------------|
| | парафіни | нафтени | Ненасичені вуглеводні | Ароматичні вуглеводні |
| Каталітичний | 56 | 19 | 9 | 16 |
| Термічний | 50 | 14 | 28 | 8 |

Таблиця 2.7.

Склад газу каталітичного крекінгу

| | |
|------------------------|---------------------------|
| H_2 -5,4% | Ізо – C_4H_{10} – 42,9% |
| CH_4 - 9,9% | Н - C_4H_{10} – 3,3% |
| $C_2H_6+C_2H_4$ – 6,1% | Ізо - C_4H_8 - 5,0% |
| C_3H_8 – 20,8% | Н - C_4H_8 – 0,5% |

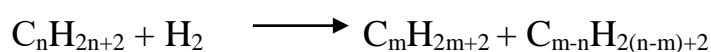
2.2.3. Деструктивна каталітична гідрогенізація палива

Гідрокрекінг – каталітичний процес, призначений для отримання світлих нафтопродуктів (бензину, керосину, дизельного палива), а також зріджених газів C₃-C₄, при переробці під тиском водню нафтової сировини, яка має молекулярну масу більш високу, ніж одержані цільові продукти.

Гідрокрекінг дозволяє одержати широкий асортимент нафтопродуктів практично із будь-якої нафтової сировини шляхом підбору відповідних каталізаторів і умов та є одним з найбільш ефективних і глибоких процесів нафтопереробки.

Хімічні основи процесу. Характеристики продуктів гідрокрекінгу у великій мірі визначаються властивостями каталізатора – його гідруючою і кислотною активністю. Каталізатори можна розділити на такі, які мають високу гідруючу і відносно низьку кислотну активність і такі, що мають відносно невисоку гідруючу і високу кислотну активність.

Перетворення алканів. На монофункціональних гідруючих каталізаторах, які не володіють кислотними властивостями, протікає гідрогеноліз алканів шляхом дисоціації одного з C-C зв'язків на каталізаторі і наступного насичення осколків воднем за схемою:



Швидкість розриву різних C-C зв'язків головним чином залежить від вибраних каталізаторів: на платині швидкості гідрогенізації всіх C-C зв'язків близькі, на нікелі швидше розщеплюються кінцеві C-C зв'язки з утворенням метану.

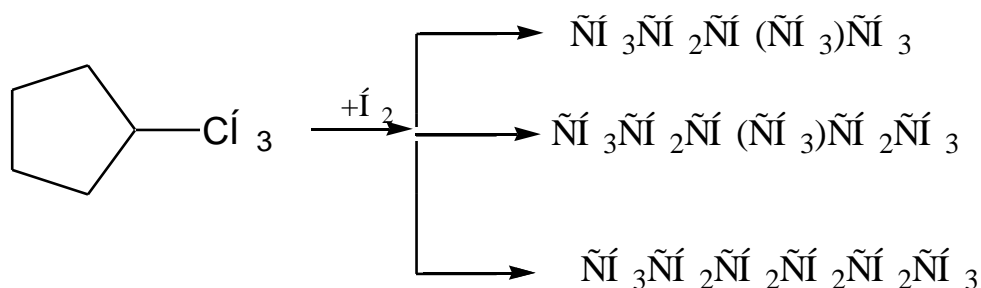
На кислотних та біфункціональних каталізаторах алкани піддаються крекінгу та ізомеризації по гетеролітичному механізму. Спочатку на активних центрах гідрування – дегідрування відбувається дегідрування вуглеводнів з утворенням алкенів. Алкени далі легко перетворюються в карбокатиони на кислотних центрах каталізатора та ініціюють ланцюговий карбокатионний процес, аналогічний каталітичному крекінгу. Як і при

каталітичному крекінгу, швидкість гідрокрекінгу зростає зі збільшенням молекулярної маси алканів. Ізоалкани з третинним атомом вуглецю піддаються гідрокрекінгу зі значно більшою швидкістю, ніж нерозгалужені алкани.

Основні відмінності каталітичного крекінгу від гідрокрекінгу заключаються в тому, що загальна конверсія алканів при гідрокрекінгу вища, ніж при каталітичному крекінгу. Це обумовлено легкістю утворення алкенів на гідруючих – дегідруючих центрах каталізаторів гідрокрекінгу.

Каталізатори гідрокрекінгу практично не закоксуваються, так як алкени піддаються швидкому гідруванню і не встигають вступати у подальші перетворення.

Перетворення циклоалканів. Перетворення незаміщених і метилзаміщених моноциклоалканів в присутності гідруючих каталізаторів заключаються головним чином у гідрогенолізі – розчепленні кільця по зв'язкам. На біфункціональних каталізаторах з відносно низькою кислотною активністю розрив відбувається по С-С зв'язкам в β-положенні по відношенні до замісника, що пояснюється утворенням третинного карбокатиона і його розпадом по β-зв'язку. Наприклад, при температурі 250-270⁰С під тиском водню 2,1 МПа на алюмоплатиновому каталізаторі метилциклопентен перетворюється в 2-метилпентан, 3-метилпентан і н-гексан у співвідношенні 7:2:1 за наступною схемою:



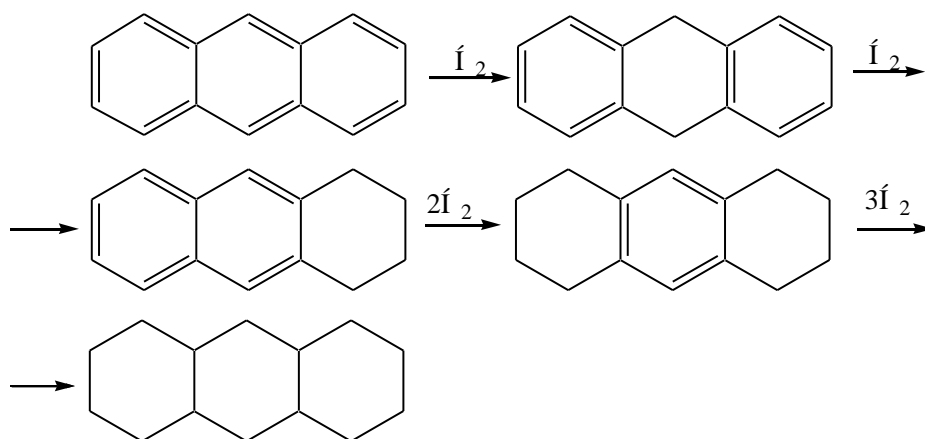
На каталізаторах з високою кислотністю і низькою гідруючою активністю протікають в основному реакції ізомеризації шестичленних

циклоалканів в п'ятичленні і за положенням замісників. Розщеплення кільця відбувається лише у невеликій кількості.

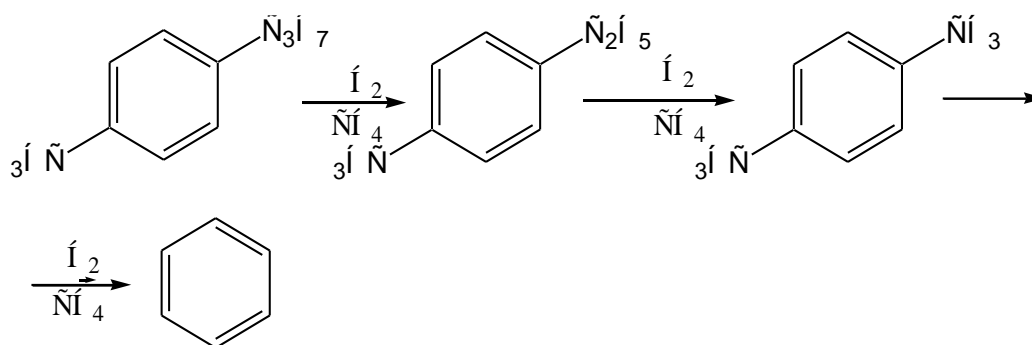
Перетворення алкенів. Алкени на кислотних центрах каталізатора перетворюються в карбокатиони і вступають в реакції, характерні для цих частинок. Вони ізомеризуються і піддаються розпаду по β -правилу. Одночасно на гідруючих центрах відбувається насичення алкенів – як вихідних, так і утворених при розпаді.

Перетворення аренів. На каталізаторах з високою гідруючою і низькою кислотною активністю відбувається насичення аренових кілець. Арени гідруються важче ніж алкени. Приєднання водню до будь-якого подвійного зв'язку протікає з виділенням тепла, гідрування бензолу в 1,2-дигідробензол ендотермічне. Подальше гідрування 1,2-дигідробензол йде легко і екзотермічно. Гомологи бензолу гідруються важче, ніж бензол, внаслідок просторових утруднень при адсорбції на поверхні каталізатора.

Гідрування першого кільця в полі циклічних аренах відбувається швидше, ніж гідрування бензолу, що пояснюється нерівномірним розподіленням π -електронної густини в полі циклічних сполуках. Наприклад, швидкість перетворення антрацену в 9,10-дигідроантрацен в 3,3 рази більша, ніж швидкість гідрування бензолу.



Алкілбензоли на каталізаторах з високою гідруючою активністю піддаються подальшому гідрогенолізу, в основному з послідовним відщепленням метану:



Гідрювання аренів і циклоалканів із руйнуванням останнього кільця протікає порівняно повільно. Відносно повільно проходить також гідрокрекінг аланів. Таким чином, в продуктах реакції накопичуються похідні моно циклічних аренів і циклоалканів, а також алкани.

Каталізатори процесу. Асортимент каталізаторів гідрокрекінгу достатньо великий, що пояснюється різноманітністю призначення процесу. Зазвичай вони складаються з таких компонентів: кислотного, гідруючо-дегідруючого і зв'язуючого, який забезпечує механічну міцність і пористу структуру.

В якості кислотного компонента використовують цеоліти, оксид алюмінію, алюмосилікати. Для посилення кислотності в каталізатор вводять галоген, додаткові оксидні добавки чи проводять попереднє деалюмування чи декатіонування цеоліту.

Гідруючим компонентом служать метали - Pt, Pd, Ni, Co, Fe, а також оксиди чи сульфідні Мо, W. В якості промоторів найчастіше використовують реній, родій, іридій, рідкоземельні елементи.

Оптимальні результати гідрокрекінгу досягаються при використанні каталізаторів з високою кислотною і помірною гідруючою активністю.[19]

2.2.4. Риформінг, каталітична ароматизація.

Каталітичний риформінг є незамінним елементом нафтопереробного заводу. Основне призначення процесу — здобуття високооктанового

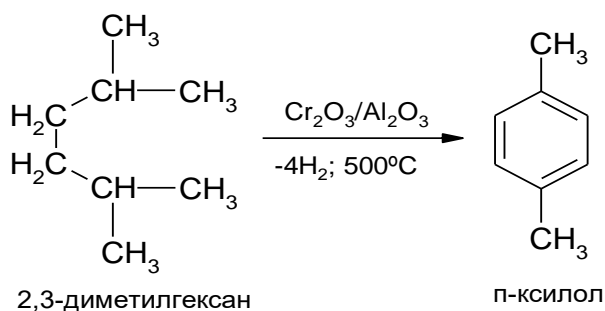
компонента товарних автомобільних палив з низькооктанових бензинів, що отримують, за рахунок їх ароматизації.

Відомо, що основна маса прямогінних бензинів, має низьке октанове число. В результаті каталітичного реформінга цих фракцій отримують 80—85% бензина-каталізата з октановим числом 80—90 по моторному методу (90—100 по дослідницькому). Окрім прямогінних бензинів як сировину каталітичного риформінга використовують дистиляти вторинного походження — бензини коксування, термічного і гідрокрекінгу.

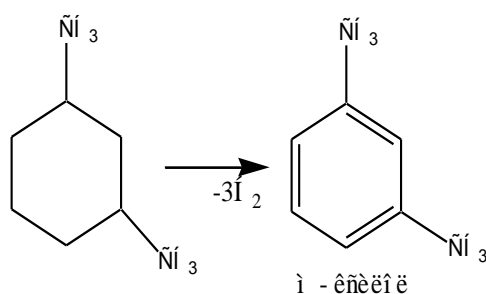
Вихід всіх цих фракцій відносно невеликий (зазвичай 15—20%), тому загальний об'єм сировини, що переробляється на установках риформінгу, а також потужність окремих установок не настільки великі, як при каталітичному крекінгу.

Ще однією стимул-реакцією до розвитку каталітичного риформінгу є потреба хімічної промисловості в моноциклічних ароматичних вуглеводнях — бензолі, толуолі, ксилолах, етилбензолі. Основними продуктами, виробництво яких базується на цих вуглеводнях, є синтетичний каучук, миючі засоби, волокна, пластмаси і багато інших цінних матеріалів.

Ароматизація бензинів при риформінгу здійснюється за рахунок дегідрогенізації шестичленних нафтенів і дегідроциклізації парафінів. Основною реакцією, що протікає при каталітичному риформінгу є дегідрогенізація шестичленних нафтенів. Здатність цих нафтенів в присутності нікелю і металів платинової групи практично без залишку перетворюватися на відповідні ароматичні вуглеводні при 300°C була відкрита Н. Д. Зелінським ще в 1911 р.

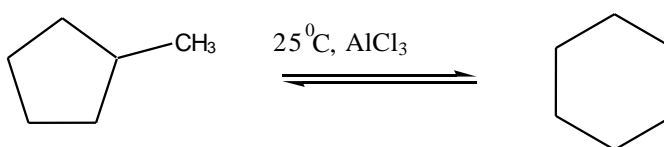


Дегідрогенізації піддаються лише шестичленні нафтени, які можуть перетворюватися при цьому на ароматичні вуглеводні — циклогексан, метил-циклогексан і ін. З диметилциклогексана отримується відповідний ізомер ксилолу, хоча пізніше було показано, що на сучасних каталізаторах може відбуватися перегрупування метильних груп з наступним дегідруванням молекули.



Реакція дегідрування оборотна. При 300°C ізобарно-ізотермічний потенціал утворення циклогексану рівний 185 кДж/моль, а для бензолу 178 кДж/моль; за цих умов реакція йде лише у бік дегідрування, яке супроводжується зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. З підвищенням температури рівновага усе більш зсувається вправо: при 500°C ізобарно-ізотермічні потенціали утворення циклогексану і бензолу складають відповідно 302 і 216 кДж/моль, тобто різниця цих величин зростає з 7 до 86 кДж/моль.

П'ятичленні нафтени, що містяться в бензинах, безпосередньо не дегідруються, але у присутності платинових, платино-ренієвих і інших активних каталізаторів риформінгу п'ятичленні нафтени, що містять алкільні групи, ізомеризуються у відповідні шестичленні, здатні далі до дегідрогенізації. Наприклад, метил-циклопентан ізомеризується в циклогексан:



Ізомеризація алкілциклопентанів в алкілциклогексани при підвищених

температурах промислового риформінгу пояснюється тим, що швидкість перетворення алкілциклогексанів, що утворилися, в ароматичні вуглеводні значно більша, чим швидкість вказаної ізомеризації.

Іншою важливою реакцією ароматизації є дегідроциклізація парафінів. При облагороджуванні низькооктанових бензинів у присутності оксиду хрому і деяких інших каталізаторів при 500—550°C парафінові вуглеводні перетворюються на ароматичні (С.І. Каржев). Було встановлено (Б. Л. Молдавський і Г.Д. Камушер), що існує прямий зв'язок між вихідним парафіном і ароматичним вуглеводнем, що утворюється, а також що олефіни циклізуються легше, ніж парафіни, і це, очевидно, є проміжною стадією при циклізації парафінів. Дегідроциклізація протікає легко при 300—310°C у присутності платинованого вугілля (Б. А. Казанський, А. Ф. Плата). Так, н-октан утворює о-ксилол і етилбензол. В цілому ж дегідроциклізація парафінів протікає значно менш глибоко, чим дегідрогенізація нафтенів. Ароматичні вуглеводні утворюються не лише з нормальних парафінів, але також з парафінів ізобудови.

Дегідроциклізація парафінів відбувається через стадію утворення олефіну, його подальшу циклізацію до нафтену і дегідрування нафтену в ароматичний вуглеводень. Не дивлячись на те, що при температурах промислового риформінгу (~500°C) ця реакція, здавалося би, термодинамічно маловірогідна, утворення навіть малих концентрацій нафтенів викликає їх швидке перетворення на ароматичні вуглеводні. Проте в цілому дегідроциклізація парафінів протікає значно повільніше і менш селективно, чим дегідрогенізація нафтенів, і супроводиться крекінгом (точніше гідрокрекінгом) вихідних молекул, оскільки утворені олефіни насичуються воднем. Легкі парафіни C₅—C₆, що утворюються, частково також піддаються ізомеризації, проте для цієї реакції сприятливі нижчі температури.[20]

Розробку промислової каталітичної ароматизації бензинів проводили спочатку на відносно малоактивних і малоселективних каталізаторах типу оксидів хрому і молібдену. Це вимагало високих температур (до 540°C), що викликало підвищення кількості побічних реакцій крекінгу. При роботі на малоактивному і малоселективному промислового алюмо-молібденового каталізаторі в системі підтримували відносно невисокий тиск (1,4 Мпа), каталізатор необхідно було регенерувати через кожних 6—8 годин і кожен реактор потрібно було дублювати. При цьому невисока активність каталізатора дозволяла розраховувати лише на більш-менш повну дегідрогенізацію нафтової частини сировини і на досить мале перетворення парафінів.

Каталізатори. Подальший розвиток і вдосконалення процесу риформінгу йшов у напрямі розробки високоактивних і високоселективних каталізаторів, які дозволили б по можливості понизити тиск в системі (що перешкоджає протіканню основних реакцій), зменшити частку побічних реакцій гідрокрекінгу і глибше залучити в ароматизацію парафінові вуглеводні.

Важливим етапом розвитку каталітичного риформінгу є перехід від оксидних молібденових до платинових каталізаторів.

Промислові платинові каталізатори відносяться до біфункціональних:

1) активний носій (оксид алюмінію, алюмосилікат) володіє як протонними, так і апротонними кислотними центрами, на яких протікають карбоніонні реакції — ізомеризація нафтових кілець, гідрокрекінг парафінів і часткова ізомеризація низькомолекулярних парафінів, що утворюються, і олефінів (з подальшим насиченням олефінів воднем);

2) платина, що тонко диспергує на поверхні носія, володіє гідруючими-дегідруючими властивостями.

Активність носія посилюється при подачі до його поверхні галогену (хлор або фтор відповідно у вигляді HCl або HF). Галоген (переважно хлор) вводять в період регенерації каталізатора або разом з сировиною. Дегідруюча

активність платиногового каталізатора досягає максимуму при вмісті платини на оксиді алюмінію всього 0,08%, проте промислові каталізатори містять 0,5—0,6% Pt.

Активний платиновий каталізатор дозволяє здійснювати риформінг в дещо м'якшому режимі, ніж на алюмо-молібденовому каталізаторі.

Вказані переваги платиногового каталізатора сприяли його широкому поширенню в промислових модифікаціях процесу реформінга. Зазвичай процес каталітичного риформінгу на платиновому каталізаторі називають платформінгом.

Термін роботи каталізатора досягає 4-5 місяців. При регенерації платина повертається на 100%.[15]

РОЗДІЛ 3. ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИСТКИ НАФТОПРОДУКТІВ

3.1. Очистка масляних фракцій нафти і нафтопродуктів

3.1.1. Сірчаноокисла очистка масляних дистилятів

Поліциклічні ароматичні, нафтеніві, нафтенно-ароматичні вуглеводні, асфальтено-смолисті речовини повинні бути видалені з масляних дистилятів, так як вони легко окислюються, дають шкідливі осадки і знижують індекс в'язкості. Це також стосується кислот, фенолів, сірчистих сполук та інших домішок.

Необхідно відмітити, що повна очистка від смолистих речовин і поліциклічних ароматичних вуглеводнів з короткими боковими ланцюгами може бути шкідливою, так як вони захищають від окиснення молекулярним киснем нафтени і малокільцеві ароматичні вуглеводні.

Концентрована сірчана кислота є важливим деасфальтуючим реагентом. Основна дія її направлена на очистку масляних дистилятів від асфальтено-смолистих речовин ненасичених сполук і частини поліциклічних ароматичних вуглеводнів. По швидкості взаємодії з сірчаною кислотою окремих груп сполук, які є в маслах розподіляються в такому порядку:

азотні сполуки > асфальтени і смоли >олефіни >феноли >ароматичні вуглеводні >нафтенно-ароматичні >нафтеніві кислоти >нафтени >парафіни.

Парафінові і нафтеніві вуглеводні при звичайній температурі реагують з концентрованою сірчаною кислотою тільки при наявності третинного вуглецевого атома.

На ароматичні вуглеводні концентрована сірчана кислота діє частково сульфуючи їх, частково розчиняє. Зі збільшенням довжини бокових ланцюгів і кількості ланцюгів екрануючих ароматичні ядра в ароматичних вуглеводнях, як в моноциклічних і поліциклічних росте стійкість цих вуглеводнів проти дії сірчаної кислоти. Аналогічно виникає екранування ароматичних ядер нафтенівіми циклами.

Поряд з сульфокислотами ароматичні вуглеводні утворюють іноді сильфони за рахунок вторинних реакцій між сульфокислотами і ароматичними вуглеводнями:



Розчинність ароматичних вуглеводнів в сірчаній кислоті знижується зі збільшенням довжини і кількості бокових ланцюгів вуглеводню.

При низьких температурах розчинення ароматичних вуглеводнів в H_2SO_4 переважає над реакціями сульфонування.[1]

Очистка поліциклічних нафтоєвих і нафто-ароматичних вуглеводнів H_2SO_4 в звичайних умовах відбувається повільніше, ніж в ароматичних.

Асфальтени в процесі очистки піддаються згущуванню і коагуляції і осаджуються разом з частинами кислого гудрону.

Смолисті речовини (нейтральні смоли) масляних дистилятів різні по походженню: деякі з них утворилися в результаті окислювальної полімеризації кисневих і сірчистих сполук нафти, інші є продуктами конденсації ароматичних і нафто-ароматичних вуглеводнів.

Тому частина смол розчиняється в H_2SO_4 без зміни, друга частина під дією H_2SO_4 піддається конденсації з утворенням асфальтенів, які далі реагують з H_2SO_4 ; третя частина смол при дії на них H_2SO_4 на холоді утворюють сульфокислоти.

Азотисті основи реагують з H_2SO_4 з утворенням солей, розчинних в кислотному шарі.

Сірчисті сполуки вилучаються з масел H_2SO_4 гірше, ніж з бензинів.

Обробка 10% H_2SO_4 дистилятних масляних фракцій сірчистих нафт знижує вміст сірки тільки на 30 %.

Нафтоєві кислоти при очистці сірчаною кислотою частково розчиняються в кислоті, частково сульфуються, при цьому карбоксильна група не руйнується; високомолекулярні нафтоєві кислоти сульфуються

значно легше, ніж низькомолекулярні. Кислоти однієї і тієї ж фракції сульфуються тим легше, чим вища їх питома вага і показники заломлення світла.

Кислий гудрон, який утворюється при очистці складається з вуглеводнів нейтральних смол, асфальтенів, карбенів і карбоїдів, асфальто-оксонієвих сполук, непрореагованої H_2SO_4 , сірчистих сполук азотистих основ, нафтових жирних кислот, асфальтогенових кислот, кислих ефірів H_2SO_4 і сульфонової кислот.

Кисле масло нейтралізується розчином $NaOH$. При цьому сполуки кислотного характеру утворюють солі, які переходять в лужний розчин.

Кінцевою стадією очистки є промивка масла водою.[21]

3.1.2. Очистка масел відбілюючими глинами

Масляні фракції очищені H_2SO_4 містять крім смолистих речовин, поліциклічні речовини, полімери, середні ефіри H_2SO_4 , сульфокислоти і т.п.

Видалення цих домішок з масляних фракцій виконується адсорбцією їх активними глинами. Механізм адсорбції пояснюється функцією гідроксилів, які знаходяться на поверхні силікагелю і алюмосилікагелю, які взаємодіють з молекулами адсорбованих речовин. Тут проявляється особлива роль протонованого водню поверхневих гідроксилів адсорбентів, які мають кислу природу.

Дегідратація силікагелю викликає зменшення адсорбції.

Ароматичні вуглеводні з конденсованими ядрами значно інтенсивніше поглинаються силікагелем, ніж одноядерні.

В заводській практиці одержала розповсюдження контактна очистка шляхом інтенсивного перемішування масла з мілко подрібненою білою глиною.

Для видалення масла смолистих речовин, солей нафтових і сульфокислот контактна очистка проводиться при температурі 70-80°C.

У виробничих умовах очистка масел глинами проводиться безпосередньо після сірчанокислотної очистки. В цьому випадку температура процесу регулюється в межах 180-350°C.

Середні ефіри H_2SO_4 , полімери і сульфокислоти при високих температурах контактної очистки піддаються частковому розкладу, конденсації і окисній дії H_2SO_4 . Названі продукти адсорбуються глинами, а леткі продукти розкладу виносяться перегрітою водяною парою, яка вводиться в реакційну суміш.

Видалення смолистих речовин при контактній очистці проходить в мінімальних кількостях.

Слабкі органічні кислоти, які знаходяться в маслах (нафтоєні) глинами не адсорбуються, тому іноді приходиться проводити нейтралізацію масел перед очисткою глинами, або перед сірчанокислотною очисткою.

Для масляних фракцій, які містять багато нафтоєних кислот контактна очистка не вигідна екологічно.

Поряд з контактною очисткою знаходить застосування процес перколяції – фільтрація масла знизу вгору через колону, заповнену зернистим адсорбентом.

Перколяції піддаються малов'язкі масла. В'язкість зменшує дифузію частинок в пори адсорбенту. Для зменшення в'язкості перед перколяцією в масло добавляють лігроїн. З очищеного продукту лігроїн відганяється.[15]

3.1.3. Застосування селективних розчинників для очистки масел

Для очищення і розділення нафтоєної сировини широко використовують процеси, основані на розчинності компонентів сировини в різних розчинниках. Розчинення речовини А в речовині В можливо лише в тому разі, коли міжмолекулярні сили притягання F_{aa} і F_{bb} , що викликають зв'язок між частками чистих речовин А і В, долаються силами F_{ab} , які з'являються при розчиненні цих речовин. Якщо F_{aa} і F_{bb} значно більші F_{ab} , то

молекулярного розподілу не відбувається, тобто дані речовини не розчиняються одна в одній. Таким чином, для розчинення однієї речовини в іншій необхідне досить сильне притягання між молекулами речовини, що розчиняється і розчинником.

При розчиненні компонентів нафтової сировини в розчинниках можуть в тій або іншій мірі виявлятися всі складові сил міжмолекулярної взаємодії. Очевидно, з підвищенням температури роль орієнтаційної взаємодії і водневих зв'язків знижується, роль дисперсійних сил зростає. По здатності розчиняти вуглеводні органічні і деякі неорганічні розчинники можна розділяти на дві групи. До першої групи відносяться розчинники, які при звичайній температурі змішуються з рідкими компонентами сировини практично в усіх відношеннях; розчинність твердих компонентів в них підкоряється загальній теорії розчинності твердих речовин в рідких. Такими розчинниками є, наприклад, неполярні сполуки — низькомолекулярні рідкі і зріджені вуглеводні парафінового ряду, а також сполуки з дуже невеликим дипольним моментом — чотирихлористий вуглець, етиловий ефір, хлороформ і т.д.

Розчинники другої групи є полярними органічними сполуками з високим дипольним моментом: фенол, фурфурол, крезолі, аліфатичний кетон, діетиленгліколь і ін. Розчинність компонентів нафтової сировини в цих розчинниках залежить від їх співвідношення і температури, тобто підкоряється закономірностям, що виявляються при розчиненні речовин з обмеженою взаємною розчинністю. Розчинники, що проявляють різну розчинюючу здатність по відношенню до різних компонентів нафтової сировини, називають селективними розчинниками.

При змішуванні нафтової сировини з розчинниками другої групи і звичайній температурі в сировині розчиняється невелика кількість розчинника. Із збільшенням кратності розчинника (збільшенням об'єму розчинника по відношенню до об'єму сировини) утворюється двофазна система: у одній фазі — нафтопродукт з невеликою кількістю розчинника, в іншій — розчинник з

частиною розчинених компонентів сировини. При подальшому збільшенню кратності розчинника розчинність в нім компонентів сировини підвищується, і при значній кратності розчинника відбувається повне змішування його з сировиною.

При незмінній кратності розчинника з підвищенням температури збільшується вміст розчинених компонентів вихідної сировини, і, нарешті, досягши певної температури, яка називається критичною температурою розчинення (КТР), і вище за цю температуру сировина повністю змішується з розчинником, тобто система стає однофазною. Крива розчинності масляної сировини в полярних розчинниках може бути різною залежно від характеру сировини і розчинника.

Розчинність компонентів сировини в розчинниках другої групи залежить від їх хімічного складу і природи розчинника. За незмінних умов краще всього в них розчиняються полярні компоненти сировини, тобто смоли і інші не вуглеводневі компоненти. Вуглеводневі компоненти сировини є неполярними сполуками і розчиняються в полярних розчинниках в результаті взаємодії постійних диполів молекул розчинника з індукованими диполями молекул вуглеводнів.

Як вказувалося вище, індукований диполь в нейтральних молекулах вуглеводнів зростає із збільшенням сили поля молекул розчинника (його дипольного моменту) і поляризованості молекул вуглеводнів, тобто їх здібності деформуватися під дією зовнішнього силового поля. Найбільшим значенням поляризованості володіють ароматичні вуглеводні, внаслідок чого вони мають найнижчі КТР. За ними слідує нафто-ароматичні нафтові вуглеводні. Найбільш високу КТР мають парафінові вуглеводні нормальної будови, що зумовлено найнижчим значенням їх молекулярної поляризації. Крім хімічної природи на величину КТР впливає і будова молекул вуглеводнів. Так, із збільшенням числа кілець у вуглеводнях їх КТР різко знижується, зі збільшенням довжини алкільних ланцюгів — підвищується.

Як вказувалося вище, розчинність компонентів нафтової сировини в

розчинниках другої групи залежить і від природи розчинника. При оцінці впливу цього чинника на розчинність компонентів сировини слід враховувати дві властивості розчинників, пов'язані з їх природою: розчинювальну здатність і вибірковість. Під розчинювальною здатністю розчинника розуміють його здатність якнайповніше розчиняти компоненти сировини, що підлягають виділенню. Вибірковість розчинника характеризує його здатність чітко відокремлювати одні компоненти сировини від інших.

На вибірковість розчинника також впливають величина дипольного моменту і характер вуглеводневого радикала. При постійному вуглеводневому радикалі вибірковість збільшується із зростанням дипольного моменту розчинника. Функціональні групи по впливу на вибірковість розчинників розташовуються в наступний ряд: $\text{NO}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{COOH} > \text{OH} > \text{NH}_2$. Вплив функціональної групи може гальмуватися впливом різних радикалів. Очевидно, розчинник володіє хорошою вибірковістю лише при певному поєднанні величини вуглеводневого радикала і виду полярної групи.

У промисловій практиці для підвищення розчинювальної здатності широко використовують органічні неполярні розчинники — бензол і толуол. При їх додаванні до сірчистого ангідриду, фурфуролу, фенолу, кетону різко підвищується розчинювальна здатність останніх і знижується КТР, але поряд з цим знижується вибірковість.

При додаванні толуолу до кетону розчинність вуглеводнів підвищується більшою мірою для розчинів в ацетоні, ніж в метилетилкетоні. Іншими словами, додавання толуолу до розчинника з гіршою розчинювальною здатністю (ацетону) викликає більше підвищення розчинювальної здатності.

Зі всіх вуглеводнів масляних фракцій найменшою розчинністю у вибіркових розчинниках володіють тверді вуглеводні парафінового, а також нафтового, ароматичного і нафто-ароматичного рядів з довгими алкільними ланцюгами нормальної будови.

Підвищення температури при даній кратності розчинника також

збільшує розчинність вуглеводнів нафтової фракції до тих пір, поки не буде досягнута КТР, вище за яку вуглеводні повністю змішуються з розчинником і система стає однофазною.

Н. І. Черножуков і Ю. А. Пінкевіч встановили наступні закономірності, пов'язані з КТР селективних розчинників і нафтопродуктів:

а) чим більше в дистиляті, що очищається, міститься ароматичних вуглеводнів, тим нижче його КТР;

б) чим вища температура кипіння дистиляту з однієї і тієї ж нафти, тим вища його КТР;

в) очищений певним розчинником продукт (рафінат) має вищу КТР, ніж сировина;

г) чим глибше очищення, тим вища різниця між КТР очищеної і неочищеної фракції.

Очищення слід проводити при температурі, яка не перевищує КТР, тобто в умовах, коли існує двофазна система. Вибір конкретної температури залежить від вимог, що пред'являються до якості очищеного продукту. Для різних розчинників і сировини температуру очищення знаходять дослідним шляхом.

Кількість розчинника, що подається для очищення, залежить від його властивостей, складу вихідної сировини, необхідної міри очищення, температури і способу екстракції. Збільшення кратності подачі розчинника приводить до зменшення виходу рафінату і поліпшення його якості.[15]

3.1.4. Основи деасфальтизації і депарафінізації масел

Короткі відомості про процес деасфальтизації. У залишках від перегонки нафти (гудронах, концентратах, півгудронах) поряд з високомолекулярними вуглеводнями міститься велика кількість смолисто-асфальтенових речовин. Багато хто із згаданих вуглеводнів цінні як компоненти масел, і відділення їх від смолисто-асфальтенових речовин —

завдання технології очищення нафтових фракцій. Ефективність очищення залишків нафти від смолистих речовин індивідуальними селективними розчинниками невисока навіть при їх високій кратності до сировини. Пояснюється це тим, що не всі складові частини смол добре розчиняються у селективних розчинниках. В основному розчинені в сировині смолисто-асфальтенові речовини можна видаляти обробкою залишків як сірчаною кислотою, так і зрідженими низькомолекулярними алканами. Метод деасфальтизації сірчаною кислотою, особливо в поєднанні з подальшим контактним очищенням вибілюючими глинами, придатний для виробництва залишкових масел з концентратів малосмолистих нафт. Проте внаслідок великої витрати сірчаної кислоти і утворення значної кількості важко утилізованого кислого гудрону даний метод малоефективний.

Процес деасфальтизації гудронів і концентратів зрідженими низькомолекулярними алканами застосовують при виробництві не лише високов'язких залишкових масел, але і компонентів сировини для каталітичного крекінгу і гідрокрекінгу. Як розчинник широко використовують зріджений пропан, особливо при виробництві нафтових масел. На деяких заводах сировину обробляють пропан-бутановою сумішшю.

При температурах, близьких до критичної температури пропану ($96,8^{\circ}\text{C}$), розчинність складових частин масляної сировини зменшується. Відбувається це тому, що з наближенням температури розчину до області критичного стану даного розчинника різко знижується його питома вага а, отже, різко збільшується молярний об'єм. Ці ж показники для високомолекулярних вуглеводнів сировини змінюються відносно незначно. В результаті зменшуються сили притягання між молекулами розчинника і вуглеводнів, що призводить до зниження розчинності.

Розчинність вуглеводнів масляної сировини в пропані в області підвищених температур ($76\text{—}90^{\circ}\text{C}$) зменшується із збільшенням їх питомої ваги і молекулярної маси. Смоли і особливо асфальтени — найменш розчинні

в рідкому пропані компоненти сировини; на цьому засновано використання пропану як деасфальтуючого розчинника. При подальшому підвищенні температури виділяються високомолекулярні вуглеводні поліциклічної будови, в розчині залишаються малоциклічні вуглеводні з довгими алкільними ланцюгами. Розчинність поліциклічних вуглеводнів і смол при наближенні до критичної температури пропану прагне до нуля, а розчинність нафтових вуглеводнів і легких ароматичних продовжує знижуватися. Така залежність розчинювальної здатності пропану від температури (у області, близькій до критичної температури пропану) спостерігається при тиску, відповідної тиску насиченої пари пропану при даних температурах. Створення тиску, що перевищує тиск насиченої пари пропану, приводить до збільшення його питомої ваги і розчинювальної здатності.

Зазвичай процес деасфальтизації ведуть під тиском, що перевищує (інколи на 0,4 Мпа) тиск насиченої пари зрідженого технічного пропану. При змішуванні концентрату нафти з пропаном (або бутанами) перші порції його повністю розчиняються в концентраті. Кількість розчинника, потрібного для насичення сировини, що розділяється, залежить від складу останнього і температури. Чим більше в нім міститься смолисто-асфальтових речовин і високомолекулярних вуглеводнів, тим менше розчинника потрібно для насичення. Чим нижча температура, тим більше розчинника витрачається для отримання насиченої суміші.

Як вказувалося вище, при температурах, близьких до критичної, пропан розчиняє органічні вуглеводні. Таким чином утворюється насичений розчин вуглеводнів в пропані (верхній шар), який знаходиться в рівновазі з насиченим бітумним розчином (нижній шар). Для чіткого розділення сировини на дві фази (масляну і бітумну) кратність пропану до сировини має бути порівняно високою. Внаслідок обмеженої розчинності високомолекулярних вуглеводнів в рідкому пропані. Для виділення з сировини бажаних компонентів масла необхідний великий надлишок

розчинника. Він потрібний також тому, що для чіткості виділення з сировини цінних вуглеводнів процес необхідно вести при підвищених температурах, коли розчинність вуглеводнів в пропані знижується. Це — характерна особливість пропану в порівнянні з багатьма іншими розчинниками (фенолом, фурфуролом і ін.).

При помірних температурах деасфальтизації (40—70°C) із збільшенням кратності пропану якість деасфальтизата покращується, але вихід його зменшується. Після досягнення деякого оптимуму розбавлення, вихід деасфальтизата збільшується, але знижується його якість (за даними Н. Ф. Богданова). При температурах, дуже близьких до критичної температури пропану, оптимальної кратності пропану до сировини не спостерігається; зі збільшенням витрати пропану зростає концентрація в ньому вуглеводнів з вищою питомою вагою, в'язкістю і циклічністю.

Необхідна кратність пропану при осадженні смолисто-асфальтенових речовин залежить від концентрації бажаних вуглеводнів в сировині. Для малосмолистої сировини з високим вмістом парафіно-масляних компонентів потрібна вища кратність пропану, чим для сировини, багаті смолисто-асфальтеновими речовинами.

Головними чинниками процесу деасфальтизації є не лише температура, тиск і кратність пропану до сировини, але і тип розчинника, а також його чистота. Бутан менш селективний, ніж пропан і етан. Метан і етан затрудняють конденсацію пари пропану в конденсаторі-холодильнику. При значній концентрації етану в розчиннику процес деасфальтизації довелося б здійснювати при надмірному тиску, тому в технічному пропані має бути не більше 7% (мас.) інших вуглеводнів того ж ряду, у тому числі не більше 3% етану. Присутність пропілену і бутилену також небажана, оскільки вони підвищують розчинність смол і поліциклічних ароматичних вуглеводнів. У технічному пропані не повинно бути сірковмісних сполук, оскільки вони викликають корозію апаратів і трубопроводів.

Ефективність деасфальтизації залежить також від глибини відбору масляних фракцій при вакуумній перегонці мазуту — вмісту в гудроні фракцій до 500 °С. Як наголошувалося вище, низькомолекулярні фракції деасфальтизата більш розчинні в пропані в області температур, близьких до критичної, чим високомолекулярні. Крім того, внаслідок впливу дисперсійних сил низькомолекулярні фракції діють як проміжний розчинник, що підвищує розчинність в пропані висококиплячих фракцій і смолистих речовин.

В результаті деасфальтизації значно знижуються коксуємість, в'язкість, питома вага, показник заломлення і вміст металів (нікелю і ванадію); останні концентруються в побічному продукті — бітумі деасфальтизації. [9]

3.1.5. Депарафінізація нафти карбамідом

Карбамідна депарафінізація – це новий процес, який застосовується при виробництві палив і малов'язких масел. В результаті одержують не тільки низько застигаюче паливо чи малов'язке масло, але і рідкі чи м'яккі парафіни, які використовуються для виробництва синтетичних жирних кислот і спиртів, α -олефінів, миючих засобів, білково-вітамінних концентратів, поверхнево-активних речовин (сульфонатів, сульфоналів) і ін.

В 1940 р. Бенген відкрив здатність карбаміду утворювати кристалічні комплекси з парафіновими вуглеводнями нормальної будови, а потім було встановлено, що карбамід здатний давати комплексні сполуки також із мало розгалуженими ізопарафінами та циклічними вуглеводнями, спиртами, кислотами, ефірами і іншими сполуками за умови, що в їх молекулах наявні довгі нерозгалужені парафінові ланцюги.

Карбамід NH_2CONH_2 , за даними рентгеноструктурного аналізу може існувати в двох кристалічних модифікаціях: тетрагональній і гексагональній. Чистий карбамід має тетрагональну структуру. Це щільно упакований кристал, який не має вільних прошарків, в яких могли би розміститися молекули інших сполук. В процесі комплексоутворення відбувається

перебудова кристалічної структури карбаміду із тетрагональної структури в гексагональну. При такій побудові між молекулами карбаміду утворюється вільний простір, в якому розміщуються молекули іншої речовини. Діаметр каналу у вузькій частині – 4,9 Å⁰, у широкій – біля 6Å⁰. [9]

Для сполук кожного класу чи даного гомологічного ряду існує мінімальна довжина ланцюга, необхідна для утворення комплексу. Для n-алканів при кімнатній температурі і нормальному тиску вона рівна 6 атомам вуглецю. Вищим членом гомологічного ряду n-алканів, може бути той вуглеводень, для якого енергія утворення комплексу ще перевищує енергію його кристалічної решітки. Комплекс з карбамідом можуть утворювати і довго ланцюгові вуглеводні з короткими боковими ланцюгами чи циклічними структурами розміщеними на кінці ланцюга. Так, при наявності в парафіновому вуглеводні однієї метальної бічної групи для утворення комплексу в прямій ділянці ланцюга повинно міститися не менше 10, а при наявності етильної бічної групи – не менше 24 атоми вуглецю. Алкілзаміщені моно циклічні вуглеводні утворюють комплекс з карбамідом у тому випадку, коли містять прямий алкільний ланцюг з числом атомів вуглецю більше 18, а біциклічні вуглеводні в залежності від характеру циклу – 20-25 атомів вуглецю. [5]

Молекули карбаміду в гексагональній структурі зв'язані між собою водневими зв'язками, які виникають між атомами гідрогену аміногрупи одних молекул і оксигеновими атомами інших. За відсутності сполуки здатної утворювати комплекс, гексагональна структура кристалів карбаміду існувати не може.

В залежності від агрегатного стану карбаміду і n-алкану можливі три типи процесів:



Мольне співвідношення m може бути нецілочисельним, так як на одну молекулу вуглеводню в залежності від числа атомів вуглецю може припадати дробне число молекул карбаміду. На основі дослідження складу комплексів n -алканів з числом атомів вуглецю 6-17 одержана наступна залежність m від числа атомів вуглецю n в молекулі n -алкану:

$$m=0,65n + 1,51$$

Тіомочевина, по дослідженням Феттерлі, утворює аналогічні комплексні сполуки з парафіновими вуглеводнями, що мають розгалужені ланцюги, і деякими циклічними сполуками з певним поперечним перерізом (5,8 – 6,8Å); однак не так вибірково взаємодіють з вуглеводнями як карбамід.

Завдяки проведеним дослідженням знайдено оптимальний режим депарафінації гідроочищеної фракції ДП із суміші уфімської, арланської, туймазинської і західно-сибірської нафти і показана можливість одержання кондиційних ДП і парафінів.

Максимальний вихід парафінів досягається при депарафінації в режимі: вміст карбаміда в розчині 40%, об'ємне співвідношення розчин-сировина - 1:3; концентрація спирту~70%; початкова температура комплексоутворення 60°C; кінцева 35°C; тривалість контактування сировини з розчином карбаміда при кінцевій температурі комплексоутворення 5хв.; розхід промивної фракції~100%(об) на вихідну сировину; температура промивки комплексу 35°C. Сумарний вміст n -парафінових вуглеводнів складає $\geq 98\%$, вміст ароматичних вуглеводнів $\geq 0,5\%$.

Для комплексів карбаміду Редліх і інші автори знайшли майже лінійну залежність між $\lg K$ (при 25°C) і мольним співвідношенням m :

$$\lg K = 2,20 - 0,403m \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

Утворення комплексних сполук карбаміда є екзотермічним процесом. Теплота реакції утворення комплексу складається із теплот трьох процесів:

а) Подолання сил міжмолекулярного зчеплення молекул парафінового вуглеводню, чисельно рівних теплоті утворення;

- б) Орієнтація молекул карбаміду у відношенні молекул парафінових вуглеводнів (екзотермічний процес);
- в) Перетворення кристалічної структури карбаміду із тетрагональної в гексагональну (ендотермічний процес).

Залежність між теплотою утворення комплексу ΔH (ккал/моль) при 25°C і мольним співвідношенням m майже лінійна.

По Редліху, цей зв'язок виражається рівнянням:

$$\Delta H = -6,5 + 2,37m$$

Теплота утворення комплексу і його стійкість зростають із збільшенням довжини молекули парафінового вуглеводню n , тобто із збільшенням його молекулярної ваги.

З метою вивчення можливості збільшення швидкості осадження карбамідного комплексу (КК) з рідким карбамідом в склад суспензії вводили CuSO_4 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Встановлено, що вони понижують рН середовища і підвищують швидкість розшарування фаз. Найбільший вплив добавок електролітів спостерігається в випадку використання непромитого КК, швидкість осадження якого збільшується приблизно в 2 рази, при використанні $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Зміна швидкості осадження в слідуючих ступенях проявляється лише при досягненні рН середовища 7,9 проти 9,4 у непромитого КК. Відмічено, що оскільки після розкладу КК солі перейдуть в розчин карбаміду, необхідно провести додаткові дослідження по депарафінізації в присутності добавок.

Депарафінований рафінат пропонують використовувати як компонент моторного бензину.

Після вилучення ароматичних вуглеводнів із бензинів риформінгу залишається рафінатна фаза, яка включає алкани C_{4-8} і має октанове число 67,8 з вмістом ароматичних вуглеводнів $\leq 0,1\%$. Цей продукт запропоновано використовувати як розчинник або як компонент моторних бензинів. В другому випадку його рекомендовано піддавати ізомеризації, ректифікації,

вилучати з нього н-алкани з допомогою молекулярних сит. Депарафінізований рафінат в цьому випадку трансформується в високооктановий компонент бензину. Приведені результати виконання досліджень властивостей і складу рафіната до і після екстракції н-алканів на молекулярних ситах 5Å, ректифікації. Показано, що компанування ізооктанів в склад бензину дозволяє отримати як етильований (НВ98) так і неетильований (МВ96) бензини. Дано рівняння регресії, яке дозволяє розрахувати октанове число (далі ОЧ) рафіната в залежності від концентрації.[15]

Розчинники. В якості розчинників для карбаміду можуть служити вода, метиловий і ізопропіловий спирти та ін. Використання метилового спирту для даної мети ускладнює вилучення розчинника і регенерацію карбаміда. В ізопропіловому спирті розчинність карбаміду обмежена.

Концентрація карбаміду в розчині його з водою або спиртами повинна бути такою, щоб був надлишок карбаміда, тобто щоб розчин весь час залишався насиченим. Насичення розчину карбамідом ведуть при температурах вище тої, при якій здійснюється процес.

Для пониження в'язкості і покращення масообміну в ряді випадків необхідне розведення вихідного продукту розчинником. Для цієї мети можуть служити бензинові фракції, метилетил-або метилізопропіл кетон, дихлорметан та інші.

Вплив домішок на кінетику комплексоутворення. Домішки в нафтопродукті, що піддається депарафінізації, які знаходяться у завислому стані (нерозчинні тверді парафіни, пил, частинки оксиду заліза і т.п.) або в розчиненому стані (смоли, мила, сірчисті сполуки) і концентруються на поверхні розділу фаз або адсорбуються утвореними комплексами, суттєво впливають на індукційний період комплексоутворення і на його кінетику.

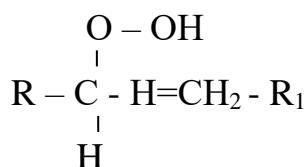
Депарафінізації карбамідом повинні піддаватись продукти попередньо очищені від смол і механічних домішок.[9]

3.1.6. Очистка світлих нафтопродуктів H_2SO_4 і $NaOH$

Ненасичені вуглеводні, які входять в склад крекінг-бензинів мають високі октанові числа. Однак, деякі з цих сполук при зберіганні бензинів утворюють смоли. Які шкідливо впливають на роботу моторів.

Смолоутворення є результатом процесів окислення, полімеризації і конденсації ненасичених сполук, переважно олефінових і діолефінових вуглеводнів.

Процес окислення проходить через проміжні перекисні сполуки. В смолах знайдені гідроперекиси з подвійним зв'язком:



Дієни з ізольованими подвійними зв'язками окислюються повільніше, ніж з кон'югованими зв'язками.

Розпад нестійких перекисних сполук дає альдегіди, кетони і інші окислені атоми молекул, які при дальшій дії кисню утворюють органічні кислоти. Солі заліза цих кислот випадають в осад при зберіганні крекінг-бензинів в резервуарах.

Нижче приведено склад смол:

- масла - 13%;
- органічні кислоти - 87%.

Середня молекулярна маса – 200.

За вміст смол в бензині приймають остаток, який залишається в фарфоровій чашці після випарювання бензину на паровій бані. Вони називаються фактичними смолами.

Для автобензину вміст смол на 100 мл бензину не повинен перевищувати 10 мл.

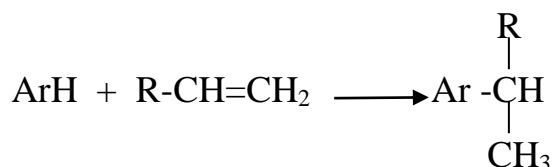
Для характеристики стійкості бензину до смолоутворення при довгому зберіганні користуються величиною індукційного періоду. Під цією назвою розуміють час в хвилинах, на протязі якого бензин поміщений в автономну бомбу під тиском кисню 7 атм., $t - 100^{\circ}\text{C}$ не поглинає кисню. Індукційний період повинен бути не менше 240 хв.

Використовуються інгібітори окислення – ізобутил-н-амінофенол, н-бутил-н-амінофенол, бензил-н-амінофенол.

Переважно бензин з крекінг установки промивається лугом і стабілізується добавкою інгібітору окиснення.

Для одержання більш стійкого бензину з сирого крекінг-бензину видаляють діолефіни при допомозі H_2SO_4 з наступною нейтралізацією і вторинною перегонкою.

H_2SO_4 реагує з ненасиченими вуглеводнями з утворенням кислих і середніх ефірів, полімерів, гідро- і дегідрополімерів. Крім цього завдяки каталітичній дії H_2SO_4 утворюються продукти конденсації олефінів з ароматичними вуглеводнями за рівнянням:



При очистці виділяється SO_2 , що говорить про окиснення при смолоутворенні, а H_2SO_4 відновлюється.

Кислі ефіри утворюються при взаємодії олефінів і діолефінів навіть з розбавленою H_2SO_4 . Утворення середніх ефірів відбувається при підвищеній температурі та при дії концентрованої H_2SO_4 .

Кислі ефіри разом з смолами при відстоюванні переходять в шар кислого гудрону.

Полімерні і середні ефіри розчиняються і переходять в бензин. З підвищенням молекулярної маси олефінів зменшується їх здатність до утворення ефірів і підвищується схильність до полімеризації. Продукти

полімеризації частково переходять в гудрон, а більшість розчиняється в бензині і розділяється з середніми ефірами шляхом відкритої перегонки. Необхідно підтримувати м'який температурний режим, щоб виключити розпад полімерів (перегонка з водяною парою). Основним недоліком сірчаноокислої очистки є великі втрати вуглеводнів, а також корозія і труднощі реалізації кислого гудрону.[11]

3.1.6. Очистка фракцій крекінг-бензину глинами

Технологічно зручна і проста очистка при допомозі адсорбентів. З цією метою використовують відбілюючі глини.

Їх висока адсорбційна здатність може бути підвищена обробкою H_2SO_4 , під дією якої виділяється вільний SiO_2 , що підвищує адсорбційну здатність.

Іноді в промисловості користуються дешевою природною глиною, попередньо висушеною.

При температурах, біля $200^{\circ}C$ найбільш активні діолефіни і деякі олефіни енергійно полімеризуються на поверхні пористого адсорбенту.

Активним початком каталізатора є не тільки SiO_2 , а і Al_2O_3 , які знаходяться в глинах і являються кислотними.

Простота пара фазної очистки на глинах, довгий термін роботи, не треба вести вторинну перегонку та видалення частини сірчистих сполук – все це великі переваги цієї системи очистки. В відношенні стабільності то вона уступає бензину сірчаноокислої очистки.

Метод очистки крекінг-бензинів шляхом концентрування в паровій або рідкій фазі з алюмоокислотним каталізатором при $320-350^{\circ}C$ і $370-400^{\circ}C$ був розроблений українським нафтохіміком Гутирею В. С.

Механізм очистки зводиться, в основному, до пере розподілення водню: дегідрування – гідрування циклічних ненасичених вуглеводнів паралельно в ароматичні і нафтонові вуглеводні. Олефіни з відкритими ланцюгами гідруються при цьому в відповідні парафіни.

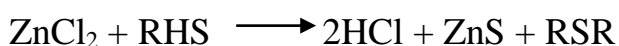
З підвищенням температури вище 400⁰С процес ускладнюється побічними реакціями – в першу чергу реакцією розпаду олефінів.

Каталітична очистка над алюмосилікатами викликає підвищення октанового числа бензинів термічного крекінгу і риформінгу. Цього не спостерігається для бензинів каталітичного крекінгу, який уже піддавався дії алюмосилікатів при самому крекінгу.[19]

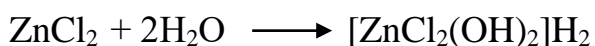
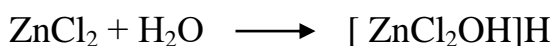
3.1.7. Очистка бензинів хлоридами металів

Одним з оригінальних методів очистки крекінг-бензинів є очистка хлоридами металів $ZnCl_2AlCl_3$ та інші. Найчастіше застосовується цинк. Очистка $ZnCl_2$ проводиться в паровій фазі над твердим безводним $ZnCl_2$, який насаджений на пемзі.

$ZnCl_2$ стимулює полімеризацію діолефінів і найбільш активних олефінів. Парафіни, нафтени і ароматичні з $ZnCl_2$ не реагують. Очищаюча дія $ZnCl_2$ проявляється також в тому, що він реагує з сірчистими сполуками і перетворюється в менш активні речовини:



Для очистки крекінг-бензину можна використовувати і розчин $ZnCl_2$ (60-85%). В цьому випадку діючими агентами є комплексні сполуки $ZnCl_2$ з водою типу аквакислот за реакціями:



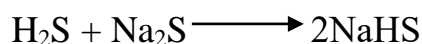
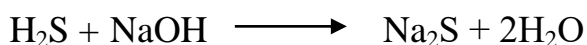
Ці аквакислоти можуть дисоціювати з виділенням водню, а тому проявляють кислотні властивості і діють подібно H_2SO_4 викликаючи полімеризацію діолефінів і олефінів. Застосування $ZnCl_2$ обмежується через сильну корозію в результаті виділення HCl .[15]

3.1.8. Очистка моторного палива від сірчистих сполук

Сірчисті сполуки H_2S , меркаптани, сульфідні є шкідливими

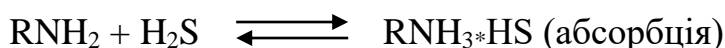
компонентами бензинів – вони викликають корозію, знижують стабільність до окиснення та приємність до високооктанових добавок.

Від H_2S можна проводити фізичну стабілізацію:



Лужні розчини забруднюють навколишнє середовище.

Відома також очистка амінами:



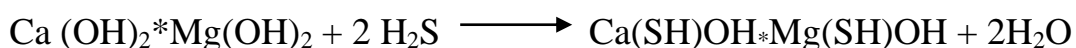
Регенерація амінів відбувається шляхом нагрівання.

Фосфатний процес використовується для газів і дистилятів. Він складається з наступних стадій:



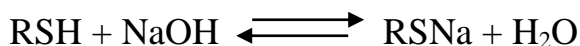
Д.А.Стромом, зав. Кафедрою технології переробки нафти та газу Університету “Львівська політехніка” розроблений метод очистки від H_2S за допомогою доломітів ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) випалених і загашених водою.

Реакція йде по рівнянню:

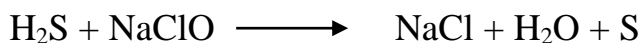


Десорбція відбувається перегрітою парою.

З їдким натром реагують також меркаптани по рівнянню:



Найбільш повне видалення з бензинів досягається гіпохлоритом; сірководень при цьому перетворюється в сірку з невеликою кількістю H_2SO_4 .



Сірка в бензині викликає корозію, тому попередньо повинен бути видалений H_2S .

Застосування гіпохлоритів дозволяє знизити вміст S на 90-98% від вмісту їх в дистиляті.

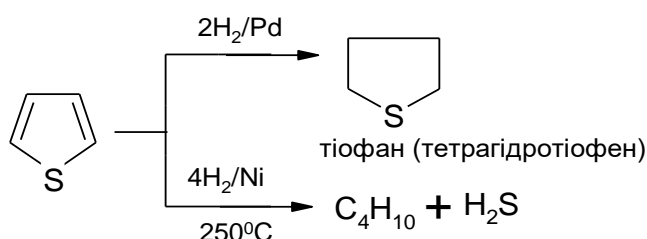
Гіпохлорит викликає небажані реакції хлорування і окислення

ненасичених вуглеводнів, тому гіпохлоритна очистка застосовується для бензинів прямої перегонки.

Сірчисті сполуки парафінового і нафтового рядів розкладаються в умовах каталітичної очистки над алюмосилікатами значно легше ніж відповідні ароматичні вуглеводні .

Якщо з бензинів прямої перегонки, які містять переважно аліфатичні сірчисті сполуки вдається видалити 85-95% сірки, то високо киплячі і особливо багаті ароматичними похідними крекінг-бензини втрачають при алюмосилікатній очистці тільки 50% загальної сірки.

Найбільш ефективним методом очистки нафтопродуктів від сірчистих сполук є гідроочистка на окисних каталізаторах . Процес відбувається під тиском 10-70 атм. і температурі 360-420⁰С. Широке розповсюдження одержав каталізатор алюмо-кобальт-молібденовий. Основна роль каталізатора заключається у формуванні деструктивної гідрогенізації сірчистих сполук. В кінцевий продукт H₂S перетворюється навіть найстійкіші тіофени і тіофани, H₂S з гідрованого бензину вимивається лугом.



В результаті гідро очистки одержуються стабільні бензини без сірчистих сполук. При гідроочистці масел більш тонко регулюється хімічний склад, ніж при сірчаноокислотній очистці. При гідроочистці повністю повністю видаляються шкідливі смолисті речовини, знижується вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів за рахунок розкриття циклів. Цінні малоциклічні ароматичні вуглеводні з боковими парафіновими ланцюгами залишаються в маслі. Гідроочистка обмежується наявністю дешевих водневих газів. Принципово новий шлях обезсірчення воднем, без водню з

сторони запропонований Портером. Він полягає у використанні водню, який виділяється при дегідруванні нафтових вуглеводнів сировини. Основними факторами є парціальний тиск H_2 і швидкість подачі сировини. Можливість підтримання парціального тиску водню підтримується рівноважною концентрацією його в циркулюючому газі.[10]

3.2. Хімія синтетичного палива

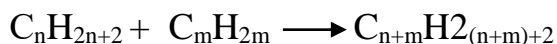
3.2.1. Алкілування ізобутану олефінами

Велике значення для отримання високооктанових компонентів бензину має процес каталітичного алкілування ізобутану олефінами (бутенами) з одержанням алкілату. Алкілування — це процес введення алкільної групи в молекулу вуглеводню. Для виробництва бензину найбільш вигідним із парафінових вуглеводнів є ізобутан, а з олефінів — вуглеводні C_3 — C_5 . Алкілат складається з парафінових вуглеводнів, його октанове число наближається до 100.

Як каталізатор алкілування використовують сірчану кислоту (96-98 %) або фторид водню. Цільовим продуктом процесу є компоненти авіаційного або автомобільного бензину. Наявність в сировині вологи неприпустимо, оскільки це знижує концентрацію кислоти (приводить до її “розрідження”).

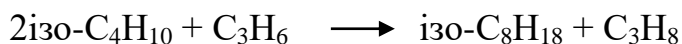
Каталітичному алкілуванню піддаються тільки парафіни ізобудови, які містять третинний атом вуглецю.

Алкілування розгалужених алканів алкенами в загальному описують рівнянням:



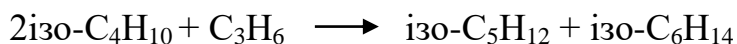
Характерно, що в результаті основної реакції приєднання ізобутану до олефіну відбувається одночасна структурна ізомеризація. Поряд з основною реакцією алкілування проходять і побічні реакції.

1. Перенос водню, або само алкілування.



Ця реакція небажана, так як викликає підвищений розхід ізопарафіну і утворення малоцінного пропану.

2. Деструктивне алкілування. Первинні продукти алкілування розщеплюються, утворюючи олефін, і знову реагують з вихідним парафіном.



3. Полімеризація. Кислотні каталізатори викликають полімеризацію олефінів, тому небажаний для алкілування режим – низька концентрація ізопарафіну, недостатня активність каталізатора і підвищена температура – викликають появу полімерів в складі продуктів алкілування.

Алкілування протікає з позитивним тепловим ефектом (теплота реакції 1172 кДж), і для відведення тепла реакції застосовують холодоагенти — аміак або пропан. Температурні межі промислового сірчанокислового алкілування коливаються від 0 до 10 °С. У разі зупинки холодильного компресора температура в реакторі різко підвищується, що викликає посилення полімеризації олефінів. В цьому випадку необхідно: припинити подачу олефінів, продовжувати подачу і циркуляцію ізобутану, підтримувати необхідну концентрацію кислоти шляхом додавання свіжої кислоти і виводу з системи максимально можливої кількості відпрацьованої кислоти. Нижча температура процесу приводить до підвищення октанового числа алкілату, проте супроводжується підвищенням в'язкості кислоти, що затрудняє диспергування її в реакторі.

Тиск в реакторі від 0,3 до 1,2 МПа дозволяє підтримувати вуглеводневу сировину в рідкій фазі.

Для запобігання побічної реакції полімеризації олефінів сировину розбавляють ізобутаном, який безперервно циркулює в системі. Надлишок ізобутану підвищує якість алкілату, оскільки пригнічує не тільки полімеризацію, але і зворотну реакцію деалкілування.

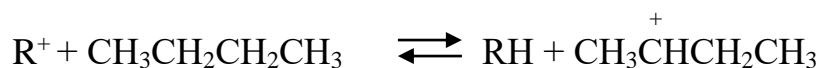
Необхідно ретельно перемішувати сировину і каталізатор, оскільки їх взаємна розчинність невелика, а різниця густин значна.[21]

3.2.2. Ізомеризація парафінових вуглеводнів

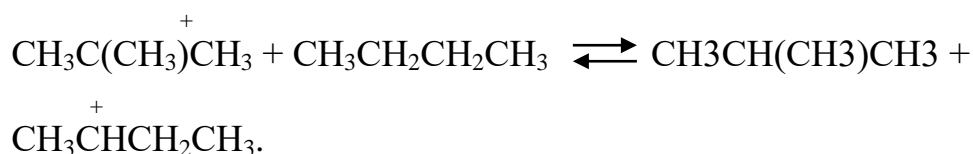
Реакції ізомеризації мають велике поширення в нафтопереробній промисловості. Їх не можна не враховувати при розгляді процесів крекінгу і риформінгу; крім того вони мають самостійне значення і використовуються для підвищення октанових чисел компонентів моторних палив і для одержання окремих ізоалканів C₄ і C₅.

Високооктановий компонент бензину одержують ізомеризацією найбільш легкої частини бензину прямої перегонки – фракції C₄-C₆. Ізомеризація вищих алканів не дає суттєвого підвищення октанового числа.

Каталітична ізомеризація протікає як реакція першого порядку в присутності кислотних каталізаторів і йде по ланцюговому карбокатионному механізму. Перша стадія процесу – утворення карбокатиону R⁺ - визначається каталізатором. Потім слідує стадія передачі ланцюга:



Наступні дві реакції представляють собою ланку ланцюга:



Повторенням цієї ланки відбувається подовження ланцюга. Обрив ланцюга відбувається шляхом переносу протона від карбокатиона до каталізатора.

Останнім часом в якості каталізаторів використовують над кислоти, такі як HF-BF₃, HF-SbF₅, HSO₃-SbF₅ та інші. В присутності цих каталізаторів в атмосфері водню ізомеризація алканів протікає швидко при температурі 20-50°C.[13]

3.2.3. Полімеризація алкенів

Процеси полімеризації пропілен- і бутиленвмісних фракцій, виділяти з

яких чисті алкени недоцільно, призначені для одержання низькомолекулярних полімерів, які використовуються у виробництві моторних палив і нафтохімічної сировини.

На кислотних катализаторах реакція протікає по карбокатионному механізму; при цьому алкен знаходиться в газовій фазі і реакція йде на поверхні твердого катализатора чи в плівці кислоти. На твердому катализаторі карбокатиони можуть існувати тільки в іонній парі з аніоном, що входить у фазу катализатора; в плівці кислоти частина іонних пар може дисоціювати на кінетично незалежні іони.

За здатністю до полімеризації алкени розташовуються в наступний ряд: ізобутилен > бутилени > пропілен > етилен.

В промислових умовах при використанні в якості катализатора фосфорної кислоти на кізельгурі швидкість реакції лімітується масопередачою.

Температура проведення не повинна бути надто низькою, так як вже при 130⁰С замість полімеризації йде утворення фосфорнокислих ефірів. Не можна допускати також надмірного підвищення температури, так як вище 220⁰С збільшується ймовірність розпаду полімерних карбокатионів. При температурі вище 270⁰С полімеризація стає термодинамічно неможливою. Оптимальною є температура 190-230⁰С.

Підвищення тиску не тільки пришвидшує процес, але й збільшує час служби катализатора, так як утримує в рідкій фазі олігомерні продукти, які змивають з поверхні катализатора смолисті речовини.

Для запобігання побічних реакцій процес ведуть не до повного використання алкенів, а забезпечують приблизно 90% їх конверсію, регулюючи температуру, тиск, активність катализатора.

Для промислового одержання полімер-бензину використовують пропан-пропіленову і бутан-бутиленову фракції (ППФ і ББФ) каталітичного крекінгу, які містять 30-37% алкенів, чи піролізу – з більш високою

концентрацією алкенів.

Продукти полімеризації ППФ, головним чином ізогексени, мають октанове число 81-84 (по моторному методу) і до 94-97 (по дослідному методу). Продукти полімеризації ББФ володіють більш високим октановим числом: до 85 (по моторному методу) і близько 100 (по дослідному методу). Сополіконденсати ППФ і ББФ характеризуються проміжними значеннями октанових чисел. Октанове число суміші вуглеводнів не є адитивною функцією їх октанових чисел. Полімербензин суттєво збільшує поріг детонації при добавці до бензинів іншої природи; його октанове число змішування складає 90-130 (по моторному методу), тобто в суміші з іншими бензинами він веде себе як компонент з октановим числом 90-130 (по моторному методу).[11]

3.2.4. Основні продукти нафтохімічного виробництва

Синтетичний каучук (СК) – високополімерний продукт, що складається в основному з вуглеводнів. До складу деяких СК входять також хлор, азот, сірка, кисень.

Основною властивістю каучуку є здатність в результаті вулканізації переходити в гуму – високоеластичний продукт, який зберігає ці властивості в достатньо широких температурних межах. Гума, як і каучук, водонепроникна і володіє прекрасними електроізоляційними властивостями. У простому випадку технологічний процес отримання СК зводиться до наступного. З етилену шляхом гідратації отримують етиловий спирт. У герметично закритих посудинах спирт випаровують. Потім температуру пари спирту, перекачаної в реактор, доводять до декількох сотень градусів у присутності спеціального каталізатора. Під дією високої температури відбувається розщеплювання молекули спирту на молекулу водню, дві молекули води і молекули **бутадієну** (C_4H_6).

Отриманий таким чином бутадієн очищають і потім піддають

наступній хімічній операції – каталітичній полімеризації. При полімеризації молекули дивінілу з'єднуються між собою в довгий ланцюг – полімер, яка і є молекулою каучуку-сирцю. Після обробки його в мішалках при зниженому тиску (для видалення газів) і прокатування отримують полотнища каучуку. Згорнутий в рулони, він поступає на гумові заводи, де з нього виготовляють різні вироби.

Синтетичний каучук можна отримувати і з бутану. Для цього з бутану шляхом відняття двох атомів водню (дегідрування) отримують бутилен, а при подальшому віднятті від бутілену ще двох атомів водню отримують дивініл. З дивінілу звичайним способом виробляють каучук.

Пластмаси. При реакції з'єднання етилену з хлором утворюється біла порошкоподібна речовина, так звана полівінілхлоридна смола. Піддаючи її подальшій хімічній переробці, отримують **вініпласт** – тверда кристалічна речовина світлого кольору. Вініпласт негорючий і не має запаху, він не розчиняється в кислотах і лугах, на нього не діє навіть концентрована азотна кислота. Вініпласт легко розпилюється і обробляється на верстатах. Його можна різати і зварювати струменем нагрітого до 200°C повітря. З вініпласту можна виготовляти деталі штампуванням, пресуванням і литвом.

Вініпласт йде на виробництво вентилів, труб, штуцерів, шлангів, арматури для хімічної промисловості, електроізоляційного матеріалу і т. д. Крім того, вініпласт – основа таких пористих матеріалів, як пінопласти, поропласти і міпора. Легкі, як пробка, вони володіють чудовими звуко- і теплоізолюючими властивостями.

Для приготування піно- і поропластів до подрібненого в порошок вініпласту або іншим схожим синтетичним смолам, нагрітим до 140...150°C, додають **порофор** – речовину, що виділяє велику кількість газів при нагріванні. Потім цю суміш ретельно перемішують, завантажують в металеві форми і нагрівають до тих пір, поки вона не розплавиться. Коли з порофору починає виділятися газ, розплавлена маса пузириться, і величезна кількість

газових бульбашок прагне піднятися на поверхню. Проте внаслідок високої в'язкості розігрітого вініпласту їм важко вирватися з розплаву. В результаті об'єм завантаженого матеріалу, немов тісто, збільшується у декілька разів.

Пінопласт виходить в тому випадку, якщо утворені з порофору газу лише частково прориваються крізь розплавлену масу, а основна частина їх залишається всередині речовини і кожна бульбашку замкнута в маленькому об'ємі. Якщо ж велика частина газів проривається назовні, а їх місце заповнюється атмосферним повітрям, то таку пластмасу називають поропластом.

Легкі матеріали отримують і без порофору, збиваючи спеціальною мішалкою рідку пластмасу до густої піни. Затвердівши, вона перетворюється на міпору – пластмасу з величезною кількістю найдрібніших пор.

Промисловий пінопласт в 7...10 разів легший за воду.

Одним з найбільш поширених видів пластмас є поліетилен; це високомолекулярний продукт полімеризації етилену. Розрізняють два основні види цього матеріалу – поліетилен високого тиску і поліетилен низького тиску. Перший отримують шляхом полімеризації етилену при тиску від 100 до 300 МПа і температурі від 100 до 300°C. Найчастіше застосовують тиск 150 МПа і температуру 220...280°C. Для цього процесу потрібний етилен високої чистоти. Як каталізатор використовують кисень або з'єднання, що розкладаються з виділенням кисню. Полімеризацію етилену здійснюють в трубчастих зміювиках або апаратах з мішалками. Поліетиленом низького тиску є порошок білого або жовтого кольору. Отримують його шляхом полімеризації етилену безперервним методом у присутності спеціального каталізатора. Разом з етиленом в реактор подають розчин каталізатора. Процес полімеризації протікає при тиску до 1 МПа і температурі 60...80°C. Продукти полімеризації разом з розчинником з реактора направляються у випарник, де розчинник відділяється від полімеру.

Поліетилен як високого, так і низького тиску володіє цінними вла-

стивостями: він легкий, гнучкий, може бути забарвлений в найрізноманітніші кольори, легко піддається очищенню. Завдяки хорошим механічним і діелектричним властивостям, високій хімічній стійкості і водонепроникності його широко застосовують в багатьох галузях промисловості: у медицині, в сільському господарстві і особливо в побуті. Труби з поліетилену успішно застосовують для водопроводів, іригаційних споруд, для перекачування продуктів на хімічних заводах. Ці труби відрізняються легкістю і хорошими теплоізоляційними властивостями; на них не утворюється вапняних відкладень, вони не розтріскуються і не виходять з ладу при замерзанні води.

Прекрасними властивостями володіє інший пластичний матеріал – тетрафторетилен або тефлон. Цю пластмасу отримують шляхом полімеризації мономерів, в яких атом вуглецю сполучений з двома атомами фтору. Такі мономери, зазвичай, отримують з етилену, замінюючи в його молекулах атоми водню атомами фтору. Молекула тефлону схожа на молекулу поліетилену, тільки в ній на місці водню знаходяться атоми фтору. Міцність тефлону на розрив майже рівна міцності сталі. Тефлон не можуть розчинити ні киплячі луги, ні кислоти; суміш азотної і соляної кислот не проводить на нього ніякої дії. Він розчиняється лише в металевому натрію, газоподібному фторі, трифтористому хлорі, і то при високій температурі.

Вироби з тефлону не змінюють своїх властивостей навіть при 100°C і витримують нагрів майже до 350°C; вони не набухають у воді і не змочуються нею. Якщо прокатати тефлон між валками під тиском 10...20 МПа, утворюється тонка, надзвичайно міцна і еластична плівка.

Властивості цієї пластмаси дозволяють успішно використовувати її не тільки в промисловості для виготовлення різних прокладок, шлангів, труб, клапанів, для електричної ізоляції, але і в хірургії.

Синтетичні волокна. В даний час найбільш широкого поширення набули наступні види синтетичних волокон: капрон, лавсан, нітрон, анід і ін. Первинним матеріалом для вироблення капрону є **капролактam**. Цей

продукт отримують в результаті складної хімічної переробки фенолу або бензолу. Отриманий капролактам в розплавленому вигляді в суміші з водою і стабілізаторами піддають полімеризації. При цьому утворюється капронова смола. Полімеризацію здійснюють при температурі 250°C у присутності інертного газу – азоту, який не містить домішок кисню. Капронову смолу видавлюють з апарату азотом в холодну воду у вигляді стрічки. Застиглу тверду масу подрібнюють і після виділення залишків початкового капролактаму, який не вступив в реакцію полімеризації, використовують для виготовлення капронового волокна.

Первинним продуктом для вироблення **лавсану** є параксилол, який отримують шляхом каталітичної переробки бензинових фракцій на установках каталітичного риформінгу. Лавсан володіє високою міцністю, стійкістю до світла, стирання і негоди. Він випускається у вигляді шовку і штапелю. Штапель-лавсан використовують для вироблення якісних камвольних тканин для костюмів і пальт.

Жирозамінники і миючі речовини. До останнього часу основним миючим засобом було тверде мило – господарське і туалетне. Проте дослідження показали, що при його розчиненні у воді виділяється вільний луг, який псує вироби з шерстяних і інших тканин. Звичайне мило погано миє в жорсткій і морській воді, витрата його при цьому зростає на 30...50%. В даний час розроблені і знаходять широке застосування синтетичні миючі засоби – **пральні порошки і рідини**. Ці засоби володіють високою миючою здатністю у воді самої різної жорсткості, включаючи і морську воду; вони повністю витрачаються на прання і не втрачаються при взаємодії з солями, які містяться у воді. Первинна сировина для отримання миючих засобів – синтетичні жирні кислоти, які отримуються при окисненні нафтового парафіну.

Важливими продуктами для отримання миючих порошоків є сульфанол і алкілсульфати, які утворюються з вищих жирних спиртів шляхом їх

сульфування. Утворювані при цьому сульфоефіри спиртів, обробляють лугом (нейтралізують), внаслідок чого виходить натрієва сіль сульфоефірів – сульфонат. Вищі жирні спирти виробляють також з жирних кислот натурального жиру і з жирних кислот, які утворюються при окисненні парафіну. Для отримання спиртів жирні кислоти піддають гідрогенізації у присутності каталізатора. Спирти можна також отримувати і шляхом прямого окислення парафіну.

Описані продукти хімічного синтезу різної вуглеводневої сировини далеко не вичерпують всіх можливостей нафтохімії. В майбутньому роль хімії і особливо нафтохімії в справі загального прогресу промислового виробництва безперервно зростатиме. Потреба в хімічних продуктах, особливо в синтетичних полімерних матеріалах для всього народного господарства і побутових потреб ще більш підвищиться.

Збільшення масштабів виробництва хімічних продуктів забезпечується будівництвом нових підприємств, вдосконаленням технології процесів виробництв, впровадженням нових, прогресивніших методів роботи.[4]

РОЗДІЛ 4. ХАРАКТЕРИСТИКА МОТОРНИХ ВИДІВ ПАЛИВА

4.1. Характеристика бензинових видів палива

4.1.1. Автомобільні і авіаційні бензини

Товарні бензини отримують змішуванням бензинових фракцій, що отримуються різними процесами переробки нафти. Змішування компонентів дозволяє отримати товарний продукт необхідної якості, раціонально використовувати властивості кожного компоненту і ресурси бензинових фракцій.

Автомобільні бензини. Кількість і якість компонентів, які використовуються для приготування товарних автомобільних бензинів, істотно відрізняються. Навіть бензини однієї марки, вироблені одним заводом в різний час, можуть відрізнятися по компонентному складу у зв'язку з проведенням планово-попереджувальних ремонтів окремих установок, зміною програми заводу по випуску продуктів і так далі.

В даний час на вітчизняних нафтопереробних заводах випускають автомобільні бензини марки А-66, А-72, А-76, А-93 і А-98. Крім того, за спеціальними технічними умовами в невеликій кількості випускають бензин «Екстра», який іноді позначають як А-95. Така велика кількість марок товарних бензинів пов'язана з різноманітністю вимог двигунів автомобілів, що знаходяться в експлуатації.

Сучасні бензини готують змішуванням компонентів, отриманих шляхом прямої перегонки, термічним крекінгом, каталітичним крекінгом, риформінгом, коксуванням, гідрокрекінгом, алкілуванням, полімеризацією, ізомеризацією і іншими типами переробки нафти і газу. Найчастіше співвідношення компонентів в товарних бензинах визначається їх детонаційною стійкістю, іноді - вимогами до фракційного складу, вмісту сірки, хімічної стабільності і так далі.

У бензинах прямої перегонки нафти, як правило, міститься багато малорозгалужених парафінових вуглеводнів з низькою детонаційною стійкістю, тобто з невеликим октановим числом. Лише з деяких «добірних» нафт можна отримати бензини прямої перегонки з октановим числом близько 70. Проте ресурси таких нафт вельми обмежені, а їх незалежна від інших нафт переробка на заводах пов'язана із значними труднощами. З пониженням температури кипіння бензинів прямої перегонки їх детонаційна стійкість підвищується. Так, наприклад, бензинова фракція 28 - 200°C прямої перегонки ромашкінської нафти має октанове число 41; фракція 28— 180 °C — 46; фракція 28—120 °C—58; фракція 28—85 °C—68; фракція 28—62 °C— 75.

У бензинах термічного крекінгу великий вміст циклічних вуглеводнів, детонаційна стійкість яких вища, ніж нормальних парафінових, тому октанове число бензинів термічного крекінгу звичайно більше, ніж бензинів прямої перегонки з тих же нафт. Бензини каталітичного крекінгу мають вищу детонаційну стійкість, ніж бензини термічного крекінгу, головним чином завдяки збільшеному вмісту в них ароматичних і парафінових вуглеводнів ізобудови. Процес каталітичного риформінгу призначений для підвищення детонаційної стійкості бензинів прямої перегонки. Бензини риформінгу мають високе октанове число головним чином із-за великого вмісту ароматичних вуглеводнів (до 70%). Як компонент товарних бензинів використовують як бензини риформінгу, так і їх окремі фракції, що залишаються після вилучення з платформату окремих ароматичних вуглеводнів. Так, бензин каталітичного крекінгу легкої сировини з куйбишевських нафт має октанове число по моторному методу 75, бензин платформінгу звичайного режиму — 77, а жорсткого режиму — 86, фракція бензину риформінгу звичайного режиму без толуолу — 70. Для підвищення детонаційної стійкості товарних бензинів використовують спеціально приготовані високооктанові компоненти:

| Фракція | Октанове число | |
|---------------------------------------|----------------|-----|
| бутанова | 94 | 89 |
| ізобутанова..... | 101 | 97 |
| ізопентанова..... | 93 | 90 |
| пентаміленова..... | 90 | 87 |
| Газовий бензин (фракція 33—103°C) | | |
| Діізобутилен (ізооктилен)..... | 100 | 88 |
| Полімерний бензин | 100 | 85 |
| Алкілат | 92 | 90 |
| Алкілбензин (широка фракція алкілату) | | |
| Толуол..... | 115 | 103 |
| Піробензол | 102 | 88 |
| Алкілбензол..... | 107 | 100 |
| Ізооктан технічний..... | 100 | 100 |

Детонаційна стійкість суміші різних компонентів бензинів не завжди підкоряється закону адитивності. Цю особливість слід враховувати, особливо, при змішуванні базових бензинів з ароматичними вуглеводнями. В даний час при отриманні товарних бензинів різних марок на вітчизняних заводах найчастіше застосовують наступні рецептури.

Бензин А-66 готують так, що в склад компаунду в основному входять два компоненти - бензинів прямої перегонки і термічного крекінгу. На деяких заводах в невеликій кількості додають компоненти, отримані каталітичними процесами.

Бензин А-72 готують із додаванням більшої кількості компонентів каталітичних процесів, в основному каталітичного крекінгу і платформінгу звичайного режиму.

Бензин А-76 є, по суті, бензином Д-72 з додаванням етилової рідини. При отриманні бензину А-76 в не етильованому вигляді склад його

змінюють: дещо збільшують частку компонентів каталітичних процесів, іноді використовують бензин платформінгу жорсткого режиму або його фракції.

Бензин А-93 отримують на базі бензину платформінгу жорсткого режиму. Для забезпечення вимог по фракційному складу в нього додають невелику кількість близьких фракцій бензинів прямої перегонки, продуктів алкілування та ізомеризації.

Бензин А-98 можна одержати додаючи етилову рідину в неетильований бензин А-93. У неетильованому вигляді бензин А-98 отримувати дуже важко, оскільки потрібна велика кількість алкілату, ізомеризату і інших високооктанових компонентів.

По фракційному складу і тиску насиченої пари всі автомобільні бензини поділяють на літні і зимові. Зимові бензини розраховані на всесезонне застосування в північних і північно-східних районах країни і в період з 1 жовтня по 1 квітня — в середній кліматичній зоні. Вони дозволяють здійснити пуск холодного двигуна без попереднього розігрівання до температури повітря $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ і уникнути утворення парових пробок в системі живлення до температури повітря $-4-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Літні бензини розраховані на застосування в південних районах країни і в період з 1 квітня до 1 жовтня — в середній кліматичній зоні. При використанні літнього бензину парові пробки можуть виникати при температурі повітря вище $45-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а пуск холодного двигуна можливий до температури повітря $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для приготування зимових видів бензину на нафтопереробних заводах використовують спеціальні легкокиплячі компоненти (бутан-бутиленову фракцію, газовий бензин, технічний ізопентан і ін.). Для поліпшення пускових властивостей бензинів досить ефективна суміш бутанів, проте при цьому різко збільшується схильність бензину до утворення парових пробок. Тому загальний вміст бутанів в товарних бензинах не повинен перевищувати 10%. Вводити в зимові сорти товарних бензинів газовий бензин з погляду

пускових властивостей ефективніше, ніж технічний ізопентан, проте останній доцільно використовувати як низькокиплячий компонент для підвищення октанового числа товарного бензину.

Кислотність всіх компонентів автомобільних бензинів зазвичай буває не вищою 0,1—0,3 міліграм КОН/100 мл, тобто набагато нижче за норму, встановлену для товарних бензинів (не більше 3 міліграма КОН/100 мл). При зберіганні кислотність бензинів дещо збільшується, проте навіть після тривалого зберігання вона, як правило, не досягає граничних значень. Кислотність товарних бензинів різко зростає при введенні кислих антиокисних добавок (наприклад, деревно-смоляного). Висока кислотність бензину з феноловим антиокислювачем безпечна з погляду корозійної агресивності. У міру витрачання антиокислювача кислотність такого бензину при зберіганні може дещо знижуватися.

Для досягнення необхідного індукційного періоду товарних бензинів компоненти термічного і каталітичного крекінгу стабілізують антиокислювальними добавками: деревно-смоляними антиокислювачами (до 0,13%), п-оксидифеніламіном (0,01%). Всі перераховані антиокислювачі слід вводити в бензин у вигляді розчинів в ароматичних вуглеводнях. Введення антиокислювальних добавок в бензини дозволяє продовжити час їх можливого зберігання.

У бензинах регламентується сумарний вміст сірки, він не повинен перевищувати 0,1—0,15%. У перспективі вміст сірки в товарних бензинах знижуватиметься, оскільки частка компонентів отриманих платформінгом, безперервно збільшується.

Авіаційні бензини використовують в нашій країні в незначних кількостях, оскільки поршневі двигуни використовують в даний час в авіації дуже обмежено.

Бензин Б-70 готують прямою перегонкою деяких окремих нафт, а також на базі бензинів платформінгу після вилучення з них деяких ароматичних вуглеводнів. Всі решта авіаційні бензини готують на базі бензинів каталітичного крекінгу і риформінгу. Вміст ТЕС у авіаційних бензинах набагато більший, ніж в автомобільних. Тиск насиченої пари авіаційних бензинів повинен бути не менше 29,3 кПа (щоб забезпечити пускові властивості) і не більше 47,9 кПа (щоб не утворилися парові пробки при пониженому тиску на висоті).[15]

4.1.2. Паливо для реактивних двигунів

Ці палива прийнято поділяти на палива для двигунів дозвукової авіації і палива для двигунів надзвукової авіації. Такий поділ пов'язаний з тим, що температурні умови використання палив в цих двигунах істотно відрізняються. У надзвукових літаках паливо нагрівається за рахунок аеродинамічного нагріву всієї конструкції літака. При швидкості польоту більшої в 2 рази від швидкості звуку, паливо може нагріватися до 150—180°C.

В даний час виробляють три марки реактивних палив для двигунів дозвукової авіації (Т-1, ТС-1 і РТ) і дві марки палив для надзвукової авіації (Т-8 і Т-6).

Паливо Т-1 — гасова фракція 160—280°C прямої перегонки малосірчистих нафт. З таких нафт вдається отримати паливо з температурою початку кристалізації нижче —60°C при досить високій температурі кінця кипіння (280°C).

Паливо ТС-1 отримують прямою перегонкою сірчистих нафт. Воно відрізняється від палива Т-1 легшим фракційним складом. У сірчистих нафтах нашої країни міститься більше парафінових вуглеводнів, чим в малосірчистих нафтах. Щоб довести температуру початку кристалізації реактивного палива з сірчистих нафт нижче —60 °С, довелося температуру кінця кипіння (перегонки 98%) встановити не вище 250 °С.

Паливо Т-1 і ТС-1 є найбільш масовими, в умовах експлуатації вони взаємозамінні. Проте по ряду показників вони не повністю задовольняють вимоги авіаційних двигунів. Тому розроблено нове єдине паливо для реактивних двигунів літаків з дозвуковою швидкістю польоту — паливо РТ.

Паливо РТ можна отримувати прямою перегонкою будь-яких нафт із застосуванням процесу гідроочищення. Допускається змішування прямогінного і гідроочищеного компонентів. Паливо відрізняється високою термічною стабільністю, малим вмістом сірки, містить добавки для покращення експлуатаційних властивостей.

Паливо Т-8 є газовою фракцією прямої перегонки з сірчистих нафт після гідроочищення (розроблене спеціально для надзвукового літака ТУ-144). Відрізняється від палива типу РТ вищою температурою початку перегонки, високою термічною стабільністю.

Паливо Т-6 є газойлевою фракцією продуктів прямої перегонки або вторинних процесів, очищеною і стабілізованою шляхом глибокого гідрування.

Сучасне паливо для реактивних двигунів з сірчистих нафт повинне бути гідроочищеним дистилатом з низькою температурою початку кристалізації, що містить антиокислювальні, захисні, антистатичні і в деяких випадках біоцидні добавки. У таке паливо безпосередньо в аеродромних умовах вводять ще добавку, яка запобігає утворенню льоду при охолодженні.

4.1.3. Паливо для дизельних двигунів

Всі дизельні двигуни по вимогах до якості палив поділяють на швидкохідні (понад 1000 хв⁻¹) і тихохідні. Для швидкохідних дизелів використовують палива більш легкі, для тихохідних—більш важкі.

Палива для швидкохідних дизелів виготовляють в найбільших кількостях. Як палива для швидкохідних дизелів (ДЗ, ДЛ і ДС) застосовують

фракції 180—360 °С прямої перегонки. У палива ДЗ і ДЛ дозволено додавати не більше 20% газойля каталітичного крекінгу. Продукти термічного крекінгу, коксування, термоконтактного крекінгу і інших термічних процесів використовувати як компоненти палив для швидкохідних дизелів не дозволяється без додаткового облагороджування. На деяких заводах продукти крекінгу додають в прямогінні дизельні фракції сірчистих нафт до гідроочищення.

Цетанове число дизельних палив повинне бути оптимальним. При низькому цетановому числі палива двигун працює жорстко, тобто різко збільшується швидкість наростання тиску в камерах згорання, зростає знос деталей, що труться. При великому цетановому числі (більше 60) паливо згорає відразу ж після уприскування в камеру, погано змішується з повітрям, в результаті погіршується економічність двигуна і зростає димність відпрацьованих газів.

Цетанове число дизельних палив залежить від їх вуглеводневого складу: чим більше в паливі парафінових вуглеводнів, тим вище в нього цетанове число; чим більше ароматичних вуглеводнів, тим воно нижче. Фракційний склад дизельних палив і рівень їх в'язкості вибрані оптимальними з погляду як ресурсів палив так і задоволення основних експлуатаційних вимог двигунів. Одним з основних показників якості дизельних палив є загальний вміст сірки. Дизельні фракції прямої перегонки з радянських сірчистих нафт містять 0,7—1,3% сірки. Відповідно до вимог вміст сірки в товарних паливах повинен бути не більше 0,2—0,5%.

Використовуючи процеси гідроочистки, вдається повністю задовольнити вимоги споживачів. Без застосування гідроочищення в паливі може міститися до 1 % сірки.

В процесі гідроочищення з палив відділяються майже всі поверхнево-активні сполуки. Вони здатні утворювати дуже тонку плівку на поверхні

металу і тим самим попереджувати корозію при попаданні в паливо води. Ця властивість палива названа захисною здатністю. В результаті гідроочистки вона зменшується. Частково поліпшити захисну здатність гідроочищених палив можна введенням в них 10—15%, неочищених компонентів. Радикальним способом поліпшення захисної здатності палив є додавання спеціальних добавок. Пожежна небезпека дизельних палив характеризується їх температурою спалаху. Палива прямої перегонки встановленого фракційного складу, як правило, задовольняють вимоги. Навіть при незначному попаданні бензину температура спалаху дизельного палива різко знижується.

Нафтопереробна промисловість випускає два сорти (ДТ і ДМ) важких високов'язких палив для середньооборотних і малооборотних дизелів. Ці палива відрізняються по в'язкості і температурі застигання.

Паливо ДТ призначене для дизелів не обладнаних системою підготовки палива.

Паливо ДМ можна використовувати тільки в двигунах з системою підготовки палива. Для кращого прокачування по трубопроводах до форсунок і розпилювання паливо ДМ підігрівають до 60—65 °С.

Палива ДТ і ДМ готують на базі залишкових продуктів — мазуту, крекінг-мазутів, півгудронів і гудронів. У необхідних випадках для зниження в'язкості в товарні палива добавляють легші продукти: соляровий дистилат прямої перегонки, каталітичний газойль, продукти сповільненого коксування, термічного крекінгу і так далі.

Дизельні двигуни з невеликою частотою обертання колінчатого валу не такі вимогливі до якості палив, як швидкохідні. У стаціонарних умовах, де тихохідні двигуни знаходять найбільше застосування, паливо можна підігрівати гострою парою або гарячою водою, розпилювати за допомогою компресора і так далі. Все це дозволяє використовувати як палива для

тихохідних дизелів важкі в'язкі нафтопродукти залишкового походження, фракційний склад таких палив не регламентується, оскільки навіть найважче паливо в умовах тихохідного двигуна встигає випаруватися і згоріти.

4.1.4. Паливо для газотурбінних двигунів

Газотурбінні двигуни мають ряд переваг перед двигунами інших типів, тому досить поширені в якості силових агрегатів в багатьох видах техніки. Так, в авіації поршневий двигун був повністю витиснений газовою турбіною всього за 10—15 років. Останніми роками газотурбінні двигуни використовують як енергетичні установки на морських і річкових судах, залізничних локомотивах, газо- і нафтоперекачувальних насосних станціях, електростанціях і так далі. Головним достоїнством цих двигунів є можливість отримання великої потужності в одному агрегаті, оскільки ці двигуни мають малі габарити і малу вагу на одиницю потужності.

Газотурбінний двигун може працювати на паливі будь-якого виду — газоподібному, рідкому, твердому і пилоподібному. Проте транспортні газотурбінні двигуни розраховані на використання рідких палив. Найбільш досконалі газотурбінні двигуни з високими параметрами (потужністю, температурою газів перед лопатками турбіни і т. д.) встановлюють на літаках, і як палива для них використовують керосинові фракції прямої перегонки нафт. На багатьох кораблях, деяких перекачувальних станціях, невеликих електростанціях використовують газотурбінні установки, розраховані на палива для швидкохідних дизелів. Проте можливість і доцільність використання газової турбіни у багатьох випадках оцінюється доступністю і вартістю вживаного палива. Саме цим пояснюються широкі дослідницькі і випробувальні роботи по використанню в газотурбінних двигунах порівняно дешевих низькосортних палив, (сірчистих і високосірчистих дистилатних і особливо залишкових, а також вторинного походження). Основні труднощі при використанні важких палив зводяться до створення

системи підготовки палива, зниження нагароутворення і корозії лопаток та стінок камер згорання.

Вважають, що паливо для газотурбінних установок повинне містити: золи—не більше 0,05%; ванадію—не більше 0,001%; натрію — не більше 0,0005%; сірки — до 3%. Вимоги до в'язкості і температури застигання палива можуть змінюватися в залежності від умов застосування і системи підготовки (підігріву) палива. Вказаним вище вимогам відповідає прямогінний мазут з малосірчистих нафт. Залишкові продукти вторинних процесів і прямогінний мазут з сірчистих нафт, як правило, містять ванадію більше 0,001%.

Як палива для ГТУ запропоновано використовувати також дистилати вторинного походження (сповільненого коксування і термічного крекінгу). Недоліком таких палив є підвищений вміст (в порівнянні з дизельним паливом) ароматичних, циклічних вуглеводнів і смол. В умовах зберігання і особливо при нагріві вони окислюються з утворенням високосмолянистих відкладень. Виробництво дешевих палив для газотурбінних установок є актуальною проблемою нафтопереробки.[11]

4.2. Спеціальні добавки до моторних палив

Добавки до палив найчастіше класифікують за їх використанням, виділяючи наступні:

- добавки, які покращують процес згорання паливно-повітряних сумішей в двигунах; підвищують антидетонаційні властивості (октанове число) бензинів і зменшують період затримки само загорання (підвищують метанове число) дизельного палива; протидимні, протинагарні.

- добавки, які сприяють збереженню вихідних властивостей палив при їх зберіганні, транспортуванні чи використанні в машинах і механізмах (антиокислювачі, дезактиватори металів і добавки, що нівелюють дію

мікроорганізмів - біоциди);

- добавки, які покращують мастильну дію палива (проти наносні добавки до реактивного палива);

- протикорозійні добавки (понижують корозійну дію палив на металічні деталі машин і механізмів, захищають метали від електрохімічної корозії в присутності води);

- добавки, що покращують використання палива при низькій температурі (добавки до бензинів, які запобігають обледенінню карбюратора, понижують температуру застигання палива);

- миючі добавки, які попереджають утворення відкладів на деталях паливної апаратури;

- антистатичні добавки;

- барвники, які забарвлюють пальне у різні кольори (найчастіше використовуються для забарвлення етильованого бензину).[17]

4.2.1. Антидетонаційні добавки до бензинів

Безперервне покращення антидетонаційних властивостей бензину частково зумовлено появою нових технологічних процесів нафтопереробки, але головним чином пов'язано з відкриттям того факту, що детонація може бути придушена додаванням деяких речовин, найважливішою з яких є тетраетил свинець (ТЕС), запропонований Міджлі і Бойдом у 1922 р. Ця металорганічна сполука була знайдена в результаті випробовування численної кількості речовин, досліджуваних у зв'язку з первинним відкриттям, що йод, анілін і хлорокис селену до деякої міри зменшують детонацію.

Історія його відкриття була наступною. Кеттеринг, науковий директор фірми «Дженерал Моторс» доручив інженерам Міджлі, Бойду і Хохвальту зайнятися проблемою пошуку добавок до бензину, що придушують його детонацію. Був зібраний дослідний двигун, на якому була перевірена

правильність повідомлення про те, що невеликі кількості йоду покращують характеристику моторного палива. Далі стали випробовувати такі розчинні в бензині речовини, які можна було дістати або приготувати без великих зусиль. З різноманітних сполук, що були ефективними детонаторами, найкращим виявився хлорокис селену. Тоді едіссонівський чисто емпіричний метод був залишений і почались спрямовані пошуки і передбачення на основі періодичної системи елементів. Були систематично вивчені етильні і фенільні похідні селену, а також його сусідів по таблиці Менделєєва і одержані результати представлені у вигляді кривої, що виражає залежність антидетонаційного ефекту від порядкового номеру елементу. Диетилселен мав очікувані властивості. Диетилтелур виявився у декілька разів ефективніше, ніж всі випробувані раніше речовини. Потім пошуки привели через тетраетилолово до тетраетилсвинцю.

Отже, в 60-ті роки у США майже всі сорти бензину містили тетраетилсвинець (зараз виявлена велика екологічна шкода цього важкого металу); ті бензини, в яких додаванням ТЕС октанове число доведено до 93 і вище, надходять у продаж під назвою “етильовані”.

Для синтезу ТЕС раніше використовувалась реакція Грін'єра:



Надалі промисловий метод полягав в тому, що на сплав свинцю з натрієм діють хлористим етилом при помірних температурах і тисках:



Тetraетилсвинець відганяють з парою, а свинцевий шлам сплавляють в чушки.

“Етильована рідина” містить, окрім тетраетилсвинцю (63%), також диброметан (26%), дихлоретан (9%) і барвник (2%). Бензини, що містять етилову рідину, називають етильованими.

Такі бензини володіють підвищеною токсичністю, і для того, щоб дотримати всі правила поведінки з ними, їх забарвлюють в яскраві

кольори. З цією метою в етилову рідину і в товарні бензини додають різні барвники. Так, бензин етильований А-66 повинен бути забарвлений в оранжевий колір, А-76 — в зелений, А-93 — в синій і А-98 — в жовтий; авіаційні бензини: Б-91/115 — в зелений колір, Б-95/130 — в жовтий; Б-100/130 — в яскраво-оранжевий. Для забарвлення бензинів додають від 3 до 10 міліграмів барвника на 1 кг бензину (від 0,0003 до 0,001% мас.), а для забарвлення етилової рідини — близько 0,4 г на 1 кг етилової рідини (0,04%). Диброметан є суттєвим компонентом, оскільки він реагує з окисом свинцю, що утворюється при згорянні ТЕС, і перетворює її на леткий бромистий свинець, який викидається з циліндрів з вихлопними газами. Виробництво великих кількостей диброметану спочатку являло проблему, оскільки бром не був доступний у достатній кількості. Ця проблема була вирішена вилученням бромиду з морської води, одна тонна якої містить близько 60 г бромиду. Спочатку вилучення бромиду проводилось через додавання аніліну до хлорованої морської води з наступним виділенням бромиду з відфільтрованого осаду 2,4,6-триброманіліну. Пізніше бром виділяли з рами окисленням хлором, відганяючи з потоком повітря і поглинаючи содовим розчином, з якого бром може бути потім легко виділений (ефективність процесу 95%):



Вміст тетраетилсвинцю в автомобільних бензинах коливається від 0,2 до 0,8 мл/л, причому верхня межа встановлюється законом. Авіаційні бензини містять більші кількості ТЕС. Вплив тетраетилсвинцю на детонаційні властивості різноманітних сортів бензину залежить від їх первинного октанового числа і вуглеводневого складу. Цей вплив тим більший, чим менше октанове число вихідного бензину; із збільшенням концентрації ТЕС ефективність його зменшується. Для двигунів з високим ступенем стиснення, які працюють на високооктанових бензинах з великим вмістом ароматичних вуглеводнів, застосовується тетраметилсвинець, який перевищує ТЕС за термічною стійкістю і антидетонаційній дії при роботі

двигуна в жорстких умовах.

У зв'язку з відмовою від застосування свинцевих антидетонаторів стали досліджувати і випробовувати різноманітні нетоксичні сполуки для покращення детонаційної стійкості бензинів. В якості високооктанових компонентів запропоновано використовувати деякі оксигенвмісні сполуки (спирти, ефіри і т.п.). В якості антидетонаційних сполук продовжують досліджувати сполуки мангану. Така сполука як циклопентадієніл-трикарбоніл мангану (ЦТМ) по ефективності не поступається ТЕС, але в 300 разів менш токсична. Однак після згорання ЦТМ утворюються відкладення, що погіршують роботу свічок загорання. На даний час цей недолік ще не усунуто, але дослідження продовжуються.[16]

4.2.2. Добавки, що підвищують повноту згорання пального

В результаті неповного згорання палива в двигунах і різноманітних установках зростає кількість відкладів на стінках камер згорання і вміст токсичних продуктів неповного згорання у відпрацьованих газах. Ці відклади понижують надійність і ефективну роботу машин і механізмів.

В двигунах із запалом від іскри в результаті сильного нагаровідкладу в камерах згорання з'являється детонація і некероване займання. У двигунах із запалом від стиску утворення відкладів на форсунках порушує розпилювання палива, знижує економічність двигуна. Відклади, які утворюються при згоранні важкого дистильного і залишкового палива в газотурбінних і котельних установках, часто містять натрій, ванадій та інші елементи. У певному співвідношенні оксиди натрію і ванадію викликають сильну корозію сталевих стінок апаратів, труб та інших деталей.

Добавки додають до палив, щоб зменшити утворення відкладів, змінити склад і тим самим нівелювати дію небажаних домішок. В якості такої добавки використовують трикрезилфосфат у кількості 0,014%, чим практично повністю запобігають некероване загорання. У камері згорання

утворюються розжарені частинки нагару, і в такті стиснення суміш може запалати не від іскри запалення, а від тліючої поверхні нагару. Таке мимовільне самозаймання робочої суміші незалежно від часу подачі іскри свічкою запалення отримало назву некерованого (поверхневого) займання, або гартівного запалення (при займанні від перегрітих стінок камер згорання). Введення в етильований бензин сполук фосфору або бору сприяє утворенню при згоранні тетраетилсвинцю сполук, що мало впливають на температуру займання вуглецю в нагарі. У вітчизняній нафтопереробній промисловості фосфорні добавки до бензинів покищо не застосовують.

Для боротьби з так званою ванадієвою корозією металу в газотурбінних і котельних установках використовують сполуки барію, кальцію, кремнію, алюмінію, магнію, фосфору, цинку і деяких інших елементів. Додають такі добавки в кількості декількох сотих доль відсотка. У їх присутності утворюються сполуки натрію і ванадію, що не викликають корозії.

При роботі навіть найсучасніших двигунів утворюються відпрацьовані гази з деякою кількістю оксиду вуглецю, твердих вуглецевих частинок і інших токсичних речовин. Експлуатувати такі двигуни в умовах кар'єрів, шахт, штолень і інших поганопровітрюваних місцях можна лише застосовуючи палива з «протидимними» добавками (деякими сполуками барію, кальцію, стронцію, марганцю і інших елементів). Найбільш ефективні сполуки барію, які додають, в першу чергу, в дизельні палива в кількості декількох десятих доль відсотка. Широке застосування протидимних добавок до палив допоможе запобігти забрудненню навколишнього середовища [15].

4.2.3. Добавки, що підвищують цетанове число дизельних палив

Для нормальної роботи дизельного двигуна потрібні палива з оптимальним періодом затримки самозаймання, тобто з оптимальним цетановим числом. Для високооборотних дизельних двигунів тепловозів, автомобілів і тракторів потрібне паливо з цетановим числом 45—50.

Дизельні палива прямої перегонки з більшості вітчизняних нафт відповідають вказаним вище вимогам і мають цетанові числа близько 45. Проте з деяких нафт перегонкою отримують дизельні палива з цетановим числом нижче 45, і для приготування товарних палив іноді використовують спеціальні добавки.

Як добавки, що збільшують цетанове число, використовують сполуки, здатні прискорювати процес передзагоряльного окислення палива і тим самим полегшувати його самозаймання. Найбільш ефективні добавки знайдені серед алкілнітратів і перекисних сполук. Перекисні сполуки, як правило, недостатньо стійкі в умовах тривалого зберігання дизельних палив, в результаті цетанове число палив знижується, утворюються осідання і так далі. Як добавки для підвищення цетанового числа застосовують ізопропіл-, аміл- і циклогексил-нітрат.

Сумісність дизельних палив до добавок типу алкілнітратів різна: палива прямої перегонки більш сумісні, ніж палива, отримані деструктивними процесами. Перші порції алкілнітратів підвищують цетанове число більше, ніж наступні. Витрата алкілнітратів—кілька десятих доль відсотка, при цьому цетанове число збільшується на 10—12 одиниць. Додавати більше 1% (мас.) алкілнітратів в дизельні палива недоцільно. Добавки для підвищення цетанового числа дизельних палив відомі давно, проте масово в товарні топлива їх не додають. У нашій країні в невеликих кількостях використовують ізопропілнітрат [8].

4.2.4. Добавки, що зберігають властивості палив при зберіганні

Палива повинні зберігати свої експлуатаційні властивості в період транспортування і зберігання. У деяких паливах містяться тільки такі вуглеводні і не вуглеводневі домішки, які в звичайних умовах протягом тривалого часу не взаємодіють з киснем повітря навіть у присутності

каталітично активних металів (мідь, латунь, бронза). Такі палива хімічно високостабільні і можуть зберігатися протягом декількох років не змінюючи експлуатаційних властивостей (наприклад, реактивні і дизельні палива прямої перегонки нафти). Проте в багатьох паливах містяться сполуки, здатні окислюватися в період зберігання.

Найбільш ефективним способом запобігання окисленню нестабільних речовин є додавання в палива антиокислювальних добавок (антиокислювачів).

Антиокислювачі. Найбільш ефективні антиокислювачі знайдені серед фенолів, амінів і амінофенолів. Антиокислювачі добавляють в багато палив в кількості від тисячних до десятих доль відсотка. Дія їх основана на руйнуванні активних перекисних радикалів з утворенням малоактивних продуктів. Обрив ланцюгів окислювальних реакцій вуглеводнів і неуглеводневих домішок дозволяє загальмувати процес окислення палива, збільшити індукційний період окислення.

Для хімічної стабілізації етильованих авіаційних бензинів застосовують п-оксидифеніламін. Відмічено, що при зберіганні етильованих авіаційних бензинів ТЕС окислюється і розкладається з утворенням осаду. Бензин з осадом непридатний для використання в авіаційних двигунах. Тому основним завданням антиокислювача в авіаційних бензинах є запобігання окислювальному розпаду ТЕС. П-оксидифеніламін розчиняється в бензині дуже погано, тому його вводять у вигляді розчину в ароматичних вуглеводнях (бензолі, толуолі, ксилолах, алкілбензолі і ін.). Концентрація п-оксидифеніламіна в авіаційних бензинах повинна становити 0,004—0,005% (мас.).

Автомобільні бензини стабілізують за допомогою антиокислювальних добавок тільки в тому випадку, якщо в них містяться компоненти термічного або каталітичного крекінгу. Основним завданням антиокислювача є

гальмування окислення циклічних вуглеводнів, а в етильованих автомобільних бензинах — і запобігання окислювальному розпаду ТЕС. Для хімічної стабілізації автомобільних бензинів на нафтопереробних заводах використовують наступні антиокислювачі: п-оксидифеніламін (0,008—0,1% мас), деревно-смоляний (0,065—0,13% мас), ФЧ-16 (0,05% мас).

Деревно-смоляний антиокислювач є фракцією смол сухої перегонки деревини змішаних порід. Антиокислювальні властивості такої смоли надають феноли різної будови, вміст яких в антиокислювачі складає близько 60% (мас). Деревно-смоляний антиокислювач вводять в бензин безпосередньо або у вигляді попереднього приготованого концентрата в бензині (2% мас.) або ароматичних компонентах. Антиокислювач ФЧ-16 отримують екстракцією фенолів з підсмольних вод напівкоксування черемховського вугілля. У ній міститься більше 85% (мас.) фенолів. Він погано розчиняється паливах і вводиться в них у вигляді 30% -го розчину в ароматичних вуглеводнях (бензолі, толуолі, ксилолах, алкілбензолі).

Антиокислювальні присадки починають використовувати і для поліпшення якості реактивних палив, особливо отриманих гідроочищенням або глибоким гидруванням. В результаті термічної стабільності реактивних палив зберігається протягом кількох років. Деякі антиокислювачі здатні збільшувати термічну стабільність реактивних палив.

При температурах вище 150 °С антиокислювальні присадки, як правило, самі піддаються окисленню і розкладанню. У цих умовах руйнується колоїдна система «продукти окислення— паливо». Цей процес регулюється не антиокислювачами, а спеціальними стабілізаторами колоїдної системи — диспергентами.

Деактиватори. Антиокислювальні добавки в паливах витрачаються при зберіганні, особливо у присутності деяких металів і сплавів. Щоб запобігти каталітичній дії металів на окислення палив і зменшити витрату

антиокислювачів додають спеціальні добавки — деактиватори (у тисячних долях відсотка). Вони зв'язують іони металу в комплексні сполуки, що не володіють каталітичною активністю. У вітчизняній промисловості деактиватори металу поки не застосовують.

Біоцидні добавки. У районах з тропічним кліматом, в умовах високих температур і вологості повітря мікроорганізми багатьох видів здатні погіршувати деякі властивості нафтопродуктів. Утворення мікробіологічних мас на поверхні розділу між паливом і водою, підвищення корозійної агресивності, особливо водного шару, приводить до забивання фільтрів, руйнування захисних покриттів, корозії паливних баків і так далі. Для придушення шкідливої діяльності мікроорганізмів до палив додають біоцидні добавки. Їх дія основана на припиненні розвитку мікроорганізмів, що забруднюють палива. Застосування біоцидних добавок обмежене районами з тропічним кліматом [15].

4.2.5. Антикоровізійні добавки та інгібітори корозії

Корозійні процеси, що протікають при використанні палив, ведуть до зниження довговічності і надійності роботи двигунів, паливних систем, трубопроводів, ємкостей і іншої апаратури. Корозія може розвиватися унаслідок безпосередньої хімічної взаємодії з металами сполук, які містяться в паливі або продуктах згорання (хімічна корозія). Але частіше корозійні процеси за участю палив йдуть в присутності вологи, яка практично завжди присутня в нафтопродуктах. В цьому випадку корозія є електрохімічною і протікає із значно більшою швидкістю.

Протикоровізійні добавки розроблені, випробувані і частково використовуються в зарубіжній практиці як для придушення хімічної корозії, так і для запобігання електрохімічних процесів. Добавки лужного типу запропоновані для нейтралізації кислих продуктів згорання сіркоорганічних сполук; добавки з поверхнево-активними властивостями рекомендовані для

захисту від електрохімічної корозії. Багато амінів, нафтенати металів, амонійні солі деяких кислот, похідні бурштинового і малеїнового ангідридів, нітровані і сульфовані масла, нейтралізовані різними основами і інші продукти володіють протикорозійними властивостями і рекомендовані як добавки до палива. Зокрема, в якості протикорозійної добавки до дизельних палив досліджені нафтові сульфонали нейтралізовані сечовиною (добавка БМП). Додавання 0,004% (мас.) цієї добавки дозволяє різко поліпшити захисні властивості палив. У вітчизняній практиці спеціальні протикорозійні добавки до палива не додають. Проте деякі багатофункціональні добавки, що вводяться в товарні палива, володіють і протикорозійними властивостями.

4.2.6. Атифризні добавки

Застосування палив в умовах низьких температур може затруднитися по двох причинах. По-перше, розчинність води в паливах зменшується при пониженні температури, і надлишок її замерзає у вигляді кристалів. Частинки льоду можуть викликати обледеніння карбюратора, забивати паливні фільтри і тому подібне. По-друге, в середньодієтилятних важких паливах містяться парафінові вуглеводні, які при низьких температурах випадають у вигляді твердих кристалів. Ці кристали можуть зрощуватися в каркасні структури, і паливо втрачає рухливість.

Антифризні добавки. Інтенсивне випаровування бензинів у впускній системі двигуна супроводжується різким охолодженням карбюратора. При 100%-ной вологості і температурі повітря 4—5 °С деякі деталі карбюратора (зокрема, дросельна заслінка) охолоджуються до мінусових температур, і на їх поверхні з вологи, що міститься в повітрі, утворюються кристали льоду. Відбувається так зване обмерзання карбюратора, в роботі двигуна починаються перебої аж до повної зупинки. Ефективним способом боротьби з обмерзанням карбюратора виявилось додавання в бензини добавок двох типів. Добавки першого типу (спирти, гліколі і ін.) утворюють з водою низькозамерзаючі суміші. Добавки другого типу — поверхнево-активні

речовини — утворюють захисні плівки на кристалах льоду і на металевих деталях, тим самим охороняючи карбюратор від обмерзання. Протизаморожувальні добавки широко використовують в країнах з морським кліматом, в нашій країні їх не застосовують.

Як промислові добавки для запобігання утворення кристалів в авіаційних паливах знайшли застосування метил- і етилцелюлоза і тетрагідрофурфуриловий спирт. У нашій країні використовують дві останні сполуки. Ці добавки вогнебезпечні і токсичні, додають їх до палива, як правило, безпосередньо перед його використанням (на аеродромах, авіаційних базах). Введення 0,1—0,3% (мас.) вказаних добавок в паливо ТС-1 забезпечує його фільтрування без засмічення фільтру до температури —50 °С при значному вмісті води.

Депресорні добавки. Багато парафінових вуглеводнів навіть при позитивних температурах є твердими речовинами, але в паливах містяться в рідкій фазі в розчині інших вуглеводнів. Проте при охолодженні палив розчинність таких вуглеводнів знижується і частина їх випадає у вигляді твердих кристалів. При цьому паливо каламутніє. Кристали можуть забивати фільтри і припиняти подачу палива. Подальше охолодження приводить до зростання випавших кристалів в жорсткий каркас, і паливо втрачає текучість. Його неможливо транспортувати, заправляти в баки і прокачувати з бака в двигун.

Для поліпшення низькотемпературних властивостей дизельних і більш важких палив все більше застосовують депресорні добавки. Найбільш ефективні з них є полімерні сполуки. Деякі сополімери етилену з вінілацетатом випробовують як депресорні добавки до вітчизняних дизельних палив і мазуту. При введенні 0,02—0,1% (мас.) такої добавки температура помутніння дизельного палива не змінюється, а температура застигання знижується на 20—30 °С. При цьому поліпшуються прокачуваність і фільтруємість палив при температурі нижчій за температуру

помутніння. Вважають, що депресорні добавки перешкоджають зрощенню випавших кристалів твердих вуглеводнів. Відбувається це або унаслідок адсорбції добавки на кристалах, або її участі в процесі кристалізації вуглеводнів, вхід в кристалічні структури і утруднення у такий спосіб утворення твердого каркаса. Застосування депресорних добавок до палив дозволяє у багатьох випадках уникнути дорогого процесу депарафінізації і збільшити ресурси сировини для виробництва зимових сортів дизельних і важчих палив.

4.2.7. Атипригарні добавки

У багатьох сучасних автомобілях газ з картера двигуна відсосуються у впускний трубопровід під дією наявного там розрідження. У газах картерів містяться продукти неповного згорання палив, мікрокраплі окисленого масла і інші речовини, здатні відкладатися у впускному трубопроводі двигуна і викликати порушення в роботі. Щоб запобігти утворенню відкладень, в бензини запропоновано додавати миючі добавки, які розчиняють відкладення і змивають їх із стінок трубопроводу. Такі добавки застосовуються в промисловості поки обмежено.

Ширше використовують диспергуючі добавки (диспергенти, диспергатори), що запобігають засміченню паливної апаратури нерозчинними продуктами хімічних перетворень палив. Добавки такого типу ефективні в реактивних, дизельних і важчих паливах. Диспергенти перешкоджають виділенню твердої фази при окисленні палив або змінюють структуру і властивості нерозчинних продуктів, що утворюються в такій мірі, що вони вільно проходять через фільтри і не відкладаються в паливній апаратурі. Диспергуючі добавки утримують продукти окислення вуглеводнів і неуглеводневих домішок в колоїдному стані, перешкоджають коагуляції утворених твердих частинок і їх осадженню і часто переводять в розчин вже випавші осідання. Диспергенти сприяють збереженню твердих продуктів окислення в розчині, але вони не запобігають самому окисленню. Тому для

отримання високого ефекту диспергенти застосовують спільно з антиокислювачами або підбирають сполуки, що володіють диспергуючими і антиокислювальними властивостями. Такі добавки називають стабілізаторами-диспергентами.

Продукти окислення можуть утворюватися в паливах при зберіганні і транспортуванні, при звичайних температурах навколишнього середовища і при підвищених, коли паливо нагрівається в умовах застосування. При зберіганні дизельних і більш важких палив відмічено утворення відкладів, що складаються з продуктів окислення, різних забруднень, драглистих відкладень, продуктів корозії і води. Такі осідання зменшують корисну ємкість танкерів, барж, резервуарів. Видалення їх зазвичай пов'язано з великими труднощами. Ефективні диспергуючі добавки для важких палив знайдені серед нафтенатів і сульфонатів металів (головним чином барію і кальцію), деяких азотовмісних сполук. При введенні до 0,1% (мас.) такої добавки схильність палива до осадоутворення різко знижується.

Якнайкращі присадки знайдені серед полярних полімерів (азотвмісні сополімери), отримуваних сополімеризацією двох різних мономерів, з яких один містить полярну групу (азотиста основа) і служить носієм активних властивостей добавки, а другою (олефіновий мономер) забезпечує розчинність добавки в паливах. Промислове використання диспергуючих добавок тільки починається, але, поза сумнівом, при широкому виробництві палив для надзвукової авіації роль добавок такого типу повинна сильно зрости.[17]

4.2.8. Добавки, що змінюють електричні властивості палив

Вуглеводні є хорошими діелектриками і в чистому виді практично не проводять електричний струм. Товарні палива володіють невеликою електропровідністю за рахунок вмісту продуктів окислення, сірко- і азотвмісних речовин, солей металів і так далі. Ці речовини здатні в тій чи

іншій мірі утворювати у вуглеводневому розчині позитивно і негативно заряджені іони. Поки паливо знаходиться в стаціонарному стані, сума всіх позитивних іонів рівна сумі всіх негативних. При русі палива заряджені іони розділяються внаслідок переважаючої адсорбції іонів одного знаку, в результаті тертя об стінки і деяких інших явищ. Іони одного знаку накопичуються на стінках трубопроводів, ємкостей, фільтрів, паливних насосів і т. д., а іони протилежного знаку залишаються в паливі. Заряди із стінок металеві арматури швидко стікають в землю (все обладнання заземлене), а заряди в паливі можуть накопичуватися в резервуарі, баку або іншій ємкості, оскільки вони не можуть швидко піти в заземлену стінку резервуару внаслідок дуже малої електропровідності палив. Якщо поблизу такого заряду, що скупчився, з'явиться заземлений металевий предмет, (деталь арматури резервуару, кришка паливного фільтру, метршток і. т. д.), то може відбутися розряд у вигляді іскри. Якщо суміш парів палива з повітрям в даному місці знаходиться в межах займистості, то відбувається вибух.

Найбільш ефективним способом боротьби з накопиченням статичної електрики є введення в паливо антистатичних добавок. Їх дія полягає в збільшенні електропровідності палив, заряди, що в результаті утворилися, не встигають скупчуватися, а швидко йдуть в заземлені стінки резервуарів і трубопроводів. Питома електропровідність звичайних товарних реактивних палив складає від 0,1 до 5—6 мСм. Якщо питому електропровідність реактивного палива збільшити до 35—50 мСм, то заряди статичної електрики, що утворюються, дуже швидко розсіваються і небезпека розряду і вибуху практично ліквідується.

Як антистатичні добавки до реактивних палив запропоновані різні зольні і беззольні сполуки. Проте за кордоном широке промислове застосування знайшла добавка АЕА-3 фірми «Шел». Добавка складається з суміші хромових солей алкілсаліцилових кислот, кальцієвої солі сульфу-

рованого складного ефіру бурштинової кислоти і октилового спирту. Як стабілізатор в добавку введений сополімер лаурилового і стеаринового метакрилатів і метилвінілпіридину. Добавка АБА-3 добре розчинна в паливах і не погіршує їх експлуатаційні властивості; вона повністю запобігає вибухам і пожежам, пов'язаним з накопиченням статичної електрики, при введенні в паливо в концентрації 0,000075% [16].

4.3. Альтернативні моторні палива

Безперервне зростання потреби в рідких моторних паливах і обмеженість ресурсів нафти обумовлюють необхідність пошуків нових видів палив, що отримуються з нафтової сировини. Одним з перспективних напрямків є отримання моторного палива з вугілля, сланцю, важких нафтових і природних бітумів, торфу, біомаси, природного газу та газогідратів. За допомогою тієї чи іншої технології вони можуть бути перероблені в синтетичні моторні палива типу бензину, гасу, дизельного палива або в кисневмісних вуглеводнях - спирти, ефіри, кетони, альдегіди, які можуть стати заміном нафтового палива або служити в якості добавок, покращуючи основні експлуатаційні властивості палив, наприклад, детонаційні. В наш час розроблені (або ведуться інтенсивні дослідні роботи) багатьох технологій виробництва синтетичних моторних палив. У нашій країні ведуться дослідження з отримання моторного палива з вугілля (прямим його зрідження або шляхом попередньої газифікації в синтез-газі) в рамках спеціальної комплексної програми.

Виключно перспективним є пряме використання природного газу в транспортних і енергетичних установках. Появляється все більше автомобілів, розрахованих на використання газового палива в стислому або зрідженому стані.

На автомобілях зжятий природний газ, що складається переважно з метану, зберігають і експлуатують в балонах при тиску до 20 МПа.

Природний газ володіє високими антидетонаційними властивостями (октанове число по дослідницькому методу біля 110), що дозволяє істотно підвищити степінь стиснення двигуна і тим сам им його літрову потужність, знизити питомі витрати палива.

При роботі двигуна на зжатому природному газі міжремонтний пробіг в 2 рази вище, ніж на бензині, і істотно менша витрата масла. Недоліком зжатого природного газу є необхідність використання спеціальних товстостінних балонів. Зріджені нафтові гази, що містять переважно пропан і бутан, в якості автомобільних палив мають ряд переваг перед стисненими газами і тому в наш час знаходять більш широке застосування. Сепаратор низького тиску - якісне вуглеводне паливо з високими антидетонаційними властивостями (октанове число по дослідницькому методу біля 110), широкими межами займання, добре переміщується з повітрям і практично повністю згорає в циліндрах. В результаті автомобіль на сепараторі низького тиску має в 4-5 разів меншу токсичність у порівнянні з бензиновим. При роботі на сепараторі низького тиску повністю виключається конденсація парів палива в циліндрах двигуна, в результаті не відбувається зрідження картерного мастила. Утворення нагару вкрай незначне. До недоліків сепараторів низького тиску слід віднести їх високу летючість і велику вибухонебезпечність.

У зв'язку з подорожчанням нафти та обмеженням застосування ТЕС в останні роки у багатьох країнах світу намітилася тенденція до дедалі вищого використання кисневмісних сполук в товарних високооктанових автобензинах. Серед них досить широке застосування знаходять метиловий, етиловий і третбутиловий спирти і, особливо, метилтретбутиловий ефір, що володіють високими октановими числами, низькими t кипіння, що дозволяє підвищити октанові числа головних фракцій і тим самим поліпшити коефіцієнт розподілу детонаційної стійкості, а також досить високою теплотою згоряння.

З *спиртів* найбільш широкими сировинними ресурсами володіє метанол. Його можна виготовляти з газу, вугілля, деревини, біомаси і різного роду відходів. Безводний метанол добре змішується з бензином в будь-яких співвідношеннях, проте найменше попадання води викликає розшарування суміші. У метанолу нижча теплота згоряння, ніж у бензину, він більш токсичний. Проте метанол розглядають як паливо майбутнього. Ведуться також дослідження по непрямому використанню метанолу в якості моторного палива. Так, розроблені процеси отримання бензину з метанолу на цеолітах типу ZSM.

Етанол в якості добавки до автобензину представляє більший інтерес, ніж метанол. Краще розчиняється в вуглеводнях і менш токсичний і гігроскопічний. Широко відомо застосування газохолу (суміші бензину з 10-20% етанолу) в США і Бразилії, котра володіє великими ресурсами спирту, що виробляється з цукрової тростини.

Серед кисневмісних високооктанових компонентів найбільш перспективними, і нині широко використовуваними оксигенатами в складі закордонних автобензинів є ефіри. Володіючи високими октановими числами, вони добре поєднуються з бензинами, практично не викликають корозії і не вимагають переробок в системах живлення автомобілів, вони мають меншу щільність, виміряну з вуглеводнями теплоту випаровування, переважно підвищують детонаційну стійкість головних фракцій автобензину.

Серед ефірів за ресурсами виробництва найбільш перспективними є метилтретбутиловий ефір. Установки з виробництва метилтретбутилового ефіру побудовані на ряді нафтопереробних заводів в складі комбінованих установок Г-43-107 на базі газів каталітичного крекінгу. При додаванні метилтретбутилового ефіру в бензини знижується вміст оксиду вугілля роду, вуглеводнів і поліциклічних ароматичних сполук в вихлопних газах автомобілів. Деяким недоліком метилтретбутилового ефіру є підвищений тиск насичених парів, що іноді перешкоджають його застосуванню в літній

період у зв'язку з вимогами щодо випаровування.

За антидетонаційними властивостями метилтретбутиловий ефір поступається *етилтретбутиловому* ефіру, а за екологічним впливом - етилтретбутиловому ефіру і *третамілметиловому* ефіру. Проблема виробництва етилтретбутилового ефіру пов'язана з ресурсами етанолу, який є дорожчий метанолу. Третамілметиловий ефір можна отримувати на базі продуктів каталітичного крекінгу за технологією синтезу метилтретбутилового ефіру. В фракції C₅ міститься близько 20-30% *ізоаміленів*. Введення в бензин третамілметилового ефіру сприяє поліпшенню показників випаровуваності товарних автобензинів. Диметиловий ефір розглядається в останні роки як екологічно чисте, вельми перспективне газобалонне дизельне паливо.

Його основні фізико-хімічні властивості:

| | |
|----------------------------|-------|
| Цетанове число | 55–60 |
| Густина, ρ _{4 20} | 0,66 |
| t кипіння, °C, при тиску: | |
| 1 атм | –23,7 |
| 5 атм | 21,5 |
| 8 атм | 38,3 |
| 10 атм | 46,4 |
| Критична t, °C | 127 |
| Критичний тиск, атм | 52,6 |
| t самозаймання °C | 235 |

У наш час організовано промислове виробництво диметилового ефіру, який використовують в якості наповнювача при отриманні аерозолів замість фреонів. У Данії провели тривалі польові випробування автобусів з його використанням в якості дизельного палива. Головними перевагами диметилового ефіру є високе цетанове число, паливна економічність, низька температура кипіння, що забезпечує чисті викиди, легкий запуск в умовах низьких температур і тривалий міжремонтний пробіг дизеля. Промислове виробництво диметилового ефіру засноване на здійсненні каталітичної реакції дегідратації метанолу, одержуваного, як відомо, з синтез-газу (CO + CO₂ + H₂) - продуктів газифікації природного газу, твердого палива або

важкого нафтового залишку.

Рослинні олії розглядаються в якості перспективного дизельного палива. Їх отримують з олійних культур, наприклад, ріпаку, з насіння якого можна витягти до 40% олії. Зазвичай ці олії переробляють, переважно алкілюючи та отримуючи метилові ефіри. Найбільш поширеним паливом цього типу є метиловий ефір ріпакової олії, який використовується в Швеції, Німеччині, Франції і деяких ін. країнах. Вартість метилових ефіру ріпакової олії в наш час в 2 рази вища, ніж нафтового дизельного палива. Вони характеризуються підвищеним цетановим числом - від 50 до 60, а у метилових ефірів пальмової олії - до 70 і в зв'язку з цим можуть використовуватися як високоцетановий компонент дизельного палива.

Водень як перспективне паливо. В останні роки у багатьох розвинених країнах світу (США, Німеччина, Японія, Канада) розпочаті інтенсивні широкомасштабні дослідження з розробки абсолютно екологічних двигунів, працюючих на водні. Перехід на водневе паливо (а також в цілому на водневу енергетику) неминучий в історичному плані з багатьох причин, перш за все через обмеженість невідновлюваних енергоресурсів і, найголовніше - глобальної екологічної та демографічної небезпеки традиційних транспортних засобів, які споживають нафтогазові палива.

4.3.1. Оксиген генеруючі присадки до моторних палив

Оксигенатами називають нижчі спирти та прості ефіри, які використовують як високооктанові компоненти моторних палив. Така назва добавок, які містять атом оксисену, прийнята в хімотології. Їх виробляють з альтернативної сировини: метанолу, етанолу, бутиленів та аміленів, які в свою чергу отримують з вугілля, газу, рослинних продуктів та важких нафтових залишків. Використання оксигенатів розширює ресурсну базу палив і дозволяє підвищити їх якість. Бензини з добавками оксигенатів характеризуються кращими миючими властивостями, ефективнішим та екологічнішим протіканням горіння, оскільки при згорянні таких палив

утворюється менше оксидів карбону та вуглеводнів [24-25].

Серед оксигенатів метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ) першим знайшов широке використання завдяки кращим фізико-хімічним властивостям порівняно зі спиртами. Октанове число МТБЕ за дослідницьким методом – 110, а за моторним – 102. Перевагою МТБЕ є його добра розчинність у бензині, відсутність негативного впливу на стабільність палив, а також зменшення витрати палива, в якому він міститься. Незважаючи на всі переваги МТБЕ в деяких країнах він заборонений через виявлення його в питній воді [26-27].

Також у якості оксигенату застосовують етил-трет-бутиловий ефір, який має досить високе октанове число за дослідницьким методом (118), на відміну від спиртів не є гігроскопічним, а на відміну від МТБЕ може бути отриманий з поновлюваних джерел рослинної сировини [28].

Та найкращими октановими характеристиками володіють етиловий та ізопропіловий спирти, які є менш токсичними. Недоліком ізопропілового спирту є те, що його отримують з непоновлюваної сировини. Найдешевшим оксигенатом є метиловий спирт, але його використання є досить низьким у зв'язку високою токсичністю та низькими енергетичними та експлуатаційними показниками [29-31].

Багато дослідників наводять приклади суттєвого підвищення якості моторного палива за рахунок введення в паливо в якості оксигенату етанолу. Враховуючи те, що запаси нафти на планеті вкрай обмежені, а етанол можна отримувати з постійно поновлюваних джерел рослинної сировини, біомаси, а також вугілля, побутових відходів, виробництво палив з етанолом є досить перспективним. Крім того, його антидетонаційна ефективність є вищою в порівнянні з іншими оксиген вмісними присадками. А певні недоліки при використанні етанолу можна усунути додаванням стабілізаторів або удосконаленням конструкцій двигунів [32-36].

4.3.2. Загальна характеристика альтернативних палив

Альтернативні моторні палива – це палива, які одержують з нетрадиційних видів сировини [37]. За фізико-хімічними властивостями та умовами зберігання альтернативні моторні палива поділяють на три основні групи:

- палива на нафтовій основі з додатками не нафтового походження у вигляді оксигенвмісних сполук, зокрема спиртів, естерів, водно-паливних емульсій. За своїми експлуатаційними властивостями вони наближаються до нафтових дистиляційних палив;
- синтетичні (штучні) рідкі палива одержують переробленням рідкої, твердої чи газоподібної сировини. Вони за своїми властивостями ідентичні традиційним нафтовим паливам. До цієї групи можна зарахувати бензини, реактивні дизельні та газоподібні палива, які одержують з важких нафт, природних бітумів, вугілля, горючих сланців; бензини, які одержують з метанолу та палива одержані із синтезу газу ($\text{CO} + \text{H}_2$);
- ненафтові палива – це палива, які істотно відрізняються за фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями, а деколи і за агрегатним станом від традиційних. До цієї групи належать спиртові палива, які використовують у чистому вигляді (метанол, етанол та їхні суміші з вищими спиртами), естерні палива (метилові та етилові естери вищих жирних кислот), а також газоподібні палива – природний стиснений газ, природний зріджений газ, аміак водень, тощо [38-39].

Використання ненафтових палив зумовлює необхідність модифікації двигуна та спеціальних систем зберігання.

Склад продуктів горіння альтернативних палив різний. Вміст оксидів азоту прямо залежить від температури горіння палива. Вихід оксиду вуглецю залежить від елементного складу (співвідношення C: H), відповідно до якого альтернативні палива порівняно з бензином характеризуються зменшеним

вмістом CO або його відсутністю[40].

Переробка вугілля, сланців, природних бітумів та біомаси є перспективним шляхом задоволення потреб суспільства у моторних паливах. Агрегатний стан та фізико-хімічні властивості вихідної сировини впливають на технологію виробництва моторних палив. Більшість альтернативних видів сировини характеризуються нижчим вмістом гідрогену, високим вмістом оксигену, азоту та сірки, що зумовлює нижчу питому теплоту згорання такої сировини. [41]

На сьогоднішній день виробництво та дослідження нових способів синтезу моторних палив ведуться за такими напрямками:

- перероблення природних олій (а саме ріпакової, соєвої, рицинової, пальмової тощо) на естерні біопалива;
- переробка природних полісахаридів на біоспирти;
- виробництво біоприсадок широкого асортименту до композиційних палив, створених на основі традиційних і нових альтернативних; виробництво із природньої сировини (вугілля, природного газу тощо) напівсинтетичного і синтетичного палив типу авіагасу, реактивних палив та суміші синтетичного гасу із сучасними традиційними паливами;
- розвиток водневої енергетики;
- виробництво композиційних палив на основі нафтових та альтернативних:

композиційні палива, які містять 10-30 % об. естерних біопалив – метилових та/або етилових естерів вищих жирних кислот (ВЖК) складу C_{16} - C_{18} та 70 – 90% традиційного дизпалива;

композиційне паливо для бензинових двигунів, яке містить 5-85 % біоетанолу та інших біокомпонентів [42].

Актуальність використання спиртів і відповідних алкілацетатів у якості альтернативних енергоносіїв зумовлено скороченням ресурсів таких високооктанових компонентів палив як ізопарафіни і ароматичні вуглеводні, які підвищують детонаційну стійкість бензинів. Крім того, використання

традиційних компонентів пов'язане з підвищеною екологічною небезпекою.

4.3.3. Депарафінізація мастил та палив

Однією з основних вимог до нафтопродуктів є їх рухомість при низьких температурах. Втрата рухомості палив та масел пояснюється здатністю твердих вуглеводнів при пониженні температури викристалізовуватись з розчинів нафтопродуктів з утворенням структурованої системи, яка зв'язує рідку фазу. В той же час вуглевоні, які не бажані в паливах є цінною сировиною і знаходять широке застосування в інших галузях народного господарства [43].

Процес вилучення парафінів з нафтопродуктів називають депарафінацією. Відомі такі різновиди депарафінації як кристалізаційна, карбамідна, адсорбційна, мікробіологічна, каталітична гідродепарафінація та електродепарафінація. Найширше використання отримали методи кристалізаційної депарафінації з вибіркоким розчинником (екстрактивна кристалізаційна депарафінація) та карбамідної депарафінації для пониження температури застигання дистилатів дизельних палив [44].

4.3.4. Теоретичні аспекти депарафінації нафтопродуктів

карбамідом та тіокарбамідом

Депарафінація нафтопродуктів карбамідом та тіокарбамідом базується на утворенні комплексів вуглеводнів з карбамідом та тіокарбамідом. Ці комплекси відносять до тунельних адуктів. Німецьким вченим М. Ф. Бенгом боло встановлено, що аліфатичні сполуки лінійної будови, наприклад, n-алкани з довжиною вуглецевого ланцюга шість та більше атомів карбону, здатні до утворення з карбамідом кристалічних комплексів. А розгалужені, циклічні та ароматичні алкани не проявляють такої здатності.

Молекули карбаніду набувають спіралеподібної форми завдяки наявності водневих зв'язків між атомами гідрогену та оксигену. Рентгеноструктурний аналіз карбаміду показує, що будова його кристалічної

решітки є тетрагональною. Відстань між шести молекулами карбаміду в елементарній комірці складає 0,37 нм. А в середині спіралі, що утворена цими шістьма молекулами, знаходиться тунель гексагональної форми діаметром 0,525 нм. Оскільки переріз молекули n-алкану складає приблизно 0,42 нм вони вміщаються в так званий тунель та утримуються там Ван-дер-Ваальсовими силами. Натомість перерізи молекул ароматичних, розгалужених та циклоалканів перевищують розмір тунелю, який утворюють молекули карбаміду, тому вони не утворюють адуктів з карбамідом [45].

Для визначення співвідношення між кількістю молів карбаміду та вуглеводню використовують таке співвідношення:

$$m=0,6848 \cdot (n-1) + 2,181,$$

де n – кількість атомів карбону у вуглеводні.

З рівняння можна зробити висновок про те, що зі збільшенням молекулярної маси алкану збільшується співвідношення між кількістю карбаміду та вуглеводню. Чим довший ланцюг n-алкану, тим його комплекс з карбамідом стабільніший.

Тіокарбамід також здатний до утворення комплексів тунельного типу, але через меншу стабільність водневих зв'язків між атомами гідрогену та сульфуру утворений канал має більші розміри, тому відбувається утворення комплексів з більшими за поперечним перерізом молекулами (ізоалкани, деякі арени та циклоалкани) [46].

Технологічні особливості проведення карбамідної депарафінізації

Технологічні способи здійснення карбамідної депарафінізації досить різні. Процес полягає в контакті сировини з карбамідом при 10-50 °С, відділенні комплексу у вигляді осаду та розкладі комплексу при 70 – 100 °С. На практиці використовують три варіанти карбамідної депарафінізації: з використанням водно-спиртового розчину карбаміду, водного розчину карбаміду та кристалічного карбаміду [46].

Особливістю процесу карбамідної депарафінізації кристалічним

карбамідом є те, що карбамід на всіх стадіях знаходиться в твердому стані, в якості активатора утворення адуктів використовують метиловий чи етиловий спирти, а в якості розчинника – легкий бензин «Галоша» [47].

Утворення і розклад комплексу здійснюється в реакторах з мішалками, а розділення суспензії – на безперервно діючих центрифугах. Парафін виводиться на регенерацію бензину та очистку, а карбамід повертається в реактор комплексоутворення. Регенерацію спирту проводять водною екстракцією з розділенням фаз, а регенерацію бензину ведуть дво-три ступеневим відпарюванням [48].

4.3.5. Композиційні палива на основі спиртово-естерних добавок

Як правило, композиційними або сумішевими називають палива, які отримані в результаті змішування палива, отриманого з нафтової сировини, зі спиртами або добавками на основі спиртів, біодизелем або іншими естерними добавками. В якості естерних добавок слугують алкіл ацетати, які є економічно доступними складовими композиційних палив. Прикладом ацетатів, які виробляються промисловістю є низькомолекулярні алкіл ацетати, в яких кількість атомів карбону в алкільному заміснику коливається від одного до чотирьох атомів карбону. Наприклад, метил ацетат, етил, пропіл та бутил ацетати тощо.

Проаналізувавши деякі фізико-хімічні властивості алкіл ацетатів, які наведені у таблиці можна зробити висновок про те, що вони досить добре змішуються з паливами, мають необхідну теплоту згоряння та хороші низькотемпературні показники.

Таблиця 4.3.1.

| Фізико-хімічні властивості деяких алкіл ацетатів | | | | |
|--|-------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Фізико-хімічні властивості | Етил ацетат | <i>n</i> -Бутил ацетат | <i>втор</i> -Бутил ацетат | <i>ізо</i> -Бутил ацетат |
| Температура плавлення, $T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$ | -82,4 | -76,8 | -105 | -98,9 |

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Температура кипіння, $T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$ | 77,1 | 126,3 | 112,2 | 116,5 |
| Густина, d_4^{20} , г/см ³ | 0,9 | 0,881 | 0,87 | 0,858 |
| В'язкість динамічна при 20. $^\circ\text{C}$, η , мПа·с | 0,706 | 0,773 | 0,717 | 0,710 |
| Ентальпія випаровування, $\Delta H_{\text{вип.}}$, кДж/кг | 256,5 | 273,3 | 267,7 | 262,5 |
| Ентальпія спалювання, $\Delta H_{\text{спал.}}$, кДж/кг | -2530 | -2980 | -2965 | -2970 |
| Температура спалаху, $T_{\text{сп.}} \text{ } ^\circ\text{C}$ | 23 | 27 | 31 | 20 |
| Температура самоспалаху, $T_{\text{самосп.}} \text{ } ^\circ\text{C}$ | 362 | 421 | 419 | 423 |

Спиртові палива. Властивості та характеристики

Останнім часом в якості моторних палив набули поширення так звані спиртові композиційні палива. Компонентами таких палив зазвичай є метиловий, етиловий та бутилові спирти. Оскільки спирти володіють високими октановими числами, то їх вводять у низько октанові бензини для покращення антидетонаційних властивостей останніх. Слід також зазначити, що спиртові палива є більш екологічними, оскільки в результаті їх спалювання утворюється менше токсичних речовин у вихлопних газах. В таблиці наведені деякі фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики бензину, метанолу, етанолу та *n*-бутанолу.

Таблиця 4.3.2.

| Фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики бензину та деяких спиртів | Бензин | Метанол | Етанол | <i>n</i> -Бутанол |
|---|--------|---------|--------|-------------------|
| Властивість | | | | |
| Густина при 20 $^\circ\text{C}$, кг/м ³ | 740 | 792 | 789 | 809 |
| Калорійність, МДж/кг | 46 | 19,5 | 26 | 38 |
| Тепло пароутворення, кДж/кг | 330 | 1104 | 850 | 591,2 |
| Температура кипіння, $T_{\text{кип.}}$, $^\circ\text{C}$ | 33-205 | 64,7 | 78 | 117 |
| Температура спалаху, $^\circ\text{C}$ | < 0 | 6 | 13 | 34 |
| Температура самозайман., $T_{\text{самоз.}}$, $^\circ\text{C}$ | | 440 | 363 | 345 |
| Тиск пари при 20 $^\circ\text{C}$ | 60 | 37 | 15,8 | 6,1 |
| Маса повітря, необхідна для спалювання 1 кг палива | 14,9 | 6,52 | 9 | 12,7 |

| | | | | |
|-----------------------------|--------|---------|-----|-----|
| Октанове число: | | | | |
| дослідницьким методом (RON) | 92-100 | 106-135 | 108 | 118 |
| моторним методом (MON) | 82-84 | 87-95 | 94 | 106 |

Великий інтерес представляє вплив різних спиртів на детонаційну стійкість бензинів. При чому, як видно з таблиці, чим вище октанове число бензину тим більшу кількість певного спирту слід додати для того, щоб підняти октанове число на 1 одиницю. Для порівняння використовувалося еталонне паливо, яке складається з *ізо*-октану та *n*-гептану.

Таблиця 4.3.3.

Необхідна концентрація спиртів для підвищення октанового числа бензину на одиницю, %

| Спирт | Еталонне паливо з октановим числом 70 | Еталонне паливо з октановим числом 92 |
|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | одиниць | одиниць |
| Метанол | 1,19 | 2,0 |
| Етанол | 1,07 | 1,44 |
| <i>n</i> -Пропанол | 1,25 | 2,00 |
| <i>n</i> -Бутанол | 2,00 | 5,29 |
| <i>n</i> -Пентанол | 6,77 | знижує октанове число |

По при те, що метанол володіє високим октановим числом його застосування є недоцільним через те, що його виробництво є більш затратним від виробництва бензину, а також через високу корозійну активність та нестабільність його сумішей з бензином. Але у високооктанових добавках його використовують як високооктановий складник.

Останнім часом провідні світові компанії такі як British Petroleum та Dupont займаються випробовуванням композиційних палив на основі бензину та біобутанолу. Разом з тим суміші бутилового спирту та метил-*трет*-бутилового естеру (МТБЕ) виглядають досить перспективними з точки

зору зменшення використання МТБЕ, від якого через токсичність виробники поступово відмовляються.

Останнім часом ведуться дослідження сумішей дизельного палива зі спиртами. Основною проблемою використання такого палива є погана змішуваність компонентів та його нестабільність, особливо в умовах низьких температур [49].

Деякі автори [50-51] пропонують композиції, які містять емульгатори для підвищення стабільності дизельно-спиртових емульсій. У якості емульгаторів використовують різноманітні ПАВ, зокрема стеарат калію, суміш диетанол аміну та олеїнової кислоти [52].

Проведені стендові та експлуатаційні дослідження показують, що робота дизеля на етанолвмісних паливах дозволяє зменшити витрату дизпалива до 17,5 – 19 %. У відпрацьованих газах зменшується вміст сажі на 11 – 72%, а оксидів азоту на 15 – 75 % в порівнянні з роботою на чистому паливі [53].

Залежність стабільності етанольно-бензинових сумішей від ступеню абсолютизації етанолу

Вирішення проблеми застосування бензиново-спиртових сумішей може відбуватися двома шляхами:

- 1) шляхом додавання до сумішей стабілізаторів, які запобігають розшаруванню компонентів [54];
- 2) шляхом застосування абсолютного етилового спирту, в якому відсутній водний компонент, який спричиняє розшарування суміші [55-57].

Для запобігання введення додаткових речовин та покращення екологічних характеристик палива перспективним є застосування абсолютного етилового спирту. Оскільки бензин розчиняється в спирті, а не навпаки, то зменшення кількості спирту в системі негативно впливає на її стабільність. Відомі роботи по дослідженню залежності стабільності етанольно-бензинових сумішей від ступеню абсолютизації етанолу та його

від його кількісного вмісту. Наприклад, з авіаційними бензинами абсолютний етанол змішується без обмежень, що показано у таблиці [4.31]

Таблиця 4.3.4.

| Концентрація спирту, % мас. | Температура розшарування сумішей бензину та абсолютного етанолу, °С | | | | |
|-----------------------------|---|---------|---------|---------|---------|
| | Склад суміші (спирт:авіабензин), % | | | | |
| | 50:50 | 40:60 | 30:70 | 20:80 | 10:90 |
| 95,5 | - 10,0 | 15,0 | 1,0 | 12,0 | - |
| 96,5 | -25,0 | -18,0 | -11,5 | -4,5 | 6,0 |
| 97,5 | -41,0 | -35,0 | -28,0 | -24,0 | -15,5 |
| 98,5 | -59,5 | -53,5 | -48,5 | -45,0 | -40,0 |
| 99,5 | < -70,0 | < -70,0 | < -70,0 | -68,0 | -64,5 |
| 100 | < -70 | < -70,0 | < -70,0 | < -70,0 | < -70,0 |

Інші автори приводять дані про залежність стабільності сумішей автомобільного бензину від ступеню абсолютизації етанолу та вмісту в ньому води [58].

Існує думка, що чим вищий ступінь абсолютизації спирту, тим вища його гігроскопічність, проте роботи деяких авторів [9] показують, що ця залежність несуттєва і різниця в гігроскопічності між абсолютним спиртом та спиртом ректифікатом практично відсутня, а гігроскопічність спирто-бензинових сумішей є меншою, ніж гігроскопічність абсолютного етилового спирту. Тому вологість повітря не є суттєвим чинником для зберігання таких композиційних палив.

Способи абсолютизації етилового спирту як компонента спиртових палив

Відомо кілька методів отримання абсолютного спирту:

- за допомогою зв'язування води водовіднімаючими речовинами;
- абсолютування під тиском на багатоклонкових ректифікаційних установках;
- з використанням методів, що базуються на явищі азеотропізму трикомпонентних систем, так звана азеотропна ректифікація;
- з використанням методів, що базуються на явищі дифузії парів крізь

пористі перегородки або молекулярні сита [59].

Використовуючи в якості осушувача прожарений кальцій оксид можна досягнути 99,5% концентрації етанолу, при використанні ошурок магнію – 99, 95%. При комбінованому використанні натрію та диетилфталату або диетиллоксалату етанол можна абсолютизувати до 99,5% [60].

Ще одним способом отримання абсолютного етилового спирту є розділення сумішей в комплексі ректифікаційних колон, які працюють при різних значеннях тиску. В основі методу лежить залежність вмісту етанолу в суміші від тиску. Як правило, установка складається з двох колон. В першій колоні отримують спирт міцністю 70-95%, який поступає вдругу колону, що працює під тиском. Значення тиску у різних методах варіює від 8 кПа до 7,6 МПа. Саме в другій колоні отримують абсолютний спирт. Недоліком цих методів є їхня висока енергоємність, оскільки ректифікаційні колони працюють під тиском і потребують застосування парів високого тиску або інших високотемпературних носіїв для забезпечення параметрів ректифікації на колонах високого тиску [61-65].

Багато промислових ректифікаційних установок, які виробляють абсолютний етанол, працюють азеотропним методом з використанням третього компонента, який утворює азеотропи з компонентами суміші, в якій містяться в різних співвідношеннях спирт і вода. Аналіз літературних даних показує, що найчастіше третім компонентом виступають такі речовини як бензол, толуол, ізооктан, циклогексан та гексан, оскільки вони здатні утворювати азеотропи з етанолом та водою. Чистота спирту, абсолютованого такими методами досягає 99, 7%, проте вищенаведені компоненти є досить токсичними [65-68].

Іншими є способи побудовані на застосуванні явища адсорбції. Для цього спиртово-водну суміш слід перевести у парову фазу, в якій молекули води знаходяться в недисоційованій формі і можуть бути відділені за допомогою адсорбентів, які поглинають з парової суміші лише молекули

води і можуть бути регенеровані для повторного використання. До таких адсорбентів відносять полімерні композиції на основі діоксолів, силікагелі, синтетичні цеоліти тощо. Технологічно вони можуть бути оформлені у вигляді мембран, які являють собою керамічні трубки, внутрішній шар яких покритий тонким шаром цеоліту або у вигляді молекулярних сит. Відомий різний склад синтетичних цеолітів, але найбільшого застосування набули алюмокалієві та алюмонатрієві цеоліти, оскільки мають високу адсорбційну здатність [69-70]. Зважаючи на високу вартість синтетичних цеолітів розроблені методи абсолютизації етанолу, де використовують так звані природні цеоліти – клинопілопіт та морденіт, які відносять до алюмосилікатів і поширені у вигляді руд на певних територіях України, що є беззаперечною перевагою їх використання [71 - 73].

Технології виробництва етанольних палив

Світове споживання композиційних спиртових палив на основі етанолу постійно зростає. Деякі експерти вважають, що до 2020 року щорічне виробництво етанолу досягне 120 млрд літрів на рік [74-75].

Суміші етилового спирту та бензину позначають літерою Е та цифрою, що показує кількість його в паливі. Найпоширенішими є марки Е7 та Е5. Ці композиції отримують шляхом емульгування низько октанових бензинів з етиловим спиртом. Технологія виготовлення спиртово-бензинових композицій передбачає наступні етапи:

- підготовка етанолу;
- подача диспергованого спирту в потоці бензину;
- аналіз, визначення якості та паспортизація готового продукту [76].

Для здешевлення отримання спиртових палив розроблений спосіб, в якому поєднані процеси брагоректифікації та випаровування спиртових та вуглеводневих сумішей. В спиртовій колоні спільно переробляються пари бражного дистиляту та бензину, що дозволяє мінімізувати вміст води в спиртовому паливі. Такі бензини отримали назву бензаноли або газохולי

[77].

4.3.6. Тригліцериди природних олій - добавки до дизельних палив

В світі досить помітною є тенденція до зростання виробництва олій. Дані Департаменту сільського господарства Сполучених Штатів свідчать про те, що у 2017 – 2018 маркетинговому році вироблено 194,5 млн. т олії, що вдвічі більше, ніж за попередній період. Аналіз виробництва олій протягом останнього десятиліття показує, що воно збільшилося майже на 50%, а структура експорту (рис.4.3.1) показує, що Україна має досить великі потужності на світовому ринку [78].

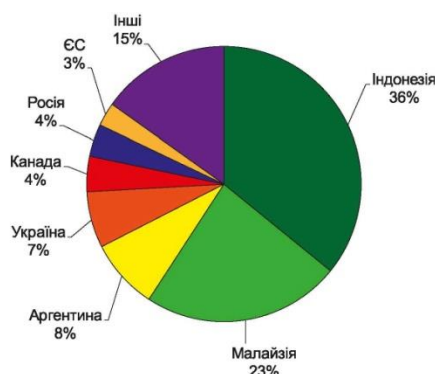


Рис.4.3.1 Частка експорту олій найбільшими виробниками у 2017-2018 маркетинговому році

Директива Європейського Союзу 2009/23/ЄС зобов'язує до 2020 року забезпечити частку біопалив на рівні 10%, а Розпорядження Кабінету Міністрів України № 791 зобов'язує впровадити план по виконанню цієї директиви, що в свою чергу робить досить актуальним використання рослинних олій в якості поновлювальних джерел енергії [79-80].

Як відомо, рослинні олії складаються в основному з тригліцеридів, які є естерами вищих ненасичених жирних кислот та гліцеролу [81-82]. Присутність оксисену в молекулах тригліцеридів сприяє вищій повноті згоряння і відповідно зменшенню емісії шкідливих речовин у відпрацьованих

газах [83].

Використання олій в якості заміни дизельного палива вивчалось багатьма дослідниками [84-85], незважаючи на їхню відмінність за певними характеристиками від дизельного палива, зокрема, нижчу теплотворну здатність, більшу густину та в'язкість, що може спричинити так званий стук двигуна, затримку запалення та утворена відкладів у камері згорання [86-90].

В таблиці наведені деякі характеристики найпоширеніших рослинних олій та нафтового дизпалива [93,94]. Автори [95] зазначають, що зі збільшенням кількості карбону у співвідношенні С:Н збільшується тривалість затримки запалення, що впливає на процес згорання олії в двигуні. Проте автори [96-98] стверджують, що модифікування олій шляхом нагрівання модифікує їхні властивості та усуває вплив на характеристики згорання шляхом зменшення густини, в'язкості та поверхневого натягу олій.

Таблиця 4.3.5.

| Паливо/ олія | Властивості природних олій та дизельного палива | | | |
|--------------------|---|--|--|--------------------------------------|
| | Температура спалаху, °С | Густина при 20 °С, кг/м ³ | Динамічна в'язкість при 20 °С, мПа·с | Нижча теплота згорання, МДж/кг |
| Дизпаливо літнє | 66,5 | 840 | 3,41 | 43,14 |
| Кукурудзяна | 277,0 | 916 | 66,5 | 39,5 |
| Пальмова | 330,0 | 910 | 87,5 | 36,54 |
| Ріпакова | 246,0 | 915 | 73,97 | 39,70 |
| Соєва | 254,0 | 918 | 71,90 | 39,60 |
| Соняшникова | 274,0 | 916 | 69,5 | 39,60 |

Властивості олій залежать від жирно кислотного складу тригліцеридів. Склад найпоширеніших олій наведений у таблиці [91,92].

Таблиця 4.3.6.

Жирно кислотний склад кукурудзяної, пальмової, ріпакової, соєвої та соняшникової олії

| Олія | Жирні кислоти | □ · · ○ |
|------|---------------|---------|
|------|---------------|---------|

| | C8:0; C14:0 | C16:0 пальмітинова | C16:1пальмітолеїн | C18:0 стеаринова | C18:1олеїнова | C18:2 лінолева | C18:3 ліноленова | інші | |
|-------------|-------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------|----------------|------------------|---------|-------|
| Кукурудзяна | 0-0,6 | 8,6-16,5 | 0-0,4 | 1-3,3 | 20-42,2 | 39,4-62,5 | 0,5-1,5 | 0,5-2,1 | 0,516 |
| Пальмова | 0-2 | 40-47 | 0-0,6 | 3-6 | 36-44 | 6-12 | 0-0,5 | 0-0,1 | 0,535 |
| Ріпакова | 0-0,2 | 3,3-60 | 0-3,0 | 4-6 | 52-65 | 18-25 | 10-11 | 0-7,4 | 0,555 |
| Соєва | 0-0,2 | 8-13,3 | 8-13,3 | 3-5 | 18-26 | 49-57 | 6-9 | 0,3-2,4 | 0,554 |
| Соняшникова | 0-0,3 | 5,6-7,6 | 0-0,3 | 3-6 | 14-40 | 48-74 | 0-0,2 | 0-2,4 | 0,558 |

Важливою перевагою використання олій є зменшення емісії нітроген та сульфур оксидів [99-100].

Характеристики та основні аспекти застосування дизельних палив з додатками природних олій.

В зв'язку з наявністю певних негативних наслідків для двигуна при роботі на чистих оліях та потребою їх модифікації велика кількість досліджень присвячена вивченню властивостей сумішей олій та дизельного палива. Для приготування таких сумішей використовують широкий асортимент рослинних олій як сирих так і відпрацьованих: лляна, пальмова, соняшникова, кукурудзяна, соєва, ріпакова тощо [101-102].

Авторами [103-104] вивчені властивості сумішей соєвої олії та дизельного палива. Встановлено, що використання сумішей, які містять від 20% до 70% соєвої олії спричиняє нерівномірну роботу двигуна та засмічення фільтрів. Суміші з відпрацьованою соєвою олією мають подібні фізико-хімічні властивості до дизпалив в результаті проходження термічної обробки. Але екологічні показники використання таких сумішей в якості палива набагато кращі, ніж показники чистих дизельних палив.

Суміші соняшникової олії, які містять 50% олії спричиняють значне

утворення накипів, які пошкоджують двигун. Проте, якщо суміш містить 20% олії, то відклади незначні, що не призводить до втрати потужності двигуна. На таких сумішах доцільною є короткострокова експлуатація двигуна. При вмісті 5% олії в суміші не спостерігається значних відмінностей в роботі двигуна в порівнянні зі звичайним дизельним паливом [105-106].

Нещодавні дослідження сумішей, які містять лляну олію показують хороші результати за емісією шкідливих речовин у відпрацьованих газах, а експлуатація двигунів на сумішах, які містять 20 – 25% лляної олії не спричиняє пошкоджень двигуна. 10%-ні суміші за фізико-хімічними властивостями та експлуатаційними характеристиками не відрізняються від дизельного палива [107-110].

Суміші дизпалива з 5 - 10% кукурудзяної олії також знижують емісію оксидів нітрогену та сульфуру і оксиду карбону (II) та можуть бути використані при експлуатації двигунів внутрішнього згорання, оскільки майже не відрізняються від дизпалива за властивостями [111-112].

Хороші характеристики при короткостроковій роботі двигуна виявили суміші дизпалива та пальмової олії, але при довгій експлуатації двигуна з'являються відклади та пошкоджується інжекторна система [113].

Велика кількість робіт присвячена сумішам дизпалива з ріпаковою олією. В роботах авторів [114-115] зазначено, що найефективнішим є використання сумішей, які містять не більше 20% ріпакової олії. Застосування цих сумішей знижує викиди найбільш значимих токсичних компонентів відпрацьованих газів, а ККД двигуна та розхід палива змінюються в межах 2%, що є допустимим.

Отже, найоптимальнішим є використання сумішей, які містять до 10% рослинних олій. В результаті температурної обробки суміші з відпрацьованими оліями показують кращі результати. Такі суміші не відрізняються від дизпалива за густиною, в'язкістю, температурою згорання, фільтруємістю та не суттєво впливають на потужність двигуна та витрату

палива. Основною перевагою застосування олійно-дизельних сумішей є низька токсичність відпрацьованих газів [116].

4.3.7. Технології синтезу біодизелю

Деякі властивості рослинних олій обмежують їхнє застосування як палив для дизельних двигунів. Ці властивості зумовлені наявністю в молекулах тригліцеридів олій залишку гліцеролу [117]. Проте біодизель - переестерифікована форма природних олій, позбавлений цих недоліків і має властивості близькі до властивостей дизпалив.

Як відомо [118] традиційний процес отримання біодизелю передбачає використання каталізаторів та включає такі стадії: перестерифікація, розділення на фракції, сепарація естерової та гліцеринової фази, фільтрування та відгонка залишкового спирту.

Процес переестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами є каталітичним. Каталізатори можуть бути лужними, кислотними або ферментативними [119], при чому лужні каталізатори мають більшу реакційну здатність, а процес переестерифікації може відбуватися за змішаним йон-радикальним механізмом [120].

На сьогоднішній день поширеними є технології як на основі гомогенного лужного так і кислотного каталізу. В якості гомогенного каталізатора зазвичай використовують розчини гідроксидів лужних металів [5-8], концентровані розчини сильних кислот мінеральних кислот (сульфатної та соляної) або алкілбензолсульфокислоти [121]. Проте застосування в якості каталізаторів мінеральних кислот вимагає вищих температур проведення реакції та робить процес довготривалішим. Залишки таких каталізаторів є корозійно агресивними до деталей двигуна [122].

Застосування гетерогенного каталізу дозволяє виключити стадію нейтралізації залишків лугів чи кислот в розчинах, але процес протікає в більш жорстких умовах (200 – 300 °C та тиску до 20 атм), а деякі каталізатори

досить швидко втрачають активність та потребують регенерації[123-125].

Прикладом твердих гетерогенних каталізаторів є попередньо зневоднений цеоліт типу А в лужній формі (Li, Na, K). Як стверджують автори [126] при кількості каталізатора 1 – 1,5%, температурі 350 - 400 °С та мольному співвідношенні олія : спирт 4:1 реакція триває 24 год, а ступінь конверсії олії - 96%. Очевидно, що такий великий час проведення реакції є суттєвим недоліком.

Автори [127] встановили, використання змішаного каталізатора WO_3/ZrO_2 в реакції переестерифікації метанолом при температурі 250 °С, при молярному співвідношенні метанолу до олії 40:1 все рівно потребує 20 год проведення реакції для досягнення конверсії олії на рівні 90%. Основні гетерогенні каталізатори, такі як CaO [16,17], MgO [18] та нано-MgO [128], застосовувалися в надкритичній переестерифікації для того щоб зменшити початкові параметри. Результати застосування цих каталізаторів показують суттєвий вплив температури на вихід та час реакції.

Автори [129, 130] пропонують наносити нанокристали каталізатора ZnO на внутрішню поверхню реактора, який виготовлений у вигляді змієвика. По змієвику проходить реакційна суміш при надкритичних умовах. Такий процес суттєво знижує температуру та час реакції.

Використання гетерогенного каталізатора Al_2O_3 також дозволяє пришвидшити реакцію переестерифікації в надкритичних умовах [131, 132].

Використання аміносполук (1,3-bis(ізопропіламіно)-зкцзфт-2-ол) як каталізаторів застосовують використовуючи магнітне поле для активацій процесу. Процес ведуть при температурі 65 °С і співвідношенні спирту до олії 6:1. Вихід біодизелю становить 95-97% [133]

Проаналізувавши роботи, в яких використовувалися каталізатори як кислотні так і лужні в гомогенних чи гетерогенних процесах, можна підсумувати, що використання каталізаторів звичайно прискорює реакцію переестерифікації, проте потребує додаткових витрат на відділення та

регенерацію каталізаторів. Тому деякі автори [134]. пропонують безкаталітичний спосіб отримання біодизелю в надкритичних умовах. Проте цей процес потребує значного надлишку спирту в системі та високих температур [135].

Тривалість реакції переестерифікації та повнота конверсії олії залежить також від суто технологічних аспектів, наприклад, перемішування, адже спирт та рослинні олії не змішуються між собою в силу різної природи. Найпоширенішим є спосіб механічного перемішування мішалками рамного, пропеллерного, лопатевого та якірного типу. Кавітаційне, турбулентне гірозмішування в потоці та циркуляційне змішування застосовують в реакторах безперервної дії та забезпечують повне перемішування реагентів [136-139].

Наступним важливим етапом технології біодизелю є сепарація гліцеринової та естерної фази та очищення останньої від залишків спирту. Автори [140] пропонують виділення естерів вакуумною дистиляцією при тиску 100 – 130 Па, температурі 170 – 220° С без попередньої підготовки. Проте ефіри виділені таким способом різко втрачають свою окисну стабільність. Відомий спосіб виділення, промивки водою та сушки дає кращі результати. В роботі [141] проводять промивку естерної фази водою при понижених температурах та перемішуванні.

Композиційні палива на основі біодизелю

Біодизель без сумніву має ряд переваг над традиційним паливом: безпечність, нетоксичність, здатність біорозкладатися, менша кількість шкідливих речовин у відпрацьованих газах та можливість використання в звичайних дизельних двигунах. Інші переваги включають потенційне використання поновлюваного палива, вищі цетанові числа та кращі лубрикативні властивості. До недоліків біодизелю відносять його низьку енергоємність, що приводить до втрати потужності майже на 10% та зміна густини і в'язкості при тривалому зберіганні, що призводить до засмічення

паливних фільтрів [142].

В зв'язку з цим широкого застосування набули суміші біодизеля з дизпаливом. Такі суміш маркують літерою «В». Цифра біля літери вказує на відсотковий вміст біодизелю в суміші, наприклад, В20 містить 20% біодизелю і 80% нафтового дизпалива.

Проблемам використання сумішевих палив присвячено ряд досліджень [143-148].

Автори [149] тестували суміші В10, В20 і В0 (чистий біодизель). Робочі характеристики і викиди визначалися при різних швидкостях і умовах повного навантаження двигуна. Результати досліджень показали відповідність цих сумішей стандартам ASTM D 6751. При чому спостерігалася чітка залежність між зменшенням викидів та вмістом біодизелю в суміші: при використанні В10 кількість викидів зменшувалася на 9,21%, а при використанні В20 – на 23,68%.

Ряд дослідників [150-151] вивчали суміші дизпалива з біодизелем на основі пальмової олії або її сумішей з іншими оліями. Прив вмісті такого біодизелю на рівні 30% властивості сумішей відповідали стандарту ASTM D 7767 для сумішевих палив. Крім того додавання до 30% біодизелю знижує температуру застигання з 14°C для чистого біодизеля до від'ємних температур для В30. Проте на кожні 10% біодизелю спострігається зменшення енергоємності палива в середньому на 1,42% і лише суміші, які не містять більше 30% біодизелю за своїми властивостями відповідають вищезгаданим стандартам [10]. Також спостерігається зниження вмісту СО та рівня шуму на 2,5% [152].

В роботі [153] встановлено, що зі збільшенням вмісту біодизелю в сумішах змінюється густина, в'язкість, калорійність, температура спалаху, помутніння та фільтруємість. Оптимальний вміст біодизелю на основі метилових ефірів повинен становити менше 20% для того, щоб суміш відповідала стандартам ASTM D 6751 та EN 14214.

Також виявлено вплив складу жирно кислотних залишків на низькотемпературні властивості. Нівелюється цей вплив лише при низькому вмісті (10-20%) біодизелю в суміші [154].

Загалом суміші біодизелю з дизельним паливом мають кращі властивості як в порівнянні з чистим біодизелем так і в порівнянні з біодизелем. Особливо це стосується екологічних показників, адже зменшується димність відпрацьованих газів. Важливим недоліком використання таких сумішей є збільшення рівня оксидів азоту, що на думку авторів [155] можна зменшити регулюванням кута випередження впорску палива.

Шляхи перетворення гліцерину в оксигенгенеруючі компоненти палив.

Гліцерин, який залишається у результаті синтезу біодизелю є побічним продуктом і представляє технологічну проблему для виробників біодизелю. Останнім часом проводяться дослідження в напрямку етерифікації залишкового гліцерину та вивчення характеристик ефірів гліцерину в якості оксигенгенеруючих додатків до палива [156-158].

Автори [159] провели етерифікацію гліцерину, який сепарований від естерної фази в процесі синтезу традиційного біодизелю, абсолютним етанолом над мезоструктурованими кремнеземами з нанесеними аренсульфоновими кислотами та отримали етилові ефіри гліцерину. Найкращими умовами для високої конверсії гліцерину в етилофі ефіри є: температура 200° С, мольне співвідношення етанол/гліцерин = 15/1, час проведення реакції 4 год, а кількість каталізатора 14%.

В роботі [160] гліцерин етерифікували ізобутанолом. Реакцію проводили в рідкій фазі з використанням каталізаторів Nuflon (кислотні йонообмінні смоли), які нанесені на діоксид кремнію, в періодичному режимі при температурі від 323°К до 342°К, мольному співвідношенні ізобутанол/гліцерин > 3. Час реакції становив 6 год.

Етери гліцерину при додаванні їх до сумішей олій з дизельним

паливом, знижуючи в'язкість та покращують низькотемпературні властивості цих сумішей [161].

Також ці сполуки вважають високоякісними добавками, які можуть бути використані як самостійне паливо або в сумішах з біодизелем [162-165].

Перспективними в якості додатків до моторних палив є не лише прості ефіри, а і його ацеталі. Вони мають здатність порашувати властивості маторних палив, наприклад, золькеталь має високе октанове число змішування. Додаванням лише 10% золькеталю піднімає октанове число бензину на 9,4 одиниць [166-168].

РОЗДІЛ 5. ПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Стратегічне значення нафти.
2. Раціональна класифікація нафт по складу та по властивостям.
3. Методи видобутку нафти і газу.
4. Первинна переробка нафти і газу.
5. Загальна характеристика парафінових вуглеводнів нафти і газу, їх основні хімічні властивості та способи переобки.
6. Ароматичні вуглеводні нафт.
7. Склад бурових вод нафти. Їх використання і значення в процесах переробки нафти.
8. Ароматичні вуглеводні нафт. Вміст в нафтах. Способи виділення та переробки.
9. Смолисто-асфальтенові речовини нафти. Способи виділення та переробки.
10. Загальна характеристика нафтових вуглеводнів, їх хімічні властивості. Синтез нафтових кислот.
11. Олефіни нафти. Їх властивості.
12. Азотні сполуки нафти.Видалення та переробка.
13. Вміст парафінових вуглеводнів в фракціях нафти.
14. Сірчисті сполуки нафти.
15. Парафінові вуглеводні природного і попутного нафтопромислових газів.
16. Кисневі сполуки нафти. Виділення та переробка.
17. Загальна характеристика парафінових вуглеводнів нафти і газу, їх основні хімічні властивості.
18. Порівняти хімічний склад нафти і природного газу.
19. Раціональна класифікація нафт та природного газу.
20. Хімічний склад масляних, та бітумних фракцій нафти.

21. Хімічний склад масляних фракцій нафти. Основні показники якості масел. В'язкість масел і зміна її із зміною температури.
22. Хімічний склад масляних фракцій нафти. Багатофункційні присадки палива.
23. Стабільність масел до окиснення киснем повітря. Типи антиокиснювачів та стабілізаторів. Антикорозійні властивості масел.
24. Схильність масел до утворення нагарів в двигунах
25. Синтез та виділення парафіну, церезину і озокериту, їх властивості.
26. Парафін, церезин і озокерит.
27. Термічні процеси переробки парафінових вуглеводнів. Сажа. Теорія молекулярного розпаду у поясненні механізму процесів деструктивної переробки парафінових вуглеводнів.
28. Теорія молекулярного розпаду у поясненні механізму процесів деструктивної переробки парафінових вуглеводнів.
29. Термодинаміка і хімізм крекінгу парафінових вуглеводнів нафти. Крекінг-залишки і пек піролізу нафтових фракцій.
30. Методи синтезу олефінів з нафти. Їх властивості.
31. Теорія вільних радикалів у поясненні механізму процесів деструктивної переробки парафінових вуглеводнів.
32. Коксоутворення при крекінгу, умови інгібування коксоутворення
33. Розглянути хімізм термічного крекінгу цетану. Пояснити, чому в продуктах крекінгу є значні кількості етилену.
34. Крекінг олефінів і діолефінів в умовах переробки фракцій нафти.
35. Елементи кінетики крекінгу. Вплив тиску на швидкість різних реакцій крекінгу.
36. Елементи кінетики крекінгу. Вплив температури на швидкість реакції крекінгу.
37. Термічні процеси парафінових вуглеводнів. Одержання піролізної сажі.
38. Крекінг-бензин і легке масло піролізу нафтових фракцій.
39. Крекінг-залишки і пек піролізу нафтових фракцій.
40. Крекінг олефінів і дієнів в умовах переробки нафти.
41. Крекінг нафтових вуглеводнів.
42. Крекінг ароматичних вуглеводнів.
43. Хімізм та механізм термічного крекінгу алканів. Відмінності механізмів термічного та каталітичного крекінгу і продуктів, які утворюються. Поняття про октанове число моторних палив.
44. Риформінг.
45. Риформінг. Суть основних теорій механізму каталізу риформінгу.
46. Хімізм та механізм реформінгу алканів. Відмінності механізмів термічного та каталітичного крекінгу і риформінгу.
47. Напишіть хімізм і механізм каталітичного крекінгу, при якому із вищих вуглеводнів утворюються нижчі з розгалуженою будовою, що позитивно впливає на якість бензину. Поняття про октанове число моторних палив.

48. Каталітичний крекінг ароматичних вуглеводнів. Суть основних теорій механізму каталізу.
49. Елементи кінетики крекінгу. Швидкість реакції розкладу. Каталітичний крекінг вуглеводнів з використанням $AlCl_3$.
50. Продукти крекінгу нафтової сировини над алюмосилікатним каталізатором.
51. Контактні і комплексоутворювальні каталізатори.
52. Теорія деформації і мультиплетна теорія механізму каталізу.
53. Очистка масляних фракцій нафти. Сірчанокисла очистка.
54. Депарафінація нафти карбамідом.
55. Очистка масляних фракцій із застосуванням селективних розчинників.
56. Напишіть хімізм та механізм каталітичного алкілювання ізобутилену ізобутаном.
57. Хімічна суть детонації в карбюраторних двигунах.
58. Цетанове число дизельно-керосинової фракції нафти.
59. Склад та застосування гасової і лігроїнової фракцій в якості палива.
60. Шляхи підвищення октанового числа моторного палива. Види та властивості антидетонаторів, ТЕС.
61. Октанове число. Вплив будови вуглеводневих молекул і хімічного складу бензинів на антидетонаційні властивості палива.
62. Октанове число. Вплив будови вуглеводневих молекул і хімічного складу бензинів на антидетонаційні властивості палива. Хімізм та механізм дії різних антидетонаторів бензинів.
63. Цетанове число, методи підвищення його значення для дизельної фракції нафти.
64. Приготування товарних палив. Автомобільні і авіаційні бензини.
65. Товарні палива для дизельних двигунів.
66. Антидетонаційні добавки.
67. Добавки, що забезпечують повноту згорання та добавки, що перешкоджають утворенню відкладень на деталях паливної апаратури.
68. Антиокислювачі та деактиватори як добавки до палива.
69. Протикорозійні і антифризні добавки до палива.
70. Антипригарні добавки.
71. Розрахувати витратний коефіцієнт за ізопропілбензолом (ІПБ) на 1 т фенолу при виробництві його кумольним методом, якщо селективність на стадії окиснення ІПБ $C_1 = 0,939$, на стадії розкладання гіпероксиду ІПБ $C_2 = 0,950$, а сумарні втрати на всіх стадіях виробництва складають 2%.
72. Розрахувати витратний коефіцієнт за н-бутаном на 1 т бутадієну, який одержують двостадійним дегідруванням н-бутану, якщо селективність на першій стадії $C_1 = 0,72$, на другій стадії $C_2 = 0,78$; втрати вуглеводнів на стадіях розділення за рахунок неповного вилучення вуглеводнів C_4 дорівнює 8%; механічні втрати $\Pi = 6\%$
73. Розрахувати витратний коефіцієнт за пропіленом на 1 т нітрилу

акрилової кислоти (НАК), який одержують окислювальним амонолізом пропілену, якщо витрата пропілену на утворення НАК становить 80% від стехіометричного (селективність $S = 80\%$); сумарні втрати на всіх стадіях виробництва становлять 2 %

74. Розрахувати витратний коефіцієнт за бензином на 1 т етилену при виробництві його піролізу бензину, якщо вихід етилену в розрахунку на бензин становить 28% (мас.), а глибина відбору етилену від потенційного вмісту 0,98
75. Розрахувати витратний коефіцієнт за етаном на 1 т етилену при виробництві його піролізом етану, якщо селективність по етилену дорівнює 75% (мас.), Втрати етилену складають 2%, глибина відбору етилену на стадії газорозділення 0,98%.
76. Розрахувати витратний коефіцієнт за етиленом на 1 тону оксиду етилену, якщо селективність процесу складає 68% (мас), а сумарні втрати етилену на всіх стадіях виробництва становлять 3%.
77. Складіть матеріальний баланс безперервного процесу дегідрування етилбензену до стирену при таких вихідних даних: продуктивність реактора за стиреном – 0,05 кмоль/с; ступінь перетворення етилбензену – 0,42; селективність стирену за етилбензеном – 0,898, мольне співвідношення етилбензен/вода – 1/0,53.
78. Під час виробництва стирену відбуваються такі реакції:
- $$C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH=CH_2 + H_2$$
- $$C_6H_5C_2H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$$
79. Визначити об'ємну продуктивність реактора за етином, якщо витрата природного газу (вміст метану 96 об. %) для процесу електрокрекінгу становить 2400 м³/год, конверсія метану – 60 %, а селективність утворення етину – 75%.
80. Для одержання 1300 кг/год вінілетаноату за реакцією $C_2H_2 + CH_3COOH \rightarrow CH_2=CHCOOCH_3$ надходить 200 кг/год етанової (оцтової) кислоти). Визначити її конверсію, якщо селективність утворення вінілетаноату становить 99 %.
81. У процесі гідрохлорування етину за реакцією $C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$ утворюється 1900 кг/год вінілхлориду. Визначити вихід вінілхлориду, якщо на реакцію надходить 700 м³/год етину.
82. При окисненні 1500 м³/год етену за реакцією $C_2H_4 + 0,5O_2 \rightarrow C_2H_4O$ утворюється 500 кг/год оксиду етену. Визначити селективність утворення оксиду етену, якщо конверсія етену становить 25%.
83. Визначити витратні коефіцієнти для природного газу та електролітичного хлору, якщо продуктивність установки одержання метилхлориду за реакцією $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ становить 710 кг/год, вихід метилхлориду – 90%. Вміст метану в природному газі становить 94

мас.%, а масова частка Cl_2 в електролітичному хлорі – 0,99.

84. Визначити об'єм реактора газофазного хлорування метану продуктивністю 1660 кг/год метилхлориду за реакцією $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$, якщо мольне співвідношення Cl_2/CH_4 становить 1/3,4, вихід метилхлориду – 81%, а час реакції – 1,8с.
85. Визначити кількість реакторів в установці газофазного хлорування метану продуктивністю 19700 кг/год реакційного газу з вмістом трихлорметану 4,1мас.%, якщо навантаження за метаном на один реактор становить 3300 кг/год, вихід трихлорметану – 18,3% (у розрахунку на хлор), а мольне співвідношення CH_4/Cl_2 – 3,44/1.
86. Визначити діаметр і висоту реактора газофазного хлорування, якщо об'ємна швидкість реакційної суміші становить 240 год^{-1} , загальна б'ємна витрата метану і хлору – $480 \text{ м}^3/\text{год}$, а співвідношення висоти і діаметра апарата – 2,5/1.

Предметний покажчик

- Алкілування - 118
- Арени – 30
- Асфальтени – 36
- Асфальтогенові кислоти – 37
- Бензин –
 - автомобільні та авіаційні – 123
 - алкілат – 81
 - ароматизація – 91
 - газоконденсатний – 76
 - полімер-бензин – 122
 - рафінат – 76
- Бітуми –
 - природні – 37
 - штучні – 38
- Буріння - 19
- Гас – 7
- Гідрокрекінг – 86
 - каталізатори – 90
- Деасфальтизація – 104
- Депарафінізація – 107
 - розчинники – 111
 - вплив домішок – 111
- Дегідрогенізація – 93
- Дегідроциклізація – 93
- Добавки – 133
 - антидетонаційні – 134
 - антиокислювачі – 140
 - антистатичні – 147
 - антифризні – 143
 - біоцидні – 141
 - диспергенти - 145
 - деактиватори – 141
 - підвищення повноти згорання – 137
 - підвищення метанового числа – 138
 - протикорозійні – 142
- Ізомеризація - 92
- Залишкові масла – 36
- Каталітичний крекінг – 80
- Каталізатори
 - алюмосилікатні – 81
 - платинові – 95
 - синтетичні – 82
 - селективність – 84
- Колона ректифікації – 27
- Контурне заводнювання – 23
- Коксоутворення – 77
- Крекінг - 61
- Масла
 - дистиляти – 50
 - залишкові – 50
 - згущені – 50
 - очистка – 57
- Масла властивості
 - антифрикційна дія – 53
 - в'язкісно-температурні – 51
 - змащувальна здатність – 53
 - корозійні і захисні – 56
 - стабільність до окиснення – 54
 - депресорні – 144
- Методи видобутку
 - механізований – 20
 - фонтанний - 28
- Меркаптани - 31
- Нафта
 - азотні сполуки – 31
 - вуглеводневий склад – 29
 - в'язкість - 40
 - газовміст – 47
 - густина – 40
 - груповий склад – 29
 - елементний склад – 29
 - консистенція – 41
 - кисневі сполуки - 32
 - люмінесценція – 43
 - неуглеводневі сполуки – 31
 - оптична активність – 43
 - поверхневий натяг – 44
 - розчинність - 44
 - сірчані сполуки – 31
 - стисливість – 46
 - температура застигання – 41
 - температура кипіння – 42
 - температура спалаху – 42
 - теплове розширення – 48
 - теплота згорання – 42
- Нафторозвідка - 18
- Озокерит - 58
- Очистка
 - відбілюючими глинами – 98
 - сірчаноокисла – 96
- Парафін – 58
- Піроліз – 75
- Природний газ – 8, 34
 - вуглеводневий склад – 34
 - гомологи метану – 34
 - метан – 34
 - неуглеводневий склад – 34
- Риформінг – 90
 - каталізатори – 94
- Самоплинні системи збору – 26
- Сепарація - 27
- Смоли – 36
- Смолисто – асфальтонові речовини – 35
- Термічний крекінг
 - ароматичні вуглеводні – 72
 - кінетика і механізм – 63
 - перетворення алканів – 69
 - перетворення алкенів – 70
 - перетворення нафтонових ВВ – 71
 - термодинаміка – 63
- Цеоліти – 83
- Церезин - 58

ЛІТЕРАТУРА

1. Нейланд О.Я. Органическая химия.– М: Высш. шк. 1990.– 751 с
2. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии.– Л: Химия, 1991.– 560 с.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия М: Мир, 1974.– 1132 с.
4. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с.
5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. – М: Выс. шк., 1977.– 280 с.
6. А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова. Химия нефти и газа. Учебное пособие для вузов – СПб: Химия, 1995. – 448 с.
7. Пархоменко В.Е., Технология переработки нефти и газа, Гостоптехиздат, 1959, стр.437.
8. Андреев С.Л., Круглова Л.Э., Хаджиев С.Н., Черемин В.В.//Химия и технология топлив и масел. – 1991. - №12. с.25-26.
9. Богданов Н.Ф., Переверзев А.Н. Депарафинизация нефтяных продуктов, Гостоптехиздат, 1961.
10. Практикум по технологии переработки нефти. Под. ред. Е.В.Смидович и И.П.Лукашевич. Изд.3-е перераб. и доп. М.: Химия, 1978.
11. Лыков О.П.//Химия и технология топлив и масел. – 1992. - №1 – с.16-25
12. Дороднова В.С., Мартыненко А.Г., Переверзев А.Н., Мартиросов Р.А. Нефтепереработка и нефтехимия (Москва), 1983, №1, 33-34.
13. Куликов А.А., Лукьянова М.К., Нишлюк А.В.//Нефтепереработка и нефтехимия (Москва). – 1988 - №9 – с.31-32.
14. Биктимиров Ф.С., Горелов Ю.С. Проблемы углубления переработки нефти. 6 Респ. научн.-техн. конф. Тез. докл. Уфа 1985, 11.
15. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч.Ш.М., Химия, 1996, с.220.
16. В.М. Капустин, С.Г. Кукес, Р.Г. Бертолусини нефтеперерабатывающая Промышленность США и бывшего СССР. – М.: Химия, 1995. – 304 с.
17. Конь М.Я., Зелькинд Е.М., Шершун В.Г. нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом : Справочное пособие. – М.: Химия, 1986. – 184 с.
18. Нефтяная промышленность. Приоритеты научно-технического развития. Под ред. Шафраника Ю.К. – М. 1996. – 240 с.
19. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 3-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1980. – 328 с.
20. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т. 1/Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
21. Справочник нефтехимика. В двух томах. Т. 2/Под ред. С.К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с.
22. Кушниренко К.Ф. Краткий справочник по горючему. М.: Химия, 1979.
23. Середа Н. Р., Соловьев Е. М. Бурение нефтяных и газовых скважин. М., “Недра”, 1974.

24. Альтернативне паливо: веб-сайт. URL: <https://uk.wikipedia.com.ua> (дата звернення 28.12.2018).
25. Классификация альтернативных топлив: веб-сайт. URL: <https://stroy-technics.ru> (дата звернення 28.12.2018).
26. Братичак М. М., Баб'як Л. В. Моторні палива з альтернативної сировини: навч. посіб. Львів: видавництво Львівської політехніки, 2017. 144 с.
27. Ассад М. Р., Пенязков О. Г. Продукты сгорания жидких и газообразных топлив. Образование, расчет, эксперимент. Минск: Беларуская навука, 2010. 305 с.
28. Кириченко В. І., Сіренко Г. О., БОйченко С. В, сучасні паливно-мастильні матеріал: стан та поступ розвитку. Частина І. Паливні матеріали: монографія. Івано-Франківськ: Супрун В. П., 2016. 208 с.
29. Богданов М. Ф., Переверзев А. Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. Москва: Гостоптехиза, 1961. 247 с.
30. Получение низкозастывающих нефтепродуктов методами депарафинизации/Гайнулин Р. Р. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, №10. С. 257 – 265.
31. Фахрутдинов Р. З., Гречухина А. А., Солодова Н.Л. Очистка и переработка нефтяных фракций: методические указания к лабораторным работам. Казань, 2006. 68 с.
32. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу: навч. посіб. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. 448 с.
33. Карбамидная депарафинизация. Производство жидких парафинов: веб-сайт. URL: <https://stroy-technics.ru> (дата звернення 28.12.2018).
34. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. Москва:Химия, 1978. 320 с.
35. Усачев В. В. Карбамидная депарафинизаци. Москва: Химия, 967. 236 с.
36. Карташевич А. Н. Основные принципы и расчетные соотношения теоретических исследований процесса сгорания спиртосодержащих топлив в дизеле// А. Н. Карташевич, С. А. Плотников. – Вестник БГСХА. – 2007.- №2.- С. 145-149.
37. Карташевич А. Н. Алгоритм расчета цетанового числа и периода задержки воспламенения при работе дизельного двигателя на спиртовых топливах/ А. Н. Карташевич, С. А. Плотников. – Вестник БГСХА. – 2007.- №4.- С. 108-112.
38. Карташевич А. Н. Методы определения цетанового числа и периода задержки воспламенения топлив/ А. Н. Карташевич, С. А. Плотников// Агропанарама. – 2008. - №4. –С. 4-7.
39. Карташевич А. Н. Расчет показателей процесса сгорания этанолсодержащих топлив в дизеле / А. Н. Карташевич, Г. Н. Гурков, С. А. Плотников//Вестник БГСХА. – 2011.- №3.- С. 156-159.
40. Карташевич А. Н. , Гурков А. Н., Плотников С. А., Бузиков Ш.В. Влияние добавки этанола к воздуху на эффективные показатели тракторного дизеля. – Двигателестроение , 2012. - №1. – С. 44 – 47.

41. Карташевич А. Н. Изучение свойств и разработка возобновляемых источников энергии на основе этанола/ А. Н. Карташевич, Г. Н. Гурков, С. А. Плотников, М. В. Смольников//Наука-Технология-Ресурсосбережение: матер. Межд. научно-практ. конф. – Киров, ВГСХА, 2016. – Вып. 17. - С. 120 – 123.
42. Плотников С. А. Создание новых видов альтернативных топлив на основе этанола. Общество, наука, инновации/ С. А. Плотников, М. В. Смольников//Всерос. ежегод. научно-практ. конф.: сбор. Статей, 18-19 апреля 2016 /Вят. гос. ун-т– Киров, 2016. – С. 1358 – 1362.
43. Плотников С. А. Программа расчета периода задержки воспламенения этанолсодержащего топлива в дизеле («ПЗВ – Этанол»)/С. А. Плотников, Ш. В. Бузиков, А. Н. Карташевич, Г. Н. Гурков//Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2010610381 от 11.01.2010.
44. Kurta S.A., Ribun V.S., Fedorchenko S.V. DEWAXING OF MOTOR FUELS IS THE COMPLEX METHOD OF INCREASING THE OCTANE AND CETANE NUMBERS OF GASOLINE AND DIESEL // Deutscher Wissenschaftsherold • German Science Herald, N 3/2017-23, p. 76-92.<http://dnb.de> .Germany.
45. Патент № 2554348 Российская Федерация. Топливная эмульсия. МКИ С10L 10/08/ С. А. Плотников, В. В. Загребин, Ш. В. Бузиков, А. Н. Карташевич, Г. Н. Гурков//Офиц. Бюл. Изобретения. Полезные модели. -2015. №18.-5с, 1ил.
46. Карташевич А. Н. Исследование свойств новых топлив на основе этанола/ А. Н. Карташевич, С. А. Плотников, М. В. Смольников// Вят. гос. ун-т поступила в редакцию 09.01.2017.
47. Плотников С. А. Создание новых альтернативных топлив//Концепт. – 2014. – Спецвыпуск №10. – С. 1 – 6.
48. Патент № 2221839 Российская Федерация. МКИ С10L 1/32. Топливная эмульсия //Гущин С. Н., Лиханов В. А., Лунова В. В., Плотников С. А. – 4 с.
49. Карташевич А. Н. , Плотников С. А., Гурков А. Н. Применение этанолсодержащих топлив в дизеле. Часть I. Киров. Типография «Авангард», 2011. – 116 с.
50. Sreenivasa T. N., Harinikumar K. M., Sathianarayana A. Study of water tolerance in hydrous ethanol-gasoline blends // *Carbon – Science and technology*. 2016. V8, №3. P. 1 – 7.
51. Manal Amine, Ezis N. Awad, Ibrahim V., Bakarar Y. Influence of ethyl acetate addition on phase stability and fuel characteristics of hydrous ethanol – gasoline blends // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2018. V. 27. P. 1333 – 1336.
52. Abdullah Ali Ahmed, Ahmed M. El – Marsy, Bakarar Y. Azeotrope formation in gasoline – ethanol blends. Part I – Impact of nonionic on E10 distillation // *Egyptian Journal of Petroleum*. 2018. V. 27. P. 1167 – 1175.
53. Климентова Г. Ю., Маврин В. Ю. Низкотемпературные свойства спиртосодержащих топлив // *Вестник Казанского университета*. 2014. Т. 17, №18. С. 213 – 215.

54. Гильмутдинов А. Т., Митькина С. А. Характер улучшения качественных характеристик топлива путем получения эмульсионных высокооктановых композиций // *Башкирский химический журнал*. 2009. Т. 16, №1. С. 72 – 77.
55. Карпов С. А., Борзаев Б. Х., Капустин В. Я. Влияние неололов на низкотемпературные свойства спиртобензиновых топлив // *Химия и технология топлив и масел*. 2008. №5. С. 23 – 29.
56. Братичак М. М., Баб'як Л. В. Моторні палива з альтернативної сировини: навч. посібник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2017. 144с.
57. Богданов С. Н., Лаврик А. Н., Терехов А. С. Обеспечение фазовой стабильности этанольных топлив для автомобильных двигателей // *Вестник ЮУрГУ*. 2007. №3. С. 102 – 106.
58. Volodymyr Starchevsky, Viktoriia Ribun, Sergii Kurta, Olga Khatsevich. PROPERTIES AND COMPOSITION OF ABSOLUTIZED BY CHEMICALLY ETHANOL AND THEIR EFFECT ON THE GASOLINE OCTANE NUMBER // *Chemistry & chemical technology. Publisher. Nat. Univ "Lviv Polytechnic" str. Lviv, Ukraine. -2018. - Vol. 8, No.3, -p.346-354.*
59. В.С. Рібун, С.А. Курта, Т.Ю. Громовий, О.М. Хацевич. Удосконалення технології синтезу та властивості біодизельного палива // *ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE* Т. 19, №3 (2018) С. 258-269 V. 19, № 3 (2018) P. 258-269. DOI: 10.15330/pcss.19.3.258-269. <http://journals.pu.if.ua/index.php/pcss/article/view/3269/3388>
60. Стебников В. Н. Перегонка и ректификация спирта. Изд. 2-е, 1969. 450с.
61. Frolkova A. K., Raeva V. M. Bioethanol Dehydration. State of the Art. *Theoretical Foundations of Chemical Engen..* 2010. Vol. 44, №4. P. 545 – 556.
62. Гитис С. С., Глаз А. И. Практикум по органической химии. Москва: Высшая школа, 1991. 153с.
63. Львов С. В. Некоторые вопросы бинарных и многокомпонентных смесей. Москва: Изд. Академии наук СССР, 1960. С. 13.
64. Arifeen N., Wang R., Koookos I., Webb C., Koutinas A. A. Process design and optimization of novel wheat-based continuous bioethanol production system. *Biotechnology Programm.* 2007. №23. P. 1394 – 1403.
65. Dehydrating alcohol and the like: pat. 1676700 USA: Classifications B 01D 3/003; publ. 10.07.1928.
66. Способ получения спирта этилового абсолютированного: пат. 2449979 РФ: МПК С 07С 31/08, С 07 С 29/74; заявл. 06.04.2010; опубл. 10.05.2012. Бюл. №15.
67. Торшин А. В. Повышение качества этилового спирта путем совершенствования технологии эвапорации: дис. ... канд. техн. наук: 05.08.01/ Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2016. 182 с.
68. Короткова Т. Г. Обоснование и разработка инновационных технологий пищевого спирта, абсолютированного этанола и биоэтанол: дис. ... д-ра. техн. наук: 05.18.01/Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, 2013. 576 с.

69. Windadgo S. Seider W. D. Azeotropic distillation. *AIChE Journal*. 1996. Vol. 41, №1. P. 96 – 130.
70. Starula S., Oprea F., Mihaescu D. Separation and purification of anhydrous ethanol by azeotropic distillation using an entrainer. *Revista de Chemie*. 2005. Vol. 56, №5. P. 544 – 548.
71. Font A. Asensi J. C., Ruiz F., Gomis V. Application of isooctane to the dehydration of ethanol. Design of the column Sequence too obtain absolute ethanol by heterogeneous azeotropic distillation. *Industrial Engineering Chemical Resours*. 2003. Vol. 42. P. 140 – 144.
72. Gomiz V., Pedrasa R., Frances O., Asensi J. C. Dehydration of ethanol using azeotropic distillation. *Industrial Engineering Chemical Resours*. 2007. Vol. 46. P. 4572 – 4576.
73. Gomiz V., Font A., Pedrasa R., Saquete M. P. Isobaric vapor–liquid and vapor- liquid-liquid equilibrium data for the system water-ethanol-cyclohexane. *Fluid Phase Equilibrium*. 2005. V.235. P. 7 – 10.
74. Gomiz V., Font A., Pedrasa R., Saquete M. P. Homogeniti of the water +ethanol +toluene azeotrope at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibrium*. 2008. V.266. P. 8 – 13.
75. Gomiz V., Font A., Pedrasa R., Saquete M. P. Isobaric wapor-liquidequilibrium data for water ethanol hexane system. *Fluid Phase Equilibrium*. 2007. V.259. P. 66 – 70.
76. Черепов Е. В. Технология обработки современного производства абсолютного спирта и биоэтанола: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01, 05.18.12/ Майкопский государственный технологический университет, Краснодар. 2011. 167 с.
77. Черепов Е. В., Лобода А. В., Короткова Т. Г. Технология производства биоэтанола и абсолютизированного спирта для пищевой и медицинской промышленности. *Известия вузов. Пищевая технология*. 2010.Т56.С. 47 – 50.
78. Технология спирту. Маринченко В. О. та ін.; за ред. В. О. Маринченка. Вінниця, 2003. 364 с.
79. Короткова Т. Г. Основы межфазного равновесия моделирования разделения спиртово-углеводородных смесей с двойными и тройными азеотропами. *Известия вузов. Пищевая технология*. 2010. №4. С. 77 – 81.
80. Киреев В. А., Курс физической химии. Москва: Изд. Химия, 1975. 776 с.
81. Глинка Н. Л. Общая химия: научн. Пособие. Изд. 30-е, испр. Москва, 2003. 728 с.
82. Цыганков С. П. Биоэтанол. Киев, 2010. 160 с.
83. Спосіб отримання спирту етилового зневодненого: патю 105707 Україна: МПК F26D 3/347, B01D 61/36, C07C 31/08. № а 201300030; заявл. 02.01.2013; опубл.10.06.2014. Бюл. №11.
84. Спосіб виробництва спирту абсолютного або паливного етанолу: пат.50390 Україна: МПК B C12F 3/00, C12P 7/00. № а 200129262; заявл. 29.12.2001; опубл.15.10.2002. Бюл. №10.

85. Спосіб зневоднення водно-спиртового розчину: пат.64538 Україна: МПК С 10L 1/18, С10L 1/182, С10L 10/10, С10L 1/30, В01D 15/00. № а 2003065808; заявл. 24.06.2003; опубл.15.15.2006. Бюл. №15.
86. Новый способ обезвоживания спирта и устройство для его осуществления: пат.2400282 РФ: МПК В01D 15/00, В01D 53/00; заявл. 16.10.2007; опубл.27.09.2010. Бюл. №10.
87. Способ получения спирта абсолютированного пат. 2265473РФ: В01D 3/14, С07С 31/08; заявл. 09.07.2004; опубл.10.12.2005. Бюл. №12.
88. Спосіб зневоднення етанолу: пат.64538 Україна: МПК С07С 31/08. № а 201207593; заявл. 20.06.2012; опубл.25.12.2012. Бюл. №24.
89. Regenerative molecular siebe adsorbents used for alcohol dehydration: pat. 847680B2 USA: Classifications В 0120 34/08. № а 20100240524А1; app. 23.09.2010; publ. 02.07.2013.
90. Dehydration process using membranes with hydrophobic coating: pat. 847680B2 USA: Classifications В01D 53/00, В01D 53/362, В01D 53/628. № а 20090057224А1; app. 05/03/2009; publ. 30/07/2013.
91. Спосіб зневоднення концентрованих водно – спиртових розчинів: пат.12591Україна: МПК С07С 29/00. № и 200508015; заявл. 12.08.2005; опубл. 15.02.2006. Бюл. №2.
92. Спосіб дегідратації етилового спирту: пат.12591Україна: МПК С07С 07/13. № и 20042978; заявл. 12.04.2002; опубл. 15.11.2002. Бюл. №4.
93. Спосіб зневоднення спирту: пат.7622Україна: МПК С07С 31/08. № и 201207593; заявл. 20.06.2012; опубл. 25.12.12. Бюл. №24.
94. Спосіб зневоднення етанолу: пат.106112 Україна: МПК С07С 7/13. № а 201209885; заявл. 15.08.2012; опубл. 25.07.15. Бюл. №14.
95. Уминський С. М., Чучуй В. П., Інютін С. В. Альтернативні палива з біомаси. Вид-во ТЕС, 2014. 375 с.
96. Уминський С. М., Інютін С. В. Технологія отримання сумішевого палива. Техніка і технології АПК. *Всеукраїнський науково-технічний журнал*. 2013. №12 (51). С. 27 – 29.
97. Альтернативні палива та інші нетрадиційні джерела енергії: Монографія/Адаменко О., Височанський В., Лотко В., Михайлів М. Івано – Франківськ: ІМЕ, 2001. 432 с.
98. Чучуй В. П., Уминський С. М., Інютін С. В. Альтернативні джерела енергії: навч. посіб. Одеса: ТЕС, 2015. 495 с.
99. Перспективность технологи производства бензоэтанола на базе дострижений спиртовой промышленности/Е. Н. Константинов и др. Известия вузов. *Пищевая технология*. 2009. № 2 – 3. С. 57 -59.
100. Ачегу З. А., Короткова Т. Г., Константинов Е. Н. Совершенствование системы получения этанола для добавки в моторное топливо. *Известия вузов. Пищевая технология*. 2009. №5. С. 105 – 106.
101. Huang S., Lin T., Lee M. On gasohol production by extracting alcohol with gasoline. *Advances in Engineering Research: proceedings of the 2016 2nd*

International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering (AEECE). 2016.

102. Leeper S. A., Wankat P. C., Gasohol production by extraction of ethanol from water using gasoline as solvent. *Industrial Engineering Chemistry Process and Development*. 1982. Vol. 21, №2. P. 331 – 334.

103. Олійний світ. Агробізнес сьогодні: веб-сайт. URL: <http://www.agrobusiness.com.ua> (дата звернення 24.01. 2019).

104. Про заохочення до використання енергії, виробленої з відновлюваних джерел та якою вносяться зміни до, а в подальшому скасовуються директиви 2001/77/ЄС та 2003/30/ЄС: Директива від 23 квіт. 2009 р. №2009/28/ЄС. *Офіційний вісник Європейського Союзу*. 2009. 5 черв.

105. Про затвердження плану заходів з імплементації Директиви Європейського Парламенту та Ради 2009/28/ЄС: Розпорядження Кабінету міністрів від 3 вер. 2014р. № 791-р. *Урядовий кур'єр*. 2014. від 10 вер.

106. Ластухін Ю. О. Хімія природних органічних сполук: навч. посіб. Львів, 2005. 506 с.

107. Поліщук В. М. Тваринні та рослинні жири для виробництва біодизеля (узагальнення досвіду). *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. Збірник наукових праць*. 2010. Т. 144. С. 198 – 218.

108. Markov V. A., Kamaltdinov V. G., Loboda S. S. Optimazation of diesel fuel and corn oil mixtures composition. *Procedia Engineering: Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering. ICIE150*. 2016. P. 228 – 234.

109. Mistra R. D., Murthy M. S. Straight vegetable oil usage in a compression ignition engine – e review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. P. 3541 – 3613.

110. Sidibe S. S., Blin J., Azoumah Y. Use of grude filtered vegetable oil as a fuel in diesel engines, state of art: literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. P. 2748 – 2759.

111. Altin R., Getinkaya S., Husein S. Y. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engine. *Energy Conversion and Ment*. 2001. V. 42. P. 519 – 538.

112. Corsini A., Marchegiana A, Rispoli F., Sciulli F., Venturini D. Vegetable oils as fuels in diesel engine. Engine Performance and Emissions *Procedia* 81: Proceedings of the 69th Conference of the Italian Thermal Mashines Enginiring Assotiation, ATI 2014. 2015. V. 81. P. 942 – 949.

113. Battacharyya S., Redddy S. Vegetable oil fuels for internal combustion engines: A review. *Journal of Agricultural Engineering Reseaarch*. 1994. V. 57, №3. P. 157 – 166.

114. Pryde E. Vegetable oils as diesel fuels: overview. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1983. V. 60. P. 1557 – 1558.

115. Rayn T., Dodge L., Callahem T. The effect of vegetable oil propertirs on injection and combustion in two different diesel engines. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1984. V. 61. P. 1610 – 1619.

116. Фроляк Н. В., Діхтярь А. М., Старицький О. С. Порівняльна характеристика жирнокислотного складу оливкової олії та соняшникової олії високо олеїнового складу. Веб-сайт. URL: <http://elib.hduht.edu.ua> (дата звернення 26.19.2019)
117. Крюк Т. В., Транкоська Р. С. Сучасні методи експертизи харчових олій, 2013: веб-сайт. URL: www.irbis-nbu.gov.ua.
118. Hellier P., Ladomatos N., Yusaf T. The influence of straight vegetable oil fatty acid composition on compression combustion and emissions. *Fuel*. 2015. V. 143. P. 131 – 143.
119. Esteban B., Riba J-R., Vaquero G., Rius A., Puig R. Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils. *Biomass and bio*. 2012. V. 42. P. 164 – 171.
120. Nazal I. T. Experimental study of vegetable oil-diesel blends on performance of compression ignition engine. *Ahbar Journal of Engineering Sciences*. 2011. V. 4, №2. P. 33 – 44.
121. Марков В. А., Девянин С. Н., Каськов С. Н. Оптимизация состава смесей нефтяного дизельного топлива с растительными маслами. *Известия высших учебных заведений*. 2016. №7. С. 28 – 44.
122. Wagner E. P., Lambert P. D., Moyle T. M., Koenle M. A. Diesel vehicle performance on unaltered waste soybean oil blended with petroleum fuels. *Fuel*. 2013. V. 107. P. 757 – 765.
123. Марков В. А., Девянин С. Н., Няянева М. В. Соевое масло как топливо для двигателей. *Автозаправочный комплекс + альтернативное топливо*. 2016. Т. 2. С. 20 – 38.
124. Sigh M., Bhattacharya T. K. Exhaust emission studies of diesel and soybean oil blends as CI engine fuel. *Indian Jo of Hill Farm*. 2010. V. 23, №2. P. 19 – 24.
125. Ziejewski M., Kaufman K., Tupa R. Laboratory endurance testing of 25/75 sunflower oil-diesel fuel blend treated with fuel additives. SAE Technical paper 840232. 1984. <https://doi.org/10.4271/840256> (дата звернення 28.01.2019).
126. Beck A., Hanesok J., Krar M. Application of sunflower oil with high oleic content and their derivatives as fuels for diesel engines. URL: folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings (дата звернення 28.01.2019).
127. Knorr W., Daufe P., Grutzmacher R., Hofer R. Development of new fields of application for linseed oil. *Felt Wissensehaft Techn*. 1995. V.97, №5. P. 165 – 169.
128. Марков В. А., Девянин С. Н., Трифонов В. Л. Смесевое биотопливо с добавками льняного масла для дизельных двигателей. *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*. 2015. №7. С. 34 – 44.
129. Markov V. A. Petroleum diesel fuel and linseed oil mixtures as engine fuels. *Journal of Physics: Conference Series*. V. 944. P. 1 – 8.
130. Markov V. F., Kataltdinov V. G., Loboda S. S. Optimization of diesel fuel and corn oil mixtures composition. *Proceedins of the International Conference on Industrial Engineering, ICIE 2016*. V. 150. P. 225 – 234.
131. Kus R. The effect of raw corn oil and diesel fuel mixture on engine performances and emissions. *Energy and Educational Science and Research*. 2011. V. 28, №1. P. 469 – 474.

132. Kumar S. U., Kumar K. R. Performance, combustion and emission characteristics of corn oil blendet with diesel. *International Journal of Engineering Trends and Technology*. 2013. V. 4, №9. P. 3904 – 3908.
133. Оценка влияния состава и свойств смесей дизельного топлива и пальмового масла на показатели процесса впрыскивания топлива в дизеле. *Известия Нижневолжского аграрного университетского комплекса: наука ивысшее профессиональное образование*. 2017. Т.46, № 2. С. 284 – 288.
134. Марков В. А., Стремяников А. В., Девянин С. А. Работа транспортного дизеля на смесях дизельного топлива и рапсового масла. *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Серия машиностроение*. 2010. № 1. С. 87 – 101.
135. Labeski L., Cairns A., Xia J., Megaritis F., Hao H., Ganippa L. Combustion and tmission of rapeseed oil blends in diesel engines. *Applied Energy*. 2012. V. 95. P. 139 – 146.
136. Nazar H., Aydin H. Performance and emission evaluation of a CI engine fueld with preheated raw rapeseedoil RRO – diesel blends. *Applied Energy*. 2010. V. 87, № 3. P. 786 – 790.
137. Dukulis I., Birkavs A., Birsietis G. Investigation of flowability of rapeseed oil and diesel fuel blend in winter conditions. *Research Papers of Lithuanian University of Agriculture*. 2010. V.42, № 2 - 3. P. 204 – 213.
138. Результаты определения оптимального соотношения компонентовбиодизельного топлива при условии обеспечения низкотемпературных свойств и цетанового числа/О. Н. Дидманидзе. *Технический сервис в АПК. Вестник*. 2016. №5. С. 30 – 35.
139. Lal K., Carric V. Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils. *Journal of Synthesis Lubricants*. 1994. V. 11. P. 189 – 206.
140. Систер В. Г., Иванникова Е. М., Ямчук А. И. Технология получения биодизельного топлива. *Известия МГТУ*. 2013. Т.2, №3 (17). С. 109 – 112.
141. Singh S. P., Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. P. 200 – 216.
142. Ранський А. П., Гордієнко О.А., Євсєєва М. В. Каталіз реакцій переестерифікації природних тригліцеридів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2014. №5. С. 76 – 82.
143. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною ереестерифікацією жирів: пат. 35913 Україна: МПК С 10 L 1/00, С 07С 69/00. № u 200805501; заявл. 29.04.2008; опубл. 10.10.2008, Бюл. №19.
144. Спосб одержання біодизельного палива етанольноюпереестерифікацією жирів: пат. 88409 Україна: МПК С 10 L 1/02, С 07С 67/02, С 07С 67/03, С 11С 3/00, С 07С 69/003 . № а 200805503; заявл. 29.04. 2008; опубл. 12.10.2009, Бюл. №19.
145. Спосіб одержання етилових естерів жирних кислот: пат. 77363 Україна: МПК С 07С 67/02, С 07С 69/00. № а 200509935; заявл. 21.10. 2005; опубл. 15.11.2006, Бюл. №11.

146. Calcium methoxide as a solid based catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol/X. Lui [et al.]. *Fuel*. 2008. V. 87. P. 1076 – 1087.
147. Спосіб одержання біодизельного палива у вигляді етилових ефірів олій та жирів: пат. 65058 Україна: МПК С 10 L 1/19. № u 201105331; заявл. 26.04. 2011; опубл. 25.11.2011, Бюл. №22.
148. Synthesis of biodiesel via acid catalysis/E/ Loeto[et al]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2005. V. 44, №14. P. 5353 – 5363.
149. Систер В. Г., Иванникова Е. М. Экспериментальное исследование процесса переэтерификации рапсового масла метанолом в сверхкритических условиях. *Альтернативная энергетика и экология*. 2012. №11ю Сю 32 – 42.
150. Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива/ С. В. Говорухин и др. *Химия и технология топлив и масел*. 2010. №1. С. 3 – 7.
151. Анализ физико-химических и химмотологических свойств образцов биодизельных топлив с различным содержанием метиловых эфиров жирных кислот/В. Г. Систер и др. *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2008, №11. С. 42 – 44.
152. Спосіб одержання біодизельного палива шляхом переестерифікації тригліцеридів етанолом на каталізаторі: пат. 98281 Україна: МПК С 10 L 1/02, С 07С 67/02, С 07С 67/03, С 07С 69/003 . № а 201108659; заявл. 11.07. 2011; опубл. 25.04.2012, Бюл. №8.
153. Furuta S., Matsushashi H., Arata K. Biodiesel fuel production with swolid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalic Comun*. 2004. V. 5. P. 721 – 723.
154. Demibras A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy conversation Manage*. 2007. V. 47. P. 2270 – 2282.
155. Hawash S., El G. Wani, Rader F. A. Optimization of biodiesel production from jatropa oil by heterogeneous base catalysed transes. V. 6. P. 5242 – 5250.
156. Demibras A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalitic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversation Manage*. 2008. V. 50. P. 923 – 927.
157. Wang L., Yang J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not n supercritical and subcritical methanol. *Fuel*. 2007. V. 86, №3. P. 328 – 333.
158. Continuous synthesis of surfacemodified zinc oxide nanoparticles in super critical methanol/ Veriansyah B [et al]. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010. V. 52, №1. P. 76 – 83.
159. Применение католлизаторов в процессе получении биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условиях/ А. Р. Габитова и др. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 20. С. 62 – 63.
160. Получение биодизельного топлива в сверхкритических флюидних условиях: безкаталитический и каталитический варианты/С. В. Мазанов. *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, №7. С. 159– 161.

161. M. Abbasov. Research into the production process of biodiesel ethers by using amin-containing catalyst in magnetic field. *Kimia Probl.* 2017. №4. P.387 – 392.
162. Габитова А. Р., Курдюков А. И., Усманов Р. А. Исследование теплофизических свойств и процесса получения биодизельного топлива на периодической и проточной установках в присутствии гетерогенного катализатора Al_2O_3 . *Вестник технологического университета.* 2015. Т. 18, №15. С. 106 – 109.
163. Process for the production of biodiesel in continuous mode without catalysts: pat. 2007/0010681 A1 USA: publ. 11.01.2001.
164. Влияние молярного отношения исходных реагентов и температуры при проведении реакции трансэтерификации, осуществляемой в сверхкритических флюидных условиях на конечный выход биодизельного топлива. *Вестник технологического университета/ С. И. Мазанов.* 2015. Т. 18, №17. С. 128 – 131.
165. Використання гідродинамічної кавітації у виробництві дизельного біопалива/ Ю. Сихенко. *Техніка та технології АПК.* 2011. №10(25). С.33 – 36.
166. Віршовка М. І. Аналіз способів підготовки рослинної олії для виробництва біодизельного палива. *Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України.* 2009. В. 134, №42. С. 100 – 108.
167. Умінський С. А., Інютін С. В. Гідродинамічне обладнання для отримання біопалива. *Техніка та технології АПК.* 2013. №2 (41). С. 11 – 13.
168. Пулечения и свойства этиловых эфиров рапсового масла/ З. А. Антонова. *Вестник БГЦ.* 2015. Сер. 2, №1. С. 7 – 12.
169. Zlatar V., Abramovic M. Purification of the ester phase by water extraction in biodiesel production. *Journal of the American Oil Chemists' Society.* 2018. V. 95, №1. P. 1431 – 1443.

Навчальне видання

КУРТА Сергій Андрійович

ОСНОВИ НАФТОХІМІЇ

Навчальний посібник

В авторській редакції

Підписано до друку 27.12.2019 р. Формат 60x84/16. Папір офсетний.
Гарнітура “Times New Roman”. Умов. друк. арк. 10,5.
Тираж 300 прим. Зам. № 156

ISBN 978-966-640-481-0

Видавець

Видавництво Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
76025, м. Івано-Франківськ,
вул. С. Бандери, 1, тел.: 71-56-22.
E-mail: vdvscit@pu.if.ua.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2718 від 12.12.2006

Виготовлювач

Підприємець Голіней О.М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128,
Тел.: (0342) 58-04-32, +380505403064
Тел.: 59-60-50

*Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
від 12.12.2006. Серія ДК 2718*



Курта Сергій Андрійович

Академік АТН України, доктор технічних наук, професор кафедри хімії Факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», м. Івано-Франківськ, Україна.

ОСВІТА

1977 — Інженер хімік-технолог, диплом №В-1608279 18.06.1977 за спеціальністю хімія і технологія основного органічного та нафтохімічного синтезу, Львівський політехнічний інститут, м. Львів, Україна.

1988 — Кандидат технічних наук диплом HN№109440 18.02.1988 р., м. Москва ІФФ АН СРСР за спеціальністю 02.00.16 "Хімія і технологія полімерних композиційних матеріалів" на Спеціалізованій вченій раді Д.002.26.05,

2006 - доктор філософії диплом ТН№109440 від 04.12.2006р..

2002 - доцент кафедри хімії, (атестаг ДЦ №006494, від 23.12.2002 р., протокол №52-Д 23.12.2002)

2015 - доктор технічних наук за спеціальністю 05.17.04.-хімія і технологія продуктів органічного синтезу

2018 - професор, в області хімії і хіміної технології України.

ПРОФЕСІЙНІ ДОСЯГНЕННЯ

1977–1981 - аспірант, ІФХ і Інституту хімії поверхні НАН України в м. Києві

1979 - 1988 - інженер-хімік-технолог Калузького експериментального

заводу Інституту хімії-поверхні НАН України.

1988 -2003—завідувач сектором центральної лабораторії виробничого об'єднання «Хлорвініл» м.Калуш.

1995 -2003—асистент кафедри хімії Прикарпатського національного університету, за сумісництвом.

2002-2008 — доцент кафедри хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

2008-2011— завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії. Прикарпатського національного університету.

2011-2015 —заступник завідувача кафедри органічної і аналітичної хімії з наукової роботи.

2013- 2019 —професор кафедри хімії Прикарпатського нац. університету, за конкурсом.

2009-2012 — під керівництвом Курти С.А., як наукового керівника успішно захистилось 2 кандидати наук, (к.т.н.Микитин І.М. — 2009р., к.т.н.Закржевський О.Ю. — 2012р.), які були його аспірантами.

2003-2014 р. — період роботи в університеті Курта С.А. підготував і захистив в 2015 році докторську дисертацію по темі «Удосконалення технології виробництва хлористого вінілу» на спеціалізованій вченій раді 05.17.04—технологія продуктів органічного синтезу в університеті «Львівська політехніка» м. Львів.

2010-2011 рр. — керівник міжнародного н/д гранту з Китайською народною республікою, через МОН України, по темі «Стимулюючі полімерні плівкоутворюючі композиції для агрохімічної технології передпосівної обробки насіння».

2013-2015 р. — керівник міжнародного європейського гранту № 1101/127 CLAMROUA : «Контроль та аналіз чистоти повітря в Транскордонному регіоні Румунія Україна» .

ПРЕДМЕТИ, НАВЧАЛЬНІ ДИСЦИПЛІНИ ВИКЛАДАННЯ

1. Будова речовини
2. Органічна хімія
3. Хімія і технологія високомолекулярних сполук.
4. Хімія і технологія хлорорганічних сполук
5. Наповнювачі і пігменти.
6. Амінопласти.
7. Хімія природних вуглеводів і полісахаридів.

ЗВАННЯ, НАГОРОДИ, ЧЛЕНСТВО

1988 — *Заслужений винахідник СРСР (18 авторських свідоцтв СРСР, 10 патентів України (почесна медаль).*

1986-1987 — *Учасник ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській Атомній станції в 1986 році (почесна медаль за Чорнобиль).*

19869 -2003 — *голова міськрайонної організації (м. Калуш) Спілки «Чорнобиль» України.*

2005 -2006 - *Учасник і номінант конкурсу Американської асоціації «Хто є хто в науці і інженерії» США.*

2005 -2008- *Член-кореспондент Академії технологічних наук АТН України м. Київ, Україна.*

2008 — сьогодні *Академік АТН України м. Київ (диплом № 155 від 11.04.2008р.), в області нанотехнологій.*

НАУКОВІ ПУБЛІКАЦІЇ : 210 публікації наукових та навчально-методичних праць в тому числі 63 статті у фахових наукових виданнях України, Росії, Польщі та США (11 статей за кордоном по міжнародним науково метричним базам даних) , 18 авторських свідоцтв СРСР, 10-патентів України на винахід, 47 тез доповідей на міжнародних конференціях, 6 навчально-методичних посібників і 2-дві монографії, які захищені 4 свідоцтвами авторського права на твір в Україні. За темою докторської дисертаційної роботи опубліковані у 64 наукових працях: із них 1-одна монографія, 1-підручник для вищої школи, 4-навчально-методичні посібники, 2-статті в фахових виданнях, 6-патентів та 3- свідоцтва про реєстрацію авторського права на твір України, 22-тези доповідей на науково-технічних всеукраїнських та міжнародних конференціях.