

ЧАСТИНА III. РІДКЕ ПАЛИВО

26. Походження нафти і газу

Основними труднощами, що стоять перед дослідниками питання про походження «природної нафти» (розуміючи під цією назвою широкий комплекс газоподібних, рідких і твердих вуглеводних сполук) є вторинний характер залягання нафтових бітумів і відсутність у самій нафті залишків вихідної органічної тканини. Позбавлений прямих і переконливих фактів, що належать безпосередньо до досліджуваного об'єкта, дослідник змушений оперувати непрямими міркуваннями і фактами, що допускають різне тлумачення. У зв'язку з цим немає єдності думок навіть у такому кардинальному питанні, як питання про органічне чи неорганічне походження нафти. Переважна більшість геологів підтримують думку про утворення нафти з залишків живої матерії, але переконання це аж ніяк не може вважатися науково аргументованим і безперечним. На захист концепції неорганічного походження нафти також можна привести вагомий міркування як геологічного, так і хімічного порядку.

Бурхливий науково-технічний прогрес і високі темпи розвитку різних галузей науки і світового господарства в ХХ столітті привели до різкого збільшення споживання різних корисних копалин, особливе місце серед яких зайняла нафта.

Вважають, що сучасний термін "нафта" є похідним від слова "нафата", що мовою народів Малої Азії означає "просочуватися".

Нафту почали добувати на березі Євфрату за 6-4 тис. років до нашої ери. Застосовувалася вона і як ліки. Древні єгиптяни використовували асфальт (окиснену нафту) для бальзамування. Нафтові бітуми використовувалися для приготування будівельних розчинів. Нафта входила до складу "грецького вогню".

Сучасний рівень цивілізації і технології був би немислимий без енергії та ряду хімічних продуктів, що дає нафта.

Проблема походження нафти і формування її родовищ має велике практичне значення, тому що її вирішення дозволить обґрунтовано підходити до пошуку і розвідки нафтових родовищ і оцінювання їх запасів, однак і зараз серед геологів і хіміків є прихильники як гіпотез неорганічного, так і гіпотез органічного походження нафти.

26.1. Гіпотези неорганічного походження

1. Космічна гіпотеза Соколова (1892 р.) "Земна" нафта є продуктом перетворення первинних вуглеводнів космосу, що потрапили на Землю разом з іншими формами космічної матерії в епоху формування Землі й інших планет Сонячної системи.

2. Карбідна теорія Менделєєва (1877 р.). При дії води на деякі карбіди металів утворюються вуглеводні. Процес протікав при проникненні води по тріщинах на великі глибини, там утворювалися вуглеводні, що випаровувалися й підіймалися в холодну оболонку Землі.

Можливість протікання хімічних реакцій, що приводять до утворення суміші вуглеводнів, експериментально підтвердив Д.І.Менделєєв. Це ніким не спростовується. Однак ця гіпотеза не пояснює причини різноманіття складу нафт, що зустрічаються

в різних і навіть у тому самому родовищі. Висловлювалися заперечення проти мінеральних гіпотез і в зв'язку з тим, що майже усі нафти здатні обертати площину поляризації світла, а цю властивість мають лише речовини органічного походження. Геологи заперечували можливість присутності карбідів металів у надрах Землі на глибинах менше 70 км, де температура досягає 2000 °С, однак туди не може проникнути вода. Мінеральні гіпотези не дають відповіді на питання – чому нафту завжди виявляють в осадових породах, що містять залишки живих організмів (1951 р.).

3. Магматична гіпотеза Кудрявцева, за якою нафта утворюється в магмі в невеликих кількостях, а потім піднімається нагору по тріщинах і розломах, заповнюючи пористі пісковики.

26.2. Гіпотеза органічного осадово-міграційного походження нафти

Ідея органічного походження нафти вперше була викладена М.Ломоносовим (1763 р.). Відомий ряд гіпотез органічного походження нафти, які по-різному трактують склад вихідного матеріалу, умови і форму його нагромадження і поховання, баланс процесу, умови і фактори перетворення на нафту, фактори і види її міграції. Всі вони базуються на тезах про органічний характер вихідного матеріалу, генетичний зв'язок його нагромадження і перетворення з осадовими породами, сприятливою фаціальною обстановкою і перетворенням на нафту похованого матеріалу в осадовій оболонці Землі. У зв'язку з цим М.Б.Вассоевич назвав гіпотезу про походження нафти органічною осадово-міграційною.

Джерелом утворення нафти за цією гіпотезою є органічні залишки переважно нижчих рослинних і тваринних організмів, що жили в товщі води (планктон) і на дні водойм (бентос). Розпад відмерлих організмів – одна зі стадій їх перетворення на нафту, причому ступінь участі різних хімічних компонентів відмерлих організмів неоднорідна.

Перетворення вуглеводів, що входять до складу відмерлих організмів, починається ще у водному середовищі. Гумусо-лігнінові речовини, принесені річками в морські басейни, багатьма розглядаються як одне з джерел материнської субстанції для нафти, однак самі вони, знаходячись у вигляді гумінових кислот і окиснених елементів рослин, безпосередньо не здатні бути джерелом нафтових вуглеводнів. Вони можуть утворювати комплексні сполуки з високомолекулярними алканами нормальної побудови та ізопреноїдними вуглеводнями й у такий спосіб бути переносниками їх з суші у водойми. Білки легко засвоюються бактеріями і можуть служити джерелами азотистих і сірчистих сполук нафти.

Ліпіди за хімічним складом і молекулярною побудовою стоять близько до деяких вуглеводнів нафти. Розрізняють стадії:

- а) діагенетичну – анаеробно-бактеріальні процеси;
- б) катагенетичну – фізико-хімічні перетворення, зумовлені температурою і тиском у надрах.

Процес утворення нафти протікав на глибині, при 100-200 °С, можливо, термічно – каталітично, під впливом глин, що є природними алюмосилікатними каталізато-рами і стимулюють реакції дегідратації спиртів та декарбоксілювання кислот у вугле-

водні, ізомеризації і полімеризації алкенів, деструкції і перерозподілу (диспропорціонування) водню й ін. Нафта являє собою поєднання двох груп сполук: з успадкованою структурою молекул вихідної органічної речовини і сполук, що утворилися в результаті глибоких перетворень.

На сьогодні найбільше поширення одержала гіпотеза парагенезису горючих копалин, відповідно до якої шляхи перетворення органічних залишків обумовлюються материнською речовиною й умовами перетворення. Прийнято, що органічні речовини (ОР) гумусового ряду генерують переважно газ, у той час як ОР планктогенного (сапропелевого) типу генерують і нафту, і газ, причому після того, як ОР планктогенного типу вичерпає свій нафтоматеринський потенціал (зона перетворення жирного і пісного вугілля), вона мало відрізняється за своїми властивостями від гумусової і при подальшому зануренні генерує газоподібні речовини. На стадії діагенезу ОР обох типів генерують багато біогенного метану. Звичайно цей метан розсіюється, але в умовах окраїнних шельфів, поблизу континентального рівня, на глибинах понад 250 м, у зоні низьких температур можуть утворюватися гідрати метану, здатні дати початок родовищам природного газу (ПГ).

Нерівномірність процесу катагенетичного перетворення ОР дозволила виділити головну фазу нафтоутворення як етапу максимальної реалізації нафтоматеринського потенціалу порід, що відповідає певному ступеню метаморфізму (градації літогенезу) порід (Д, Г, Ж). У зв'язку з тим, що газоутворення супроводжує всі етапи перетворення ОР, незрозуміло, чи існує головна зона газоутворення. Деякі дослідники вважають, що гумусова органіка має єдиний ранній максимум, що припадає на торф'яну, буровугільну і початок довгополуменевої стадії катагенезу, інші відносять зону максимального газоутворення до великих глибин, тобто до більш жорстких термобаричних умов, ніж при нафтоутворенні, а треті вважають, що при перетворенні ОР гумусового типу виявляється два максимуми газоутворення.

Розраховано масштаби газоутворення при катагенезі двох крайніх типів ОР – гумусового і сапропелевого й виявлені три фази збільшення виходу метану: 1) на стадії Б-Д – до 0,9% від вихідної маси; 2) на стадії Ж-П – до 1,3-1,4% від вихідної маси і 3) на стадії А1– А2 – до 0,9% є й два мінімуми метаноутворення: різкий посередині зони катагенезу Г і менш різкий – у зоні П. Доведено, що гумусова ОР генерує майже чистий метан, а сапропелєві – також його газоподібні і рідкі гомологи.

З огляду на поширеність процесу газоутворення, можна вважати, що були б пастки, а гази завжди знайдуться. Такі пастки практично відсутні у вугленосних басейнах, але коли вугленосні відклади перекриті надійними покришками, то у випадку досягнення вугленосними відкладами головної зони газоутворення (П-А) утворюються великі скупчення газу (Гронінген, Слохтерен у Північноморському регіоні, родовища півночі Тюменської області тощо).

Для збереження родовищ природного газу за інших однакових умов величезне значення має тривалість часу, що відділяє етап його формування від наших днів, у зв'язку з чим у давніх відкладеннях газові скупчення не збереглися – вуглеводні з них розсіялися внаслідок багатолітньої дифузії й ефузії, тобто геологічний час на збереженість газових скупчень впливає негативно.

Утворення газу в процесі перетворення ОР відбувається безупинно унаслідок

біохімічних, термолітичних, термокаталітичних і пірогідрогенізаційних процесів, кожний з яких діє на різних рівнях у межах всієї осадової оболонки земної кори, у той час як нафта утворюється в чітко визначеному інтервалі, якому властива зміна порід і ОР довгополуменево-коксової стадії. Таким чином, нафту можна вважати лише побічним продуктом газоутворення й вуглефікації, більш обмеженим у своєму утворенні просторово й фізико-хімічно, який потребує спеціальних умов стосовно первинної і вторинної міграцій.

Однак, незважаючи на це, кількості нафти в скупченнях превалюють над газовими, що зумовлено наступними причинами:

1) швидкість утворення й міграції газу нерідко більша за швидкість формування пасток і покришок, у результаті чого значні маси біохімічного і ранньотермокаталітичного газу розсіюються до появи пасток;

2) здатність газу створювати високі пластові тиски обмежує можливість скупчення газу в пастках під малопотужними шарами;

3) висока здатність газу розчинятися в нафті обмежує утворення вільних газів у нафтогазогенній зоні;

4) збільшення розчинності газу у воді з підвищенням температури ускладнює виділення його у вільну фазу на великих глибинах без значного збільшення мінералізації води чи насичення її неуглецевими газами;

5) висока дифузійна здатність газу обмежує можливість тривалої збереженості його родовищ.

Виявлені на сьогодні запаси газу сконцентровані в основному в мезозойських (насамперед, крейдових) відкладах. Роздільне формування великих зон газо- і нафтонакопичення зумовлене, насамперед, генетичними причинами, що відображають особливості генерації, міграції, консервації й акумуляції газоподібних і рідких вуглеводнів. Фундаментальні розходження у властивостях, характерних для газів і нафт, виявляються скрізь, де вони знаходяться. Саме розходження у вихідній органіці обумовлює те, що окремі літологічні комплекси в межах великих басейнів містять вуглеводневі флюїди переважно одного типу.

Прикладом зон газонакопичення, що утворилися за рахунок перетворення ОР гумусового типу, є газоносні райони півночі Західного Сибіру. У мезозойських відкладах Перської затоки, що мають морське походження і містять ОР сапропелевого типу, знаходиться найбільша на Землі зона переважаючого нафтонакопичення.

На підставі виявлених закономірностей зміни ОР у процесі катагенезу і генетичних зв'язків усіх видів горючих копалин (горючі сланці, вугілля, нафта, газ) прихильники органічної гіпотези припускають, що в природі відбувається єдиний процес вуглеутворення в широкому розумінні, в якому нафта і газ є побічними продуктами, а основна маса ОР перетворюється шляхом вуглефікації.

26.3. Осадово-неорганічна гіпотеза формування нафтових і газових родовищ

Останнім часом в Інституті геологічних наук НАН України вченими під керівництвом академіка НАН України І.І.Чабаненка запропонована нова, осадово-неорганічна, гіпотеза формування нафтових і газових родовищ. Вона побудована на

основі теоретичних уявлень про нафту як продукт синтезу водню і вуглецю в приповерхневих ділянках Землі. Згідно з цією гіпотезою, нафтові вуглеводні формуються у верхніх ділянках земної кори, де глибинний водень взаємодіє із седиментогенним вуглецем.

Щоб повніше розкрити суть нової нафтової гіпотези, треба порівняти її з двома вже існуючими. З цією метою складені принципові схеми формування нафтових і газових родовищ окремо за кожною з них (рис. 3.1).

На рис. 3.1 а наведено принципову геологічну схему утворення нафтових і газових родовищ стосовно вихідного положення органічної теорії. Її основні теоретичні принципи такі:

1. Нафтова речовина має виключно біогенне походження.
2. Нафта виникла внаслідок деструктивного перетворення (метаморфізму) залишків рослин і тварин, які були захороненні в товщах осадових порід (піски, глини, вапняки та ін.).
3. Перетворення решток рослин і тварин відбувалося не в усіх осадових породах, а лише в окремих, які були найбільш збагачені біогенною органікою і мають назву нафтоматеринських, або нафтотвірних, шарів.

4. У нафтоматеринських шарах нафта утворювалася вже в "готовому" вигляді у формі дисперсно-розсіяних нафтових краплинок, які в цій теорії мають назву частинок *мікронафти*.

5. Після завершення формування дисперсні краплинки мікронафти виходять з нафтотвірних осадових шарів і рухаються в товщах сусідніх осадових порід доти, доки не потраплять до пасток, в яких нагромаджуються й перетворюються на нафтові або газові родовища.

Зазначимо уразливі місця деяких положень органічної теорії: 1) недоведеність лабораторними експериментальними дослідженнями можливостей перетворення решток похованих рослин і тварин безпосередньо на вже готову нафтову речовину; 2) відсутність у "материнських" осадових породах залишків рослин і тварин, які не могли повністю перетворитися на нафту (целюлоза, хітин, кістки тощо); 3) відсутність у тих самих нафтотвірних шарах осадових порід не тільки залишкових краплинок мікронафти, які нібито утворювалися там, а й слідів перебування в них нафтової речовини; 4) фізична неможливість повного виходу дисперсно-розсіяних краплинок нафтової речовини із нафтотвірних шарів (без залишку в них слідів їх колишнього там знаходження); 5) відсутність родовищ нафти і газу в самих нафтоматеринських породах.

Ці та інші невідповідності органічної теорії законам фізико-хімії та фактичним даним змусили деяких теоретиків нафтової геології шукати інші можливі геолого-геохімічні процеси, які могли б зумовлювати виникнення нафтової речовини та формування родовищ.

На рис. 3.1, б наведено принципову схему утворення нафтових і газових родовищ, що складена на основі гіпотези про неорганічне походження нафти. Її основні засади такі:

- нафтова речовина виникає в процесі сполучення водню і вуглецю, які мають неорганічну природу;
- нафтові вуглеводні (метан, етан та більш складні модифікації, включаючи на-

фту) утворюються всередині Землі;

– із глибин Землі метан, етан та інші нафтові вуглеводні підіймаються по тріщинах розривних порушень під час її дегазації, а досягнувши верхніх частин земної кори, перетворюються на нафтові та газові родовища.

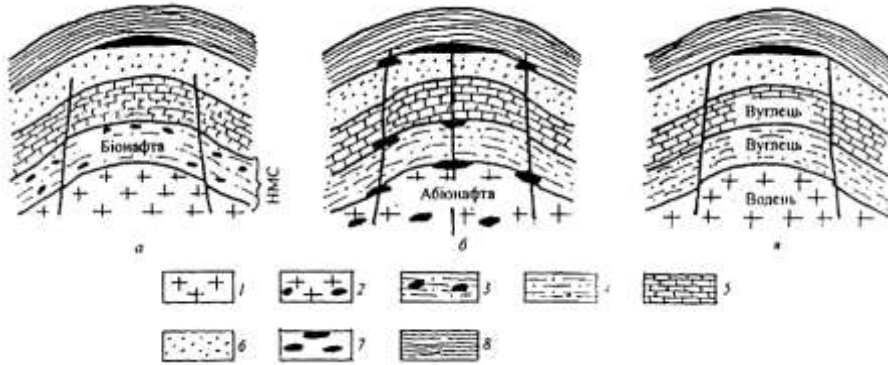


Рис. 3.1. – Принципові схеми формування нафтових і газових родовищ за різними теоретичними уявленнями

а – за органічною теорією; б – за магматично-неорганічною теорією; в – за осадово-неорганічною теорією І.І. Чебаненка, М.І. Євдошука, В.П. Клочка, В.С. Токоуєнка (Умовні позначення: 1 – кристалічні породи; 2 – те саме з включеннями нагромаджень абіогенної нафти; 3 – піщано-глинисті породи з включеннями біогенної нафти; 4 – те саме без включень біонафти; 5 – вапнякові породи; 6 – породи-колектори; 7 – нагромадження нафти в промислових розмірах; 8 – глинисті та інші щільні породи-покришки; НМС – нафтоматеринська, або нафототвірна світа)

Уразливі місця глибинної, або магматичної гіпотези про неорганічне походження нафти такі:

1) недостатня вивченість якісного та кількісного складу нафтових вуглеводнів, які підіймаються із надр Землі під час дегазації, що стримує розвиток погляду на їх достатність для формування родовищ;

2) невизначеність закономірностей надходження (суцільними потоками або вибірковими) нафтових вуглеводнів з внутрішніх частин Землі;

3) відсутність пояснення переважної концентрації нафтових і газових родовищ у місцях нагромадження осадових порід (геосинкліналі, рифтогени, синеклізи тощо) та їх випадкові знаходження в районах поширення кристалічних порід (щити, масиви та інші брили).

На рис. 3.1 в показано принципову схему формування нафтових і газових родовищ, яку побудовано на основі теоретичних уявлень про нафту як продукт синтезу водню і вуглецю, що відбувається не в глибинних, а в приповерхневих ділянках Землі. Ця гіпотеза є компромісною між двома попередніми – органічною та магматично-неорганічною. У ній немає ні нафтоматеринських шарів, ні готових нафтових вуглеводнів, що підіймаються з глибинних частин Землі. Ця гіпотеза ґрунтується на уявленні, що нафтові вуглеводні формуються у верхніх ділянках земної кори, де глибинний водень (а не готові нафтові вуглеводні!) сполучається з седиментогенним вуглецем.

Ця гіпотеза дає відповідь на запитання, чому переважна більшість нафтових і газових родовищ світу розміщена в місцях великих нагромаджень осадових порід, тобто в геосинкліналях, рифтогенах та інших западинах земної кори. По-перше, тому, що саме в цих геоструктурах зосереджені великі маси вуглецю, необхідного для з'єднання з воднем. По-друге, саме до цих геологічних регіонів по зонах глибинних розломів на-дходять найбільші кількості ювенільного водню.

Перевагою осадово-неорганічної гіпотези перед магматично-неорганічною є те, що в ній використовується лише водень, тоді як механізм «магматичної» гіпотези працює лише за умов надходження із надр Землі вже готових нафтових вуглеводнів. Це ще раз потребує підтвердження, особливо в їх якісному та кількісному відношенні.

Гіпотеза осадово-неорганічного утворення нафти має більш значну ресурсну базу, ніж органічна. Геологи-нафтовики сьогодні вже встановили, що якщо обчислення ресурсів вуглеводнів виконувати на основі органічної теорії, то висновок буде такий: нафти вистачить людству не більше як на 100 років. З позицій осадово-неорганічної гіпотези ресурси вуглеводнів є значно більшими, а можливо, й взагалі виявляться невичерпними. Процес сполучення водню з вуглецем, що є основою цієї гіпотези, відбувається на нашій планеті постійно.

У нафтовій геології давно помічено таке цікаве явище, як часткове, а можливо, й повне «відновлення» нафтових і газових родовищ, що були колись використані й залишені. Виникає запитання: звідки з'являються нові порції нафти та газу в «старих», тобто вже відпрацьованих родовищах? Можливо, що існуючі родовища нафти і газу є постійно діючими геолого-геохімічними генераторами нових порцій нафтових вуглеводнів. З позицій цієї наукової ідеї можна дійти висновку, що людству не загрожує "нафтовий голод", як це впливає із обмежених можливостей нафтоутворення за органічною гіпотезою.

Виходячи з доведених геологічних фактів, що ювенільний водень надходить із глибин Землі в найбільших кількостях по зонах глибинних розломів земної кори, а найбільші обсяги вуглецю є в потужних товщах осадових формацій, зроблено висновок, що найперспективнішими для виявлення нафтових і газових родовищ є зони глибинних розломів (та їх розгалуження), геосинкліналей (орогенів), рифтогенів, синекліз, крайових частин платформ, щитів, масивів та інших брил земної кори.

27. Груповий хімічний склад нафт і нафтопродуктів

Визначення хімічного складу нафт і їх фракцій – трудомістке і до кінця нездійсненне нині завдання. Навіть склад бензинів відомий лише на 80%. Тому зараз використовуються методи аналізу, що дозволяють визначити груповий хімічний чи структурно-груповий склад нафти і її фракцій.

Найменш вивчені компоненти висококиплячих фракцій нафти. При складанні матеріального балансу групового складу враховуються тільки три класи вуглеводнів: насичені аліфатичні (алкани), нафтенові (циклани) і ароматичні (арени). Крім того, іноді наводять деталізований груповий склад, що відображає також вміст різних індивідуальних вуглеводнів, що входять до складу кожної з груп.

Гібридні вуглеводні сконцентровані переважно у висококиплячих фракціях

нафти, що ускладнює визначення їх групового хімічного складу.

Алкани та ізоалкани є у всіх нафтах у кількостях від 3-5 до 50-60% і більше. Алкани при кімнатній температурі інертні до дії багатьох хімічних реагентів і здатні тільки до реакцій заміщення.

До групи рідких при звичайних температурах алканів входять гомологи метану від пентану (C_5H_{12}) до гексадекану ($C_{16}H_{34}$) як нормальної, так і ізоструктури. Багато з них, що киплять від 28 (ізопентан) до 300 °С, входять до складу головної маси нафт, однак максимальна їхня кількість міститься у фракціях, що википають від 200 до 300°С.

Рідкі алкани входять до складу майже всіх нафт, однак їх вміст у різних нафтах коливається від 40 до 0%.

Розроблено карбамідний метод визначення і виділення нормальних алканів, оснований на здатності карбаміду $CO(NH_2)_2$ утворювати при звичайній температурі тверді комплексні сполуки з алканами, тобто клатратні сполуки чи аддукти. Ізоалкани можна також виділити з суміші з нормальними алканами хлорсульфоновою кислотою, з якою вони взаємодіють при кімнатній температурі.

Рідкі алкани є основним компонентом товарних нафтопродуктів і сировиною для хімічної переробки. Найбільш легкокиплячі рідкі алкани широко застосовують як розчинники. Це насамперед петролейний етер, що википає при 36-75°С, а також звичайні бензини і лігроїни, у складі яких є рідкі алкани. У двигунах внутрішнього згоряння найбільш небажаними компонентами бензину є нормальні, високомолекулярні алкани, а найбільш необхідні широкорозгалуженні ізоалкани, що мають низьку здатність до детонації.

До твердих алканів відносять як нормальні, так і ізоалкани від гексадекану $C_{16}H_{34}$, що має температуру плавлення 18,1°С, до гептоконтану $C_{70}H_{142}$ з температурою плавлення понад 100°С. Суміші твердих алканів входять до складу нафтових парафінів (технічний, медичний, сірниковий), церезинів, які виділяють з нафти, й озокериту ("земляний віск").

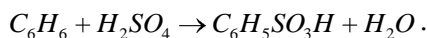
Добре очищений парафін являє собою білу, напівпрозору, аморфну масу з матовим зламом, без запаху і смаку, густиною від 0,865 до 0,94 г/см³. Температура плавлення 23-71°С, число вуглецевих атомів у молекулах 20-35, молекулярна маса – 300-450. Парафіни складені переважно нормальними алканами і є хімічно стійкими.

Церезини зовні важко відрізнити від парафінів, але вони мають температуру плавлення 65-88°С, складені переважно ізопарафінами з числом вуглецевих атомів 36-55 і мають молекулярну масу 500-750. Їх виділяють з важких залишків вакуумної перегонки нафт, переважно нафтового типу, при їх депарафінізації, і з горючого мінералу – озокериту. Церезин з озокериту одержують шляхом виплавлення з породи, з важких фракцій (сирій церезин) після відповідної очистки.

Парафіни і церезини застосовують при виготовленні свічок і сірників, для обробки тканин, просочення паперу, в електротехніці як діелектрики, у граверній справі й ін. Важливим застосуванням парафіну, як хімічної сировини, є переробка його на жирні кислоти шляхом окиснювання повітрям при температурі 140°С з каталізаторами (солями марганцю, кобальту й ін.). Високомолекулярні жирні кислоти, що утворюються, замінюють рослинні жири в миловарінні й у виробництві синтетичних миючих засобів.

Ароматичні вуглеводні (арени) представлені в нафтах в основному моноциклічними вуглеводнями, а також невеликими кількостями біциклічного ряду нафталіну, трициклічного ряду антрацену і більш конденсованих вуглеводнів. Арени відрізняються високою реакційною здатністю, вступаючи в реакції заміщення, приєднання і конденсації.

Для кількісного визначення аренів у світлих нафтових фракціях рекомендується метод сульфування:



Реакція сульфування протікає вже при кімнатній температурі при збовтуванні вихідного продукту з чотирма об'ємами концентрованої (не менше 99%) сірчаної кислоти. Сульфо кислоти, що утворюються, переходять у кислотний шар і за зменшенням об'єму вуглеводневого шару після відстоювання визначають вміст аренів. Для видалення з нафтопродуктів ненасичених вуглеводнів їх попередньо обробляють однако-вим об'ємом 80-85% розчину сірчаної кислоти, що не взаємодіє з аренами.

У нафтах міститься від 1 до 35% аренів, у деяких фракціях до 70%. В усіх нафтах бензолу міститься менше, ніж толуолу, а загальна кількість ксилолів перевищує вміст толуолу. Зі збільшенням молекулярної маси фракцій вміст ароматичних вуглеводнів у них підвищується.

Ароматичні вуглеводні – надзвичайно цінна сировина для промисловості органічного синтезу, після виділення їх з нафти. Інший напрямок використання – безпосередньо в складі нафтових фракцій, що складають моторні палива, тому що вони найменш схильні до детонації. Однак небажана присутність аренів у дизельному паливі, тому що вони погіршують процес його згоряння, а в паливах для повітряно-реактивних двигунів (ПРД) їх кількість обмежується до 20-22%, оскільки вони збільшують сажеутворення. Вміст аренів обмежується в бензині «уайт-спірит» (до 16%) і бензині для гумової промисловості (до 3%) у зв'язку з токсичністю.

Нафтені вуглеводні (циклопарафіни, циклоалкани чи циклани) за хімічними властивостями близькі до представників вуглеводнів жирного ряду, а за циклічною будовою нагадують вуглеводні ароматичного ряду. Нафтени поділяють на моноциклічні C_nH_{2n} (циклопентан C_5H_{10} , циклогексан C_6H_{12}); біциклічні C_nH_{2n-2} (декалін $C_{10}H_{18}$); три – і поліциклічні C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} і т.п.

Найбільш характерними хімічними реакціями для нафтенів є реакції заміщення: хлорування, нітрування азотною кислотою при нагріванні, окислювання азотною кислотою середньої концентрації з утворенням двоосновних кислот (глутарової – $HOOC(CH_2)_3COOH$, адипінової – $HOOC(CH_2)_4COOH$ і ін.). Нафтени гідруються погано, перетворюючись на алкани. Більш легко здійснюється дегідрогенізація з утворенням аренів при наявності каталізаторів і температурі 300-350°C.

Нафтени здатні утворювати комплекси з тіосечовиною, що дозволяє відокремити моноциклічні нафтени від поліциклічних, які утворюють з тіосечовиною більш міцні комплекси.

Визначення кількісного вмісту нафтенів у сумішах вуглеводнів проводиться після попереднього видалення неграничних і ароматичних вуглеводнів, у результаті чого завдання зводиться до визначення нафтенів у суміші з алканами. Цю суміш назива-

ють граничним залишком. Вміст нафтенів у граничному залишку визначається методом анілінових точок чи методом питомих рефракцій.

Нафтеніві вуглеводні входять до складу всіх нафт (25-75%), причому в більшості нафт вони переважають. Кількість нафтенів у фракціях зростає в міру збільшення густини. Моноциклічні нафтени містяться в основному у фракціях до 300°C, біциклічні з'являються в середніх бензинових (130-150°C) і зберігаються у висококиплячих, трициклічні знаходяться у фракціях, що википають при температурі понад 200°C.

Неграничних вуглеводнів природні нафти не містять чи містять дуже мало, але вони часто складають значну частину рідких і газоподібних продуктів термічної деструктивної переробки нафти і її фракцій. Висока реакційна здатність неграничних вуглеводнів дозволяє використовувати їх як сировину для органічного синтезу, однак вони знижують хімічну стабільність нафтопродуктів.

Асфальтосмолисті речовини є невід'ємним компонентом майже всіх нафт. Після відгону з нафти світлих фракцій, легких олій, а також важких мазутних фракцій залишається складна суміш смолистих продуктів, що представляють собою темну і густу масу – гудрон, кількість якого в смолистих нафтах може досягати 40%. Смолисті й асфальтові речовини, що складають гудрон, розглядаються як високомолекулярні (молекулярна маса понад 500) гетероорганічні сполуки складної гібридної будови, що включають вуглець, водень, кисень, сірку й азот.

За розчинністю смолисті й асфальтові речовини поділяють на групи:

- нейтральні нафтові смоли – розчинні в петролейному етері, який не має ароматичних вуглеводнів;
- нафтові нейтральні асфальтени – розчинні в бензолі, але не розчинні в петролейному етері;
- асфальтенові кислоти і їхні ангідриди – смолисті речовини кислотного характеру, розчинні в спирті і не розчинні в петролейному етері;
- карбени – речовини, частково розчинні в піридині і сірковуглеці;
- карбоїди – речовини, не розчинні ні в яких розчинниках.

Загальний вміст смолистих і асфальтових речовин у нафтах коливається від 1 до 40%, причому кількість смолистих речовин найбільша у нафтах високої густини, багатих ароматичними вуглеводнями. Вони використовуються в дорожньому будівництві, виробництві лаків, в будівельній справі і для інших цілей.

До кисневих сполук нафти відносять нафтеніві і жирні кислоти, феноли. Нафтеніві кислоти є у всіх нафтах (0,07-5%), однак найбільше їх у нафтових нафтах. Нафтеніві кислоти утворюють солі з металами, і таким чином руйнують їх. У зв'язку з цим нафтеніві кислоти з нафтопродуктів намагаються видалити у вигляді лужних солей, наприклад, натрієвих мил, відомих під назвою "милонафт".

Жирних кислот і фенолів у нафтах дуже мало, за винятком бориславської нафти, у якій частка цих речовин складає до 30% від усіх кислих сполук.

Сірка в нафті присутня у різній формі, від елементної сірки і сірководню до сірчистої органіки, що включає понад 120 сполук.

Меркаптани (тіоспирти) R-SH є в нафтах у малих кількостях, але можуть утворюватися при переробці нафтової сировини за рахунок розкладання інших сірчистих сполук. Перші члени ряду меркаптанів, починаючи з етилмеркаптану C_2H_5SH , – легко-

киплячі рідини із сильним неприємним запахом, що відчувається вже при концентрації їх у повітрі $1 \cdot 10^{-7}$ мас.%. Вони використовуються для виявлення витoku побутового газу за запахом, наприклад, етилмеркаптан.

Моно- і дисульфідів, аналогічно етерам, можуть бути у вигляді тіоетерів R-S-R¹ і дитіоетерів R-S-S-R¹. Тіоетери нейтральні рідини без запаху, містяться як у сирій нафті, так і в продуктах її перегонки, складаючи в легких і середніх фракціях 50-80% загальної сірки. Дитіоетери – важкі нейтральні рідини з неприємним запахом, містяться в нафтах у невеликих кількостях.

Вміст циклічних моносульфідів, тіофанів і тіофенів, у нафтах незначний, але в продуктах термічної переробки вони часто присутні у великій кількості.

Вміст сірчистих сполук у нафтах і нафтопродуктах визначають різноманітними методами якісного і кількісного аналізу. Найчастіше визначають загальний вміст сірки, для чого застосовують методи спалення проби в калориметричній бомбі, ламповий метод для легких нафтопродуктів, спалювання в трубчастій печі і метод Ешка.

Вміст загальної сірки в нафтах звичайно менший 1%, однак він коливається в межах 0,05-6%. Сірчисті сполуки в нафтах і нафтопродуктах є шкідливими компонентами, що кородують метали, крім того, вони надають нафтопродуктам неприємний запах і токсичні властивості, а також погіршують антидетонаційні властивості бензинів.

Загальний вміст азоту в різних нафтах становить 0,03-0,52%. Азотисті сполуки в нафтах зв'язані головним чином зі смолистими речовинами. Як правило, чим більша густина нафти, тим більше в ній міститься смолистих речовин, сірчистих і азотистих сполук. У складі азотистих сполук переважають органічні гетероциклічні луги: піридин, хінолін, їх метиловані гомологи і гідровані форми, аміни, а при перегонці нафт виділяється аміак. Витяг з нафти азотистих сполук здійснюється у вигляді солей шляхом обробки її сумішшю, що складається зі слабкої сірчаної кислоти і спирту при температурі близько 50 °С. При розкладанні солей, що випали в осад, лугом виділяються основи (піридин, хінолін і ін.).

Під мінеральними речовинами нафти розуміють речовини, що входять до складу золи від спалювання нафти, і воду. При зберіганні нафти більша частина води і механічних мінеральних домішок відстоюються, проте вода (до 4%) з розчиненими в ній солями і домішки залишаються в нафті. Мінеральні домішки, що залишаються після відстоювання в нафті, називають "внутрішньою золою", про кількість якої судять по горючим прожареним залишком після спалювання наважки відфільтрованої нафти. Внутрішня зольність нафти невелика – від тисячних до десятих часток відсотка, причому, чим більш насичена нафта кислотними компонентами і смолистими речовинами, тим більша її зольність.

Вода в нафтах є однією з її складових частин і для визначення її вмісту найчастіше застосовують метод Діна-Старка.

28. Характеристика нафт і нафтових фракцій

Нафти є природними маслянистими горючими рідинами з своєрідним запахом і густиною частіше за все менше 10^3 кг/м³ Вони мають різну консистенцію – від легколетких до густих, малорухливих. Колір нафт у більшості випадків бурий і темно-

коричневий (до чорного), рідше жовтий і зеленкуватий, зовсім рідко зустрічається майже безбарвна, так звана «біла нафта». Хоча нафти різних родовищ значно відрізняються за хімічним складом і властивостями, проте елементний склад їх коливається в досить вузьких межах (%): С = 83-86; Н = 11-14; О = 0,2-1,3; N = 0,06-1,7; S = 0,01-5,0.

Нафти є складними сумішами вуглеводнів і різноманітних кисневих, азотних і сірчистих сполук. В природі зустрічаються нафти, що містять більше гетероатомних органічних сполук, ніж власне вуглеводнів, і такі, що складаються майже виключно з вуглеводнів. З фізичної точки зору, нафта розглядається як розчин газоподібних і твердих вуглеводнів в рідині. Природна нафта, що видобувається з надр землі, завжди містить певну кількість розчинених газів (попутні природні гази), головним чином метану і його гомологів.

Як правило, одержувані при фракційній перегонці нафти дистиляти – бензинові, гасові, соляркові, масляні і мазут – рідкі речовини. До твердих (при кімнатній температурі) нафтоскладових належать парафіни, церезини і гудрон.

Головне місце в груповому хімічному складі нафт належить вуглеводням – метановим, нафтовим і ароматичним. Ця обставина використана при побудові хімічної класифікації нафт, основи якої розроблені в ГрозНДІ (Грозненський НДІ).

За переважанням (більше 75% за масою) одного з класів вуглеводнів розрізняють, по-перше, три основні класи нафт, а саме: 1) метанові (М), 2) нафтові (Н), 3) ароматичні (А). По-друге, розрізняють також шість змішаних класів нафт, в яких при 50% за масою одного класу вуглеводнів міститься додатково не менше 25% іншого класу вуглеводнів, тобто класи: 4) метаново-нафтові (М-Н), 5) нафтово-метанові (Н-М), 6) ароматично-нафтові (А-Н), 7) нафтово-ароматичні (Н-А), 8) ароматично-метанові (А-М), 9) метаново-ароматичні (М-А). В змішаному (10) типі нафти (М-Н-А) всі класи вуглеводнів містяться приблизно порівну.

Клас нафти за груповим хімічним складом вуглеводнів умовно визначають не у всій пробі нафти, а лише в її погонах, що википають до 300 °С. Нафти не тільки різних, але і одного і того ж родовища можуть давати при розгоні фракції, що википають до 300 °С, в різних кількостях. Проте в більшості нафт вуглеводні складають 30-50%, їх вміст тільки в рідкісних випадках перевищує вміст інших органічних сполук. Проте вміст таких кисень- і сірковмісних сполук нафти, як смолянисті і асфальтові речовини, іноді може досягати у складі нафт 10-20% й більше. В таких випадках їх відносять до особливої групи смолянистих нафт. Якщо нафти містять ще більше смолянистих і асфальтових речовин, вони належать до перехідних утворень між нафтами і природними асфальтами. Тверді залишки нафт, що випарувалися і були вивітрені, називаються кір (звідси – закіровані породи).

Нафти в природних умовах містять як розчинені в них попутні гази, так і воду, в якій розчинені мінеральні солі. Крім розглянутої вище хімічної класифікації нафт, розроблені також технологічні класифікації.

В основу технологічних класифікацій нафт покладено: вміст сірки в нафтах і світлих нафтопродуктах, вихід фракцій, що википають до 350 °С, потенційний вміст базових масел (а також індекс їх в'язкості) і парафіну.

За вмістом загальної сірки розрізняють три класи нафт: I – S не більше 0,5% (малосірчисті), II – S = 0,51-2% (сірчисті) і III – S > 2% (високосірчисті).

Необхідно відзначити, що як у процесі утворення ТГК, наприклад, гумусного вугілля різної зрілості, так і при складних перетвореннях нафт і ті, й інші зазнають метаморфізму. При цьому термін «метаморфізм» слід розуміти не тільки як стадію перетворень органічних речовин вугілля і нафти, а як направлену зміну тих або інших їх властивостей під впливом чинників метаморфізму. Чинники метаморфізму для нафт і вугілля одні і ті ж (теплова дія, тиск, час) і виявляються вони в геологічних умовах приблизно однаково. Проте є й відмінності. Найістотніша з них полягає в тому, що для вуглеутворення каталітичні процеси мають не таке важливе значення, як для нафтоутворення, причому процес нафтоутворення є в основному термокаталітичним.

Крім того, встановлений генетичний зв'язок процесів перетворення нафт і вугілля. Абсолютно чітка відповідність типу нафт маркам вугілля, що є в тих же або стратиграфічно близьких відкладеннях, свідчить про те, що тип нафт, як і характер вугілля, визначається не тільки вихідним органічним матеріалом і умовами його поховання, але багато в чому й інтенсивністю метаморфізму.

Здатність нафти до розділення на більш прості складові частини (фракції, дистиляти) за температурою кипіння (фракційна перегонка або фракціонування) відіграє значну роль у сучасній нафтопереробці й у дослідженнях фракційного, групового й індивідуального вуглеводневого складу нафт і нафтопродуктів. Фракційний склад показує вміст фракцій, що википають у певних температурних межах.

Для визначення фракційного складу нафт у лабораторній практиці поширення одержали наступні методи перегонки:

- 1) низькотемпературна ректифікація – для зріджених газів і фракцій вуглеводнів, що киплять при температурі менше 20°C;
- 2) середньотемпературна перегонка – для нафтопродуктів, що википають до 350°C;
- 3) вакуумна перегонка – для рідин, що википають при температурі вище 350°C;
- 4) молекулярна дистиляція – для високомолекулярних речовин;
- 5) перегонка методом одноразового випарювання.

Звичайно нафти густиною менше 0,9 г/см³ починають кипіти при температурі нижче 100°C. Температура початку кипіння нафти залежить від її хімічного складу, причому при одній і тій же густині нафтеніві й ароматичні вуглеводні киплять при більш низькій температурі, ніж метанові.

При переробці нафти в лабораторних умовах відбирають такі фракції:

- 1) від 40 до 180-200 °C – бензинові фракції, у яких можуть виділяти вузькі відгони: від 40 до 70-90 °C – петролейний етер; від 160 до 205 °C – лігроїн;
- 2) від 200 до 300 °C – гасові фракції;
- 3) 270-350 °C – газойлева фракція;
- 4) 300-370 °C – солярова фракція;
- 5) залишок після відгону усіх фракцій називається мазутом.

У промислових умовах перегонка нафти здійснюється одноразовим випарюванням з подальшою ректифікацією, при якій відбирають наступні світлі фракції: бензинову (до 180 °C), гасову (120-315 °C), дизельну чи гасогазойлеву (180-350 °C) і різні проміжні відгони. Світлі фракції за допомогою наступного очищення, змішування, а іноді і після вторинного перегону перетворюються в продукти прямого гону нафти.

До світлих товарних нафтопродуктів прямого перегону відносять бензин (авто-

мобільний і авіаційний), розчинник у лакофарбовому виробництві, що заміняє скипидар («уайт-спірит»), розчинник для гумової промисловості, екстракційний, петролейний етер, лігроїн (приладовий), гас (освітлювальний, для технічних цілей). Мазут переробляється перегонном під вакуумом для одержання масляних фракцій.

Дистиляційні масла (авіаційні, автомобільні, дизельні, індустріальні і білі), що утворюються після перегону мазуту, відбираються за в'язкістю, а не за температурою кипіння і густиною.

Залишок після перегону мазуту (вище 500°C) називається гудроном, чи напівгудроном, у залежності від в'язкості. Використовується для приготування високов'язких мастил, будівельних і дорожніх нафтових бітумів. «Залишковими оліями» називають продукти, що одержують з гудронів екстракцією органічними розчинниками.

Значна частина мазуту використовується як паливо на електростанціях та в судових двигунах. Деяка кількість мазуту є сировиною для одержання легких моторних палив методами крекінгу. Перегону на масла (мастила) піддають тільки мазути так званих «масляних нафт», мазути яких у деяких випадках використовуються як мастила без перегонки.

Усі процеси переробки нафти пов'язані з нагріванням чи охолодженням, що вимагає всебічного вивчення теплових властивостей нафт і нафтопродуктів.

Чим легша нафта чи її фракція, тим більше значення її коефіцієнта теплового розширення. Питома теплоємність нафт при температурах від 0 до 50°C коливається у вузьких межах – від 1,7 до 2,1 Дж/кг. Найчастіше з підвищенням густини нафти вона зменшується. Теплоємність окремих відгонів однієї і тієї ж нафти зменшується в міру підвищення густини, молекулярної маси фракцій і залежить від хімічного складу нафтопродукту і температури.

Теплота випару нафтових дистилятів при атмосферному тиску складає 160-320 кДж/кг. Теплота згоряння нафт коливається від 40 до 45 МДж/кг, причому вона тим більша, чим менша густина нафти чи фракцій.

При переробці нафти основна маса процесів супроводжується хімічними реакціями, розчиненням, адсорбцією, абсорбцією і змочуванням поверхонь реакторів, що протікають з поглинанням чи виділенням тепла. Тепловий ефект процесу в цілому складається з теплот цих етапів.

Розчинення вуглеводневих газів і нафтової пари у рідких нафтопродуктах супроводжується виділенням тепла, яке дорівнює теплоті їх конденсації. Розчинення твердих вуглеводнів у рідких нафтопродуктах звичайно супроводжується поглинанням тепла.

При адсорбції газів і нафтової пари на поверхні твердих тіл виділяється теплота, кількість якої залежить від природи речовини, яка адсорбується, й адсорбенту. При зануренні твердої речовини в рідкий нафтопродукт виділяється теплота змочування, величина якої залежить від природи речовини і хімічного складу нафтопродукту.

Для різних нафт поверхневий натяг на межі з повітрям становить 25-30 мН/м. Нафтопродукти, погано очищені від полярних домішок, також мають низький поверхневий натяг на межі з водою. Для добре очищених бензинів і масел поверхневий натяг становить до 50 мН/м. Найбільший поверхневий натяг при температурі 20°C мають ароматичні вуглеводні, найменший – алкани, а нафтени й олефіни займають проміжне положення.

Поверхневий натяг вуглеводнів і нафтових фракцій лінійно зменшується з підвищенням температури і при критичній температурі дорівнює нулю. Зі збільшенням тиску поверхневий натяг у системі газ-рідина зменшується.

Для нафти і нафтопродуктів, як для складних сумішей, немає однієї точки затвердіння чи точки плавлення, а характерна наявність температурних інтервалів затвердіння і плавлення. Рідка нафта звичайно застигає при температурі близько -20°C , але іноді і при $+10^{\circ}\text{C}$, що залежить від вмісту в ній твердих парафінів. Найбільш низьку температуру затвердіння (до -80°C) мають бензини.

Температурою спалахування називають температуру, при якій з нафтопродукту, що нагрівається в стандартних умовах, виділяється стільки пари, що вона при піднесенні відкритого полум'я і доступності повітря загоряється з коротким спалахом, утворюючи легке полум'я, яке перебігає й відразу ж гасне. Чим вища температура кипіння нафтопродуктів, тим вища температура спалахування. Бензинові фракції мають температуру спалахування до -40°C , газові – понад 28°C , масляні від 130 до 350°C . Температура спалахування дає уявлення про те, наскільки продукти багаті легколеткими фракціями, і вказує на ступінь пожежонебезпечності і вибухонебезпечності нафтопродуктів.

Температура самозаймання – це та температура, при якій нафтопродукт при наявності кисню повітря загоряється без зіткнення рідини чи її пари з полум'ям або іскрою, а тільки внаслідок підігріву ззовні (через стінку). Для бензину вона дорівнює $420-530^{\circ}\text{C}$, газу – $380-440^{\circ}\text{C}$, газойлю – $340-360^{\circ}\text{C}$, реактивного палива – 380°C . Алкани мають найнижчу температуру самозаймання (пентан – $284,4^{\circ}\text{C}$), нафтени – середню (циклопентан – 385°C) і арени – найвищу (бензол – $591,7^{\circ}\text{C}$).

Колір нафти змінюється від жовтого до чорного зі збільшенням густини. Нафтові вуглеводні (бензин, лігроїн, гас і деякі висококиплячі продукти), як правило, безбарвні, якщо добре очищені. Однак найчастіше крекінг-бензини, гаси, висококиплячі продукти прямої перегонки нафти, в залежності від ступеня очищення, мають ясножовтий і жовтий колір.

Для більшості нафт і їх фракцій характерна флуоресценція: вони мають синюватий чи зеленкуватий колір у відбитому світлі, що пов'язано з присутністю в них хризену, октилнафталіну й інших багатоядерних вуглеводнів ароматичного ряду.

Нафти і нафтові фракції з температурою кипіння понад 300°C наділені люмінесценцією – світінням, що виникає при опроміненні ультрафіолетовими променями. До люмогенних речовин входять нафтонові кислоти, поліциклічні ароматичні вуглеводні і смоли.

Показник заломлення нафтопродуктів визначають при проходженні світлового променя з повітря в нафтопродукт, і тому він завжди більший одиниці. Для вуглеводнів різних класів, при однаковій кількості атомів вуглецю в молекулах, найменшою рефракцією наділені алкани, потім – олефіни, нафтени й арени. Показник заломлення суміші вуглеводнів є адитивною функцією її складу, тому використовується при визначенні структурно-групового вуглеводного складу масел.

Майже усі нафти і їх важкі відгони мають здатність обернути площину поляризації променів світла, причому для більшості з них характерне слабке праве обертання. Оптична активність зростає з підвищенням температури кипіння фракції. Штучні наф-

ти, на відміну від природних, оптичної активності не виявляють. Оптичну активність природних нафт пояснюють наявністю в них продуктів розкладу холестерину і фітостерину, тобто характерних стеринів, що містяться в рослинах і тваринах. Це наводять як один з доказів органічного походження нафти.

Безводні нафти і нафтопродукти є діелектриками, тому деякі з них застосовуються як електроізоляційний матеріал (парафін) чи ізолююче середовище (трансформаторне масло) у трансформаторах, масляних реостатах і вимикачах. Діелектрична проникність нафт і нафтопродуктів у порівнянні з іншими діелектриками невелика, їх діелектрична стала коливається в межах 1,86-2,5. Вивчення діелектричних властивостей масел різного групового складу показало, що найбільш стійкими є електричні параметри масел, що не мають ароматичних вуглеводнів, асфальто-смолистих речовин і твердих парафінів.

Нафта і нафтопродукти при терті (заповненні сховищ і перекачуванні з великою швидкістю по трубах, а також фільтрації тощо) сильно електризуються, на їх поверхні можуть накопичуватися заряди статичної електрики, у зв'язку з чим можливі вибухи і пожежі. Найбільш небезпечні в цьому відношенні світлі нафтопродукти, що особливо сильно електризуються. Для запобігання цьому апаратуру, трубопроводи і резервуари заземлюють, а також застосовують спеціальні антистатичні присадки до нафтопродуктів.

З водою ані нафти, ані нафтопродукти практично не змішуються, а їхня взаємна розчинність дуже мала і не перевищує сотих часток відсотка. У нафтових вуглеводнях вода розчиняється в невеликих кількостях – від 0,003 до 0,13% при 40 °С. Розчинність води підвищується з ростом температури і зниженням молекулярної маси вуглеводнів. Взаємна розчинність води і нафтопродуктів має велике практичне значення у зв'язку з можливістю виділення з моторного палива мікрокрапельок чи кристаликів води, що може ускладнювати роботу двигунів.

Важливе значення в хімії нафти має питання про дію на нафту і нафтопродукти різних органічних розчинників. Аполярні розчинники цілком розчиняють нафту і нафтопродукти, крім твердих парафінів і церезинів. Спирти розчиняють нафтопродукти вибірково. Полярні органічні розчинники (анілін, нітробензол, фенол) добре розчиняють ароматичні вуглеводні і не розчиняють алкани і нафтени.

Повна розчинність нафтових вуглеводнів настає тільки при певній температурі, яку називають критичною температурою розчинення (КТР). У практиці дослідження хімічного складу нафтопродуктів велике поширення одержали КТР у аніліні – так звані анілінові точки (АТ). Найбільш низькі анілінові точки в аренів, середні в нафтенів і олефінів і максимальні в алканів.

Вибірковість дії розчинників покладена в основу методу "холодного фракціонування нафти". Метод вибіркового холодного розчинення й осадження застосовується при очищенні масел.

Нафтопродукти є добрими розчинниками жирів, масел, йоду, сірки, каучуку, причому розчинна здатність до жирів тим вища, чим більший вміст аренів.

29. Способи переробки нафти

Без переробки нафта використовувалася в медичних цілях, для просмолення днищ кораблів, освітлення вулиць (зокрема, місто Дрогобич у XVI ст. отримало привілей на освітлення вулиць «скельним олієм»).

Не так давно нафта тільки спалювалася в топках. Після винаходу газової лампи (1855 р.) з частини нафти стали одержувати гас. Наприкінці XIX сторіччя бензин і газ, що отримували при виробленні гасу, вважалися шкідливими продуктами, що викликали вибухи і пожежі, а олії спалювалися разом з мазутом.

Сьогодні вся нафта, що видобувається, піддається переробці для одержання багатьох різноманітних продуктів (рис. 3.2).

При переробці нафти мають місце такі основні процеси: а) перегін; б) термічний крекінг; в) каталітичний крекінг; г) піроліз; д) коксування; е) деструктивна гідрогенізація. Частина названих процесів протікає в присутності різних каталізаторів.

Підготовка нафти до переробки. Видобуток нафти супроводжується вилученням із природних підземних резервуарів значних кількостей газу, води, механічних домішок і солей. При надходженні на поверхню газ, розчинений у нафті, відокремлюють від неї за допомогою системи сепарації. Найбільш легкі компоненти вуглеводних газів відокремлюють від нафти в нафтових трапах, колонках і мірниках.

Найважчі вуглеводні гази відокремлюють від нафти в газових сепараторах. У трапі також відбувається очищення газу від нафтового пилу. Відділення газу від нафти і пилу в трапі відбувається за рахунок зміни тиску і швидкості нафтового потоку, що рухається. Для поліпшення процесу сепарації суміш, що надходить у трап, розприскують, для чого в трапах установлюють спеціальні ґрати, відбійники, тарілки й інші пристосування.

Для розділення продуктів фонтанування високого тиску (вище 20 атм.) застосовують східчасту сепарацію, при якій досягається грубе фракціонування газу і використовується пластовий тиск для транспорту газу. Відділена від газу нафта спрямовується в промислові резервуари, а звідти на нафтопереробні заводи.

При відділенні газу від нафти в трапах і інших пристроях відокремлюється й основна маса води і механічних домішок. Відділення домішок і води відбувається також при відстоюванні і збереженні нафти в промислових резервуарах.

Присутність у нафті механічних домішок утруднює її транспортування по трубопроводах і переробку, викликає ерозію внутрішніх поверхонь труб нафтопроводів і утворення відкладень у теплообмінниках, печах і холодильниках, що приводить до зниження коефіцієнту теплопередачі, підвищує зольність залишків від перегонки нафти (мазуту і гудронів), сприяє утворенню стійких емульсій.

Крім того, у процесі видобутку й транспортування нафти відбувається втрата легких компонентів нафти – (метан, етан, пропан і т.д., включаючи бензинові фракції) – приблизно до 5% від фракцій, що википають до 100°C.

З метою зниження витрат на переробку нафти, викликаних втратою легких компонентів і надмірним зношуванням нафтопроводів і апаратів переробки, нафта піддається попередній обробці.

топродуктах лужноземельні солі органічних кислот, смоли, а також дрібнодисперсні частинки сажі, глини, оксидів металів.

Існують три методи руйнування нафтових емульсій:

1. Механічний:

а) відстоювання – застосовується до свіжих, легко руйнованих емульсій. Розшарування води й нафти відбувається внаслідок різниці в густині компонентів емульсії. Процес прискорюється нагріванням до 120-160°C під тиском 8-15 атмосфер протягом 2-3 год., не допускаючи випарювання води.

б) центрифугування – відділення механічних домішок з нафти під впливом відцентрових сил. У промисловості застосовується рідко, звичайно серіями центрифуг із числом обертів від 350 до 5 000 об/хв., при продуктивності 15-45 м³/год. кожна.

2. Хімічний: руйнування емульсій досягається шляхом застосування поверхнево-активних речовин – деемульгаторів:

а) адсорбційним витісненням діючого емульгатора речовиною з більшою поверхневою активністю:

б) утворенням емульсій протилежного типу (інверсія фаз);

в) розчиненням (руйнуванням) адсорбційної плівки в результаті її хімічної реакції із введеним у систему деемульгатором.

Хімічний метод застосовується частіше, ніж механічний, звичайно – в поєднанні з електричним.

3. Електричний: при поміщенні нафтової емульсії в змінне електричне поле частинки води, що сильніше реагують на поле ніж нафта, починають коливатися, зіштовхуючись одна з одною, що приводить до їхнього об'єднання, укрупнення й більш швидкого розшарування з нафтою. Установки, що називаються електродегідраторами (ЕЛОУ – електричні установки), з робочою напругою до 33 000 V при тиску 8-10 атмосфер, застосовуються групами по 6-8 шт. із продуктивністю 250-500 т нафти на добу кожна. У поєднанні з хімічним методом цей метод має найбільше поширення в промисловій нафтопереробці.

Іноді вдається звільнитися від води невеликим підігрівом і відстоюванням нафти в резервуарах, але в більшості випадків бурові води із солями й іншими забрудненнями утворюють з нафтою стійкі емульсії, зруйнувати і розділити які важко. Для руйнування стійких емульсій застосовують центрифугування, добавки електролітів, колоїдних деемульгаторів та ін.

Нафту, яку переробляють шляхом перегону, поділяють на фракції, які після відповідного очищення можуть бути використані як товарний продукт чи як сировина для більш глибокої переробки.

Перегоном нафти називають процес її термічного розділення на частини (фракції) без помітного розкладання вуглеводнів, що входять до складу нафти. Перегін оснований на властивості вуглеводнів, що входять до складу нафти, виділяти пару певної пружності при певній температурі. При підвищенні температури нафти, яка переганяється, пружність пари над нею зростає, і коли вона досягає чи перевищує тиск навколишнього середовища (атмосфери) починається рух частинок пари в простір з меншим тиском.

Пару, яка виходить з нагрівального апарата, охолоджують, вона конденсується,

створюючи розрідження і сприяючи відділенню наступних, більш висококиплячих частин суміші, що переганяється.

Таким чином, при перегоні нафти виникає безупинне переміщення пари із простору, що нагрівається, в охолоджуване середовище, і це продовжується до повного перегону рідини.

Найчастіше нафту переганяють на такі фракції: бензинову, що википає до 170-200°C; газову, що википає при 175-270°C; газойлеву, що википає при 270-350°C і залишок-мазут.

При перегоні нафти одержують також газ прямої гонки, який є важкою частиною попутних газів, що залишилися розчиненими в нафті. Як правило, вихід газу прямої перегонки невеликий.

Застосовують високопродуктивні безперервно діючі трубчасті перегінні установки, що відрізняються конструкцією печей, у яких відбувається нагрівання нафти, чи конструкцією інших апаратів, що входять до складу установки.

У більшості випадків трубчаста безперервно діюча установка складається з трубчастої печі, насоса, що качає нафту через трубчасту піч під тиском 1,0 МПа і більше, колони фракціонування, куди надходить перегріта нафта і де вона розділяється на необхідні фракції, що відбираються з колони на різній висоті, конденсатора, водовідбирача і пароперегрівача, що служить для перегріву пари.

Бензин з газами прямої перегонки відбирається у верхній частині колони і спрямовується на охолодження і конденсацію. Після відділення від нього води у відстійнику бензин збирають у проміжному резервуарі, звідки насосом перекачують у schoвище. Газ, що залишається після конденсації бензину, направляють у газгольдери.

Інші фракції також збирають по висоті колони і направляють у резервуари. Залишок, що не випарувався (мазут), із дна колони спрямовується в приймач.

На трубчастих установках можна переганяти понад 2 000 т нафти на добу.

Одержані в результаті перегонки нафти фракції використовують після відповідної обробки (очищення й ін.), як товарні види палива і мастил, чи піддають вторинній переробці.

Брати Дубініни, які жили у Моздоці (Північний Кавказ), вперше створили пристрій для перегонки нафти (1823 р.). Установка Дубініних була дуже простою. Казан у грубці, з казана йде труба через бочку з водою в порожню бочку. Бочка з водою – холодильник, порожня бочка – приймач для гасу.

Розрізняють перегонку з однократним, багаторазовим і поступовим випарюванням. При перегонці з однократним випарюванням нафту нагрівають до певної температури й відбирають всі фракції, що перейшли в парову фазу. Перегонка нафти з багаторазовим випарюванням виконується з поетапним нагріванням нафти і відбиранням на кожному етапі фракцій нафти з відповідною температурою переходу в парову фазу. Перегонку нафти з поступовим випарюванням в основному застосовують у лабораторній практиці для одержання особливо точного розділення великої кількості фракцій. Відрізняється від інших методів перегонки нафти низькою продуктивністю.

Процес первинної переробки нафти (прямої перегонки) з метою одержання нафтових фракцій, що розрізняються за температурою кипіння, без термічного розпаду, здійснюють у кубових або трубчастих установках при атмосферному й підвищено-

му тисках або у вакуумі. Трубчасті установки відрізняються більш низькою температурою перегонки сировини, меншим крекінгом сировини, більшим ККД. Тому на сучасному етапі нафтопереробки трубчасті установки входять до складу всіх нафтопереробних заводів і служать постачальниками як товарних нафтопродуктів, так і сировини для вторинних процесів (термічного й каталітичного крекінгу, риформінгу).

Перегонку нафти в промисловості виконують на безперервно діючих трубчастих установках. До їх складу входить трубчаста піч, для конденсації й розділення пари споруджуються великі ректифікаційні колони, а для прийому продуктів перегонки вибудовуються цілі містечка резервуарів.

Трубчаста піч являє собою приміщення, викладене вогнетривкою цеглою. У середині печі розташований багаторазово вигнутий сталевий трубопровід. Довжина труб у печах досягає кілометра. Коли завод працює, по цих трубах безупинно, за допомогою насоса, подається нафта з великою швидкістю – до двох метрів за секунду. Піч обігривається мазутом, що подається в неї за допомогою форсунок і згоряє у факелі. У трубопроводі нафта швидко нагрівається до 350-370°. При такій температурі більш легкі речовини нафти перетворюються на пару.

Оскільки нафта – це суміш вуглеводнів різної молекулярної маси, що мають різні температури кипіння, то перегонкою її розділяють на окремі нафтопродукти. При перегонці нафти одержують світлі нафтопродукти: бензин ($t_{\text{кип}} = 90\text{--}200^\circ\text{C}$), лігроїн ($t_{\text{кип}} = 150\text{--}230^\circ\text{C}$), гас ($t_{\text{кип}} = 300^\circ\text{C}$), легкий газойль – солярове масло ($t_{\text{кип}} = 230\text{--}350^\circ\text{C}$), важкий газойль ($t_{\text{кип}} = 350\text{--}430^\circ\text{C}$), а в залишку – в'язку чорну рідину – мазут ($t_{\text{кип}}$ вище 430°C). Мазут піддають подальшій переробці. Його переганяють під зменшеним тиском (щоб попередити розклад) і виділяють мастила.

При перегонці з однократним випарюванням нафту нагрівають у змійовику нагрівача до заздалегідь заданої температури. По мірі підвищення температури утворюється все більше пари, яка перебуває у рівновазі з рідкою фазою, і при заданій температурі парорідинна суміш залишає підігрівач і надходить в адіабатичний випарник. Останній являє собою пустотілий циліндр, у якому парова фаза відділяється від рідкої. Температура парової й рідкої фаз у цьому випадку однакова.

Перегонка з багаторазовим випарюванням включає два або більше однократні процеси перегонки з підвищенням робочої температури на кожному етапі.

Точність розділення нафти на фракції при перегонці з однократним випарюванням менша в порівнянні з перегонкою з багаторазовим і поступовим випарюванням. Але якщо високої точності розділення фракцій не потрібно, то метод однократного випарювання дешевший: при максимально припустимій температурі нагрівання нафти 350-370°C (при більш високій температурі починається розклад вуглеводнів) більше продуктів переходить у парову фазу в порівнянні з багаторазовим або поступовим випарюванням. Для відбору з нафти фракцій, що википають при температурі понад 350-370°C, застосовують вакуум або водяну пару. Використання в промисловості принципу перегонки з однократним випарюванням у поєднанні з ректифікацією парової й рідкої фаз дозволяє досягати високої чіткості розділення нафти на фракції, безперервності процесу й економічної витрати палива на нагрівання сировини.

При первинній перегонці відбуваються тільки фізичні зміни нафти. Від неї відганяються легкі фракції, що киплять при низьких температурах. Самі вуглеводні зали-

шаються при цьому незмінними. Вихід бензину у цьому випадку становить лише 10-15%. Така кількість бензину не може задовольнити зростаючий попит на нього авіації й автомобільного транспорту.

При крекінгу мають місце хімічні зміни нафти. Змінюється будова вуглеводнів. В апаратах крекінг-заводів відбуваються складні хімічні реакції. Вихід бензину з нафти значно збільшується (до 65-70%) шляхом розщеплення вуглеводнів з довгим ланцюгом, що містяться, наприклад, у мазуті, на вуглеводні з відносно меншою молекулярною масою. Такий процес називається крекінгом (від англ. *crack* – розщеплювати).

Першу промислову установку крекінгу винайшов російський інженер В.Г.Шухов у 1891 р. У 1913 р. винахід Шухова почали застосовувати в Америці. Крекінгом називається процес розщеплення вуглеводнів, у результаті якого утворюються вуглеводні з меншим числом атомів вуглецю в молекулі

Процес ведеться при більш високих температурах (до 600°C), часто при підвищеному тиску. При таких температурах великі молекули вуглеводнів «подрібнюються» на менші. Апаратура крекінг-заводів в основному та ж, що й для перегонки нафти. Це – печі, колони. Але режим переробки інший. Сировина теж інша – мазут.

Мазут – залишок первинної перегонки – густа і відносно важка рідина, його питома вага близька до одиниці. Зумовлено це тим, що мазут складається зі складних і великих молекул вуглеводнів. Коли на крекінг-заводі мазут знову піддається переробці, частина складових його вуглеводнів подрібнюється на менші (тобто з меншою довжиною молекул), з яких саме й складаються легкі нафтові продукти – бензин, гас, лігроїн.

Важливим моментом є процес сортування й змішування нафти.

Різні нафти й виділені з них відповідні фракції відрізняються фізико-хімічними й товарними властивостями. Так, бензинові фракції деяких нафт характеризуються високою концентрацією ароматичних, нафтенових або ізопарафінових вуглеводнів і тому мають високі октанові числа, тоді як бензинові фракції інших нафт містять у значних кількостях парафінові вуглеводні й мають дуже низькі октанові числа.

Важливе значення в подальшій технологічній переробці нафти має сірчистість, маслянистість (мастильність), смолистість нафти й ін. Таким чином, існує необхідність відстеження якісних характеристик нафти у процесі транспортування, збору й зберігання з метою недопущення втрати цінних властивостей компонентів нафти.

Однак роздільні збір, зберігання й перекачування нафти у межах родовища з великим числом нафтових пластів суттєво ускладнюють нафтопромислове господарство й потребують значних капіталовкладень. Тому близькі за фізико-хімічними і товарними властивостями нафти на промислах змішують і направляють на спільну переробку (приклади – відомі нафтові суміші *Brent*, *Rebco*, *Уралс* та ін.).

Вибір напрямку переробки нафти й асортиментів одержуваних нафтопродуктів визначається фізико-хімічними властивостями нафти, рівнем технології нафтопереробного заводу й потребою господарств у товарних нафтопродуктах. Розрізняють три основних варіанти переробки нафти:

- 1) паливний;
- 2) паливно-мастильний;
- 3) нафтохімічний.

За паливним варіантом нафта переробляється в основному на моторні й котельні палива. Паливний варіант переробки відрізняється найменшим числом технологічних установок і низькими капіталовкладеннями. Розрізняють глибоку й неглибоку паливну переробку. При глибокій переробці нафти прагнуть одержати максимально можливий вихід високоякісних автомобільних бензинів, зимових і літніх дизельних палив і палив для реактивних двигунів літаків. Вихід котельного палива в цьому варіанті зводиться до мінімуму. Таким чином, передбачається такий набір процесів вторинної переробки, при якому з важких нафтових фракцій і залишку – гудрону одержують високоякісні легкі моторні палива. За цим варіантом застосовуються каталітичні процеси – каталітичний крекінг, каталітичний риформінг, гідрокрекінг і гідроочищення, а також термічні процеси, наприклад, коксування. Переробка заводських газів у цьому випадку спрямована на збільшення виходу високоякісних бензинів. При неглибокій переробці нафти передбачається високий вихід котельного палива.

При паливно-мастильному варіанті переробки нафти разом з паливами одержують мастила. Для виробництва мастил звичайно підбирають нафти з високим потенційним вмістом масляних фракцій. У цьому випадку для вироблення високоякісних масел потрібна мінімальна кількість технологічних установок.

Масляні фракції (фракції, що википають вище 350°C), виділені з нафти, спочатку піддаються очищенню вибірковыми (селективними) розчинниками: фенолом або фурфуролом, щоб видалити частину смолистих речовин і низькоіндексні вуглеводні, потім проводять депарафінізацію за допомогою сумішей метилетилкетону або ацетону з толуолом для зниження температури застигання масла. Закінчується обробка масляних фракцій доочищенням відбілюючими глинами. В останніх технологіях для одержання масел використовують процеси гідроочищення замість селективного очищення і обробки відбілюючими глинами. Таким чином одержують дистильатні масла (легкі й середні індустріальні, автотракторні й ін.). Залишкові масла (авіаційні, циліндрові) виділяють із гудрону шляхом його деасфальтизації рідким пропаном. При цьому утворюються деасфальти і асфальт. Деасфальт піддається подальшій обробці, а асфальт переробляють на бітум або кокс.

Нафтохімічний варіант переробки нафти в порівнянні з попередніми варіантами відрізняється більшим асортиментом нафтохімічної продукції й у зв'язку із цим найбільшим числом технологічних установок і високими капіталовкладеннями. Нафтопереробні заводи, будівництво яких проводилося в останні десятиліття, орієнтовані на нафтохімічну переробку. Нафтохімічний варіант переробки нафти являє собою складне поєднання підприємств, на яких, крім вироблення високоякісних моторних палив і масел, не тільки проводиться підготовка сировини (олефінів, ароматичних, нормальних та ізопарафінів вуглеводнів і ін.) для важкого органічного синтезу, але й здійснюються складні фізико-хімічні процеси, пов'язані з багатотоннажним виробництвом азотних добрив, синтетичного каучуку, пластмас, синтетичних волокон, мийних речовин, жирних кислот, фенолу, ацетону, спиртів, етерів і багатьох інших хімікалій.

Сьогодні з нафти одержують тисячі продуктів. Основними групами є рідке паливо, газоподібне паливо, тверде паливо (нафтовий кокс), мастильні й спеціальні масла, парафіни й церезини, бітуми, ароматичні сполуки, сажа, ацетилен, етилен, нафтові кислоти і їхні солі, вищі спирти.

Найбільше застосування продукти переробки нафти знаходять у паливно-енергетичній галузі. Наприклад, мазут має майже в півтора рази вищу теплоту згорання в порівнянні з кращим вугіллям. Він займає мало місця при згорянні й не дає твердих залишків. Мазут застосовується на ТЕС, заводах, на залізничному й водному транспорті, дає величезну економію засобів, сприяє швидкому розвитку основних галузей промисловості й транспорту.

Бензин застосовується як пальне для двигунів внутрішнього згорання. Залежно від призначення він поділяється на два основних сорти: авіаційний і автомобільний. Бензин використовується також як розчинник масел, каучуку, для очищення тканин від жирних плям і т.п. Гас застосовується як пальне для реактивних і тракторних двигунів, а також для побутових потреб, флотореагент тощо. Солярове масло застосовується як пальне для дизелів, мастила – для змащення різних механізмів. Після перегонки мазуту залишається нелетка темна маса – гудрон, що йде на асфальтування вулиць. Лігроїн служить паливом для дизельних двигунів, а також розчинником у лакофарбовій промисловості. Значні кількості його переробляють на бензин. Парафін застосовують для одержання вищих карбонових кислот, для просочення деревини у виробництві сірників і олівців, для виготовлення свічок, гуталіну, у медицині, парфумерії й т.д.

Енергетичний напрямок у використанні нафти дотепер залишається головним в усьому світі. Частка нафти у світовому енергобалансі становить більше 46%.

Однак в останні роки продукти переробки нафти усе ширше використовуються як сировина для хімічної промисловості. Близько 8% нафти споживається як сировина для сучасної хімії. Наприклад, етиловий спирт застосовується приблизно в 50 галузях виробництва. У хімічній промисловості застосовуються формальдегід, пластмаси, синтетичні волокна, синтетичний каучук, аміак, етиловий спирт і т.д.

Продукти переробки нафти застосовуються й у сільському господарстві. Тут використовуються стимулятори росту, протруйники насіння, отрутохімікати, азотні добрива, сечовина, плівки для парників і т.д. У машинобудуванні й металургії застосовуються універсальні клеї, деталі й частини апаратів із пластмас, мастила й ін. Широке застосування знайшов нафтовий кокс як анодна маса при електровиплавці. Пресована сажа йде на вогнестійкі обкладки в печах. У харчовій промисловості застосовується поліетиленове пакування, харчові кислоти, що консервують засоби, парафін, виробляються білково-вітамінні концентрати, вихідною сировиною для яких служать метиловий і етиловий спирти та метан. У фармацевтичній і парфумерній промисловості з похідних переробки нафти виготовляють нашатирний спирт, хлороформ, формалін, аспірин, вазелін і ін. Похідні нафтосинтезу знаходять широке застосування й у деревообробній, текстильній, шкіряно-взуттєвій і будівельній промисловості.

30. Термічний крекінг нафти

Первинний прямий перегін нафти дає порівняно мало бензину – 4-25% з різних нафт. Збільшення виходу бензину досягається застосуванням вторинної переробки більш важких нафтових фракцій, а також мазуту за допомогою методів деструкції, що дозволяє підвищити вихід бензину в кілька разів.

У залежності від виду сировини і необхідної якості одержуваної продукції в

нафтопереробній промисловості застосовують різні технологічні способи переробки сировини.

Без застосування каталізаторів: термічний крекінг в рідкій і паровій фазах, піроліз, коксування, окиснювальний крекінг і окиснювальний піроліз.

Із застосуванням каталізаторів: каталітичний крекінг, гідрогенізаційний крекінг (деструктивна гідрогенізація), каталітична ароматизація (дегідрогенізаційний крекінг).

В основі цих методів лежать процеси перетворення вуглеводнів, які складають нафту чи нафтопродукт, під впливом нагрівання до температур 400-700°C та вище і при різному тиску, у результаті чого одержують газоподібні, рідкі і тверді продукти.

Термічний крекінг здійснюється в двох основних варіантах: в рідкій фазі (тиск 2-7 МПа, температура 450-500°C) і в паровій фазі (тиск 0,2 – 0,5 МПа, температура 550-600°C). При рідкофазному крекінгу більший вихід бензину і менший – газу, ніж при парофазному крекінгу.

Крекінг нижчих алканів і прямогінних бензинів, у складі яких є рідкі алкани, може служити джерелом одержання ненасичених вуглеводнів, тому що вони схильні в цих умовах в основному до реакцій дегідрування. Середні і вищі алкани в умовах крекінгу розщеплюються на граничні і неграничні вуглеводні з меншою молекулярною масою.

Константа швидкості реакції крекінгу алканів при одній і тій же температурі росте зі збільшенням їхньої молекулярної маси. Тому для досягнення однакової глибини перетворення важкої нафтової сировини потрібно менше часу, ніж при крекінгу легких фракцій.

Механізм крекінгу олефінів досить складний, оскільки одночасно відбуваються реакції розкладу і синтезу. Реакції розкладу починаються лише при температурах вище 425 °С. Як і при крекінгу алканів, первинною реакцією є розкладання олефінів на насичені та ненасичені вуглеводні, або водень і діолефін.

Нафтени більш стабільні за алкани. Розщеплення відбувається за радикальним неланцюговим механізмом. Можливе також протікання реакції гідрогенізації нафтенів з послідовним утворенням з циклогексану, наприклад, спочатку циклоолефінів, потім циклодіолефінів та бензолу. У нафтенів з довгими бічними ланцюгами при крекінгу відбувається їхнє скорочення (деалкілювання). Біциклічні нафтени піддаються дециклізації.

Ароматичні вуглеводні найбільш стійкі до дії високих температур. Для них характерні реакції ущільнення, які протікають без розкриття бензольного кільця, і тому арени можуть накопичуватися при крекінгу в продуктах реакції в міру збільшення глибини перетворення. Алкіл-бензоли розщеплюються за β -зв'язком С-С бічних ланцюгів, тому при термічному крекінгу алкіл-бензолів бензол не утворюється. Для аренів з довгими бічними ланцюгами можливі і реакції деалкілювання, тобто скорочення бічного ланцюга за рахунок розриву С-С зв'язку.

При крекінгу нафтової сировини в результаті складних реакцій полімеризації і поліконденсації з олефінів і аренів на стінках реакційних апаратів з'являються відклади нафтового коксу чи карбоїдів, що небажано.

Внаслідок того, що на практиці крекінгу піддаються складні суміші і в результаті одержують продукти дуже складного хімічного складу, важко встановити безпосе-

редній зв'язок між компонентами сировини й одержуваними продуктами. Швидкість крекінгу в однакових умовах зростає з підвищенням температури кипіння вихідних нафтових фракцій. У сумішах швидше за всіх крекінгуються термічно менш стійкі високомолекулярні алкани й ацени з довгими бічними ланцюгами.

Швидкість реакцій крекінгу, кількість і якість одержуваних продуктів залежать від температури, складу сировини, тривалості крекінгу при заданій температурі, а також тиску в реакційній зоні. При термічному крекінгу одночасно протікають реакції термічного розкладання з поглинанням тепла і реакції ущільнення з виділенням тепла. Сумарний тепловий ефект негативний, тому необхідно підводити теплоту ззовні.

Сировиною для крекінгу служать різні фракції: газойль, солярка, гас, мазут, гу-дрон, а також бензин прямого перегону нафти. Різні види сировини доцільно піддавати крекінгу окремо, підбираючи для кожного процесу відповідні умови. Алкани крекінгуються легше за все і дають бензин з низькими октановими числами (55-60), при тій же глибині крекінгу нафтенів октанові числа бензину вищі (60-70). При глибоких формах крекінгу одержувані продукти сильно ароматизовані.

Існує велика кількість різних типів установок термічного крекінгу, які включають трубчасту піч, реакційний пристрій, випарники, ректифікаційні колони, газовідділювачі, теплообмінники, холодильники й ін.

Вихід крекінг-бензинів, в залежності від виду сировини і режиму роботи установок, змінюється від 25 до 70%.

Розрізняють глибокий і неглибокий (легкий) рідиннофазний крекінг в залежності від глибини перетворення сировини. Метою глибокого крекінгу низькооктанових бензинів і лігроїнів прямого перегону є одержання моторного палива з кращими антидетонаційними властивостями.

Глибокий крекінг бензино-лігроїнових фракцій ведуть при температурі 520-540°C і тиску 2-7 МПа. При цьому вихід риформінг-бензину з октановим числом 76 до 80%, а 20% складають газ і втрати. Глибокому крекінгу піддають також гас-газойлеві фракції й одержують 60-70% бензину з октановим числом 65-70, 12-15% газу і 15-25% крекінг-залишку. Температура крекінгу – 500-520°C, тиск – до 5 МПа.

Легкому рідиннофазному крекінгу піддають мазут і важкі фракції при температурі 480-490°C і тиску 1,5-2,0 МПа й отримують головним чином газойлеві фракції, які використовують як сировину для глибокого крекінгу, і невелику кількість крекінг-бензину.

Різновидом термічного крекінгу середніх і легких фракцій є глибокий крекінг в атмосфері вуглеводневих газів (поліформ-процес), у якому сировина розбавляється зрідженим газом, який містить вуглеводні C₃₋₄, що дозволяє застосувати більш стійкий режим без сильного коксування. В цьому процесі одержують крекінг-бензин з октановим числом 75-80. Температура поліформ-процесу – 550-600°C, тиск – 7-14 МПа.

При парофазному крекінгу (580-600°C і 0,2-0,5 МПа) гас-газойлевих фракцій виходить близько 60% бензину з високим октановим числом (70-88), 10-15% крекінг-залишку і до 30% газу. Більш важку сировину, як правило, в цьому процесі не використовують через закоксовування апаратури. При парофазному крекінгу утворюється велика кількість неграничних вуглеводнів, які є цінною хімічною сировиною, але це ускладнює очищення бензину. До недоліків парофазного крекінгу відносять менший

вихід бензину в зв'язку з великим газоутворенням, знижену стабільність бензину, порівняно малу продуктивність установок і необхідність мати великі розміри апаратури через великий об'єм пари і газів при високій температурі і малому тиску.

При крекінгу нафтової сировини утворюється газ, рідкі і тверді продукти. Вихід газу при рідиннофазному крекінгу 5-6, а при парофазному – 25-30%. В газах рідиннофазного крекінгу більше алканів і менше ненасичених вуглеводнів, а в газах парофазного крекінгу – навпаки.

Крекінг-бензини являють собою безбарвні чи жовтуватого кольору рідини з неприємним запахом через наявність сірчистих сполук і діолефінів. Густина їх 0,72-0,8 г/см³, від бензинів прямого перегону вони відрізняються значним вмістом ненасичених і ароматичних вуглеводнів і малим вмістом нафтенів. Ненасичені вуглеводні складаються з олефінів, а кількість діолефінів коливається від 0,1 (рідиннофазний крекінг) до 1% (парофазний крекінг). Ароматичні вуглеводні представлені головним чином толуолом та іншими алкілбензолами.

Крекінг-залишки – це рідини з густиною порядку 1,0 г/см³, які складаються з висококонденсованих ароматичних і гідридних сполук. Вони використовуються як сировина для коксування і котельного палива.

При термічному крекінгу, крім бензинової, відбирають іноді і гасову та газойлеву фракцію, однак продукти цих фракцій мають підвищену схильність до засмолення і їх не використовують як моторні палива, а повертають на повторний крекінг. Із суміші крекінг-гасу з гасом прямого перегону одержують тракторне паливо.

Піроліз. Основне призначення процесу піролізу вуглеводневої сировини – одержання нижчих алкенів. Процес ведуть при 700-1000°C під тиском, близьким до атмосферного.

У промислових умовах для виробництва етилену і пропілену проводять піроліз нафтових фракцій. Найбільш високий вихід етилену досягається при піролізі легких бензинів парафінової групи з великим вмістом вуглеводнів нормальної будови. Поряд з етиленом і алкенами C₃-C₄ утворюється значна кількість рідких продуктів, які містять алкени, циклоалкени, алкадієни C₅ і вище, а також арени C₆-C₈ та ін. компоненти. Вихід продуктів при піролізі різних бензинів складає (% мас.): етилен 22-32; пропілен 10-17; фракція C₄-5-12, арени 6-13.

У зв'язку з ростом цін на прямогінні бензини і недостатні ресурси в ряді країн, як сировину для піролізу застосовують гасо-газойлеві фракції з температурою перегонки 170-380°C. При піролізі газойлів вихід етилену складає 16-23, пропілену – 15, рідких продуктів – 50% (мас.).

Спостерігається стійка тенденція залучення в процес піролізу все більш важкої сировини, що зумовлено недостатньою кількістю низькокиплячих фракцій нафти і підвищенням попиту на більш важкі продукти піролізу (пропілен, бутілен, бутадієн, арени). Однак перехід на більш важку сировину пов'язаний з істотною реконструкцією установок піролізу через підвищення коксоутворення. Вибір сировини зумовлює вартість продукту, тому що на нього припадає понад 70% собівартості етилену.

Коксування проводиться для одержання нафтового коксу і дистилату широкого фракційного складу. Як сировину для нафтового коксу використовують відбензинені нафти, залишки первинної переробки – мазути, напівгудрони і гудрони, продукти вторинного по-

ходження – крекінг-залишки, важкі газойлі каталітичного крекінгу, смоли піролізу, а також природні асфальти і залишки масляного виробництва (асфальти, екстракти).

Промислові процеси коксування поділяють на три типи: безперервні, напівбезперервні і періодичні. Найбільше поширення має напівбезперервний процес в установках уповільненого коксування, що протікає при 505–515°C під тиском 0,2–0,3 МПа. У результаті коксування, крім нафтового коксу, одержують бензин, газ, середні і важкі коксові дистилати, вихід і якість яких залежить від хімічного і фракційного складу сировини.

31. Каталітичні процеси переробки нафти

Каталітичні процеси відрізняються від термічних тим, що пара нафтової сировини пропускається над каталізатором, що прискорює і направляє хід реакцій у бік утворення необхідних продуктів при більш м'яких умовах.

При каталітичному крекінгу, у якому всі процеси перетворення вуглеводнів нафти протікають в умовах гетерогенного каталізу, отримують продукти, різко відмінні за складом від продуктів термічного крекінгу і піролізу.

Каталізатори, які застосовуються в нафтопереробці, поділяють на метали (Ni, Pt, Pd), напівпровідники (Zn, Cr₂O₃, WS₂, MoO₂), ізолятор-алюмосилікатні каталізатори (Al₂O₃). Як каталізатори для крекінгу застосовують або алюмосилікати (природні глини), оброблені і збагачені присадками оксидів різних металів (Ni, Co, Cu, Mn і ін.), або спеціальні синтетичні маси на алюмосилікатній основі, так звані цеоліти і цеолітові системи. Сьогодні використовується близько 150 видів цеолітів, що дозволило залучити до переробки нові види сировини.

Головним завданням каталітичного крекінгу, як і термічного, є розщеплення високомолекулярних вуглеводнів. При температурах 200–300°C переважають реакції деполімеризації, а при 300°C і вище починається власне каталітичний крекінг.

При каталітичному крекінгу легше всього крекінгуються олефіни, потім алкіловані арени і нафтени, а алкани найбільш стійкі, у той час як при термічному крекінгу цей ряд складають алкани, нафтени й арени.

Головні перетворення вуглеводнів при каталітичному крекінгу зводяться до наступного.

1. Алкани. Як і при термічному крекінгу, при каталітичному крекінгу відбувається розщеплення молекул на алкани меншої молекулярної маси й олефіни, однак швидкість крекінгу алканів у цьому випадку в 40–60 разів більше при тій самій температурі, рідкі продукти каталітичного крекінгу мають переважно ізобудову, газоподібні продукти складаються з вуглеводнів C₃ і C₄ (пропілен, пропан, ізобутилен, ізобутан). Ізоалкани крекінгуються з більшою швидкістю, ніж нормальні алкани.

2. При каталітичному крекінгу олефінів головним є розклад, що супроводжується процесами перерозподілу водню. У продуктах їхнього крекінгу виявлена велика кількість ізоалканів і аренів, а також коксу (від 0 до 14%). Швидкість крекінгу в 1 000–8 000 разів більша, ніж при термічному крекінгу.

3. Нафтени в умовах каталітичного крекінгу дегідрують в арени, ізомеризуються чи розпадаються з розривом кільця за C–C-зв'язком. Каталітичний крекінг їх протікає в 1000 разів швидше, ніж термічний.

4. Незаміщені ацени (бензол, нафталін) в умовах каталітичного крекінгу практично не змінюються, крекінг толуолу незначний. Вищі алкіли-бензоли крекінгуються легко і більш швидко, ніж при термічному крекінгу. Розщеплюється не β -, а α -зв'язок C-C бічного ланцюга, крім того, відбувається ізомеризація за рахунок переміщення бічних ланцюгів по кільцю. Багатоядерні ацени дають великий вихід коксу через високу схильність до конденсації.

У присутності алюмосилікатів розщеплення вуглеводнів починається при 300-350 °С, а найбільш інтенсивно протікає при 450-480 °С (не вище 510°C). Каталітичний крекінг проводиться при атмосферному чи невеликому (0,2-0,3 МПа) тиску.

Продуктами каталітичного крекінгу є бензин, газойль, газ і кокс. Найкращий крекінг-бензин виходить при переробці нафтової сировини. При переробці алканів вони мають найбільш низьку якість, а із сировини, що містить багато аценів, одержання продуктів ускладнене інтенсивним коксоутворенням. В середньому за один цикл при каталітичному крекінгу газойля прямого перегону одержують (% мас.) крекінг-бензину – 40-45, крекінг-газойлю – 40-45, газу – 10-25 і коксу – 5. При однаковій вихідній сировині бензин каталітичного крекінгу відрізняється значно меншим вмістом ненасичених вуглеводів і великим вмістом нафтенів і аценів. Він характеризується досить високою хімічною стійкістю і високим октановим числом (78-82).

Крекінг-газойль містить багато алканів і аценів і не піддається повторному каталітичному крекінгу через схильність до коксування, хоча є задовільною сировиною для термічного крекінгу.

Гази каталітичного крекінгу містять понад 40% ізобутану, що є сировиною для одержання алкілату – високооктанового компонента авіабензину.

Для термокаталітичної переробки нафти широко застосовуються процеси, які проходять під тиском водню, оскільки при цьому досягається більший вихід світлих нафтопродуктів, зменшується коксоутворення і різко знижується отруєння каталізатора. Водень гідрує адсорбовані на ньому олефіни і перешкоджає як їхньому ущільненню, так і конденсації ароматичних вуглеводнів, яка приводить до коксоутворення. Гідруванням руйнуються небажані в нафтопродуктах сірчисті сполуки і різні гетерокомпоненти з перетворенням їх на вуглеводні і найпростіші сполуки – H_2O , H_2S , NH_3 .

Основні процеси, що протікають під тиском водню, – це гідрокрекінг, гідроочищення, гідродесалкілювання і риформінг. Найбільше поширення ці процеси одержали останнім часом у зв'язку з видобутком великої кількості сірчистих важких нафт, при одночасно зростаючому попиті на високооктановий бензин і ароматичні вуглеводні для нафтохімії.

Гідрогенізаційний крекінг (деструктивна гідрогенізація) дозволяє одержувати значну кількість легких продуктів при використанні як сировини важких нафтових дистилатів, важких нафт, нафтових залишків – малоцінних мазутів. При цьому процесі одержують бензин, дизельне і котлове паливо. Процес протікає в одну чи в дві стадії (у випадку важкої сировини).

Двостадійний процес включає рідиннофазну гідрогенізацію (температура 420-500°C, тиск 3-10 МПа, каталізатор – суспензія оксиду заліза (III)), в результаті якої одержують у невеликих кількостях гас і бензин, а в основному – широку фракцію (200-350°C), що служить сировиною для другого етапу – парофазної гідрогенізації.

Парофазна гідрогенізація (температура 380-420°C, тиск до 10 МПа, каталізатори – сульфідні й оксиди металів, а також Pt, Pd на алюмосилікатах) дозволяє одержувати бензин, гас, газойль і газ, що включає головним чином залишковий водень, якого витрачається 1-3%.

Бензин гідрогенізації з напівгудрону грозненської нафти складається в основному з алканів (47-70%), нафтенів (26-36%), аренів (3-10%) і невеликої кількості олефінів і має октанове число менше 70.

Гідродеалкілювання застосовують для одержання бензолу і нафталіну з нафтових алкілбензолів і алкілнафталінів. Процес проводять при температурі 620-650°C і тиску 6,5-10 МПа. Каталізатори: Pt/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, Cu₂O₃/Al₂O₃.

Гідроочищення застосовується для десульфурації нафтових фракцій і стабілізації (зниження вмісту неграничних вуглеводів). Це головним чином широкі фракції, які використовуються для каталітичного крекінгу і платформінгу, а також масляні фракції низької якості, після легкого гідрування з яких можуть бути отримані високоякісні мастила. Мета процесу – видалення з нафтових фракцій, які містять сірчисті й азотисті сполуки, небажаних компонентів, що можуть або отруювати каталізатори, або погіршувати якість товарних нафтопродуктів.

Як каталізатори застосовують оксиди або сульфідні нікелю, кобальту, молібдену. Температура процесу – 380-420°C, тиск – 3-7 МПа.

Каталітичний риформінг – це процес перетворення низькооктанових бензинів з метою підвищення їх октанового числа або одержання аренів для хімічної переробки.

Для одержання високооктанового бензину сировиною є фракція 80-180°C. Одержують бензин з октановим числом 80-86. Ароматичні вуглеводні одержують з вузьких фракцій: до 85°C (бензол), 85-110°C (толуол) і 110-140°C (ксилоли).

Усі процеси риформінгу підрозділяють на гідроформінг і платформінг.

Гідроформінг проводять з каталізаторами-оксидами молібдену, кобальту, хрому і їх сумішами при температурі 480-550°C і тиску водню 1-2 МПа. Платформінг проводять в присутності платини, нанесеної на оксид алюмінію (0,3-0,7%), активованої HF чи HCl, при 470-540 °C і тиску водню 1,5-5 МПа. Як носій застосовують також алюмосилікати і цеоліти, а як каталізатори – платино-ренієві комплекси.

У процесі платформінгу відбувається в основному перетворення алканів і нафтенів в ариени за рахунок дегідрування шестиланкових нафтенів, ізомеризації циклопентанів у циклогексани з наступним дегідруванням останніх (дегідрізомеризація), дегідроциклізація алканів (каталітична ароматизація).

32. Нафтові палива й мастила

За останні десятиліття розроблено як великий асортимент нафтових палив, так і різні типи двигунів і стаціонарних пристроїв, що у достатній мірі відповідають один одному. Для кожного випадку розроблена оптимальна схема робочого процесу, що дозволяє використовувати паливо найбільш економічно і з утворенням найменшої кількості токсичних продуктів згоряння. Однак на практиці доводиться постійно стикатися з відхиленнями від ідеальних моделей, які можна пояснити обмеженими технічними і технологічними можливостями і розмаїтістю факторів, які важко врахувати: від

погодних умов до кваліфікації обслуговуючого персоналу.

Загальна класифікація основних типів двигунів включає двигуни внутрішнього і зовнішнього згоряння, а також стаціонарні газотурбінні установки. Двигунами внутрішнього згоряння устатковуються всі транспортні засоби, за винятком реактивних літаків і деяких річкових і морських суден, які використовують реактивні і газотурбінні двигуни.

32.1. Двигуни внутрішнього згоряння

Двигуни з запалюванням від іскри. В двигунах із запалюванням від іскри використовуються палива, які легко утворюють горючі суміші з повітрям і характеризуються досить високою стійкістю до передчасного самозапалювання. У таких двигунах паливна суміш або готується попередньо в карбюраторі, або утворюється при впорскуванні палива в систему паливopодачі або циліндри. Карбюраторні двигуни є найбільш розповсюдженим типом двигунів, які використовують бензин. В останні роки вони витісняються двигунами з безпосереднім впорскуванням бензину, але в ряді країн, зокрема в Україні, ще довго будуть займати провідне місце. ККД карбюраторного двигуна може досягати 33-36%, однак при епізодичних і часткових навантаженнях він істотно менший і складає 15-20%. Це обумовлюється зменшенням термічного ККД при неповних завантаженнях, коли дроселювання подачі палива приводить до зниження тиску в камері згоряння. З урахуванням того, що в міських умовах автомобільні двигуни працюють у змінному режимі, середній ККД їх невеликий.

Цього недоліку позбавлені двигуни з безпосереднім впорскуванням палива, в яких подача палива регулюється електронною системою в залежності від навантаження двигуна. Такими двигунами обладнується переважна більшість нових легкових автомобілів у США і європейських країнах. Однак системи впорскування палива працюють у жорсткому тепловому режимі і висувають підвищені вимоги до якості палива.

У 1954 р. Ф. Ванкель сконструював роторно-поршневий двигун, який має ряд переваг у порівнянні зі звичайними поршневими. Зокрема, двигун Ванкеля менш чутливий до октанового числа палива, має меншу масу й габарити, легше форсується. Недоліки двигунів Ванкеля – підвищений вміст вуглеводнів у відпрацьованих газах і більш висока, в порівнянні з чотиритактним двигуном, питома витрата палива (на 7-10%), що є перешкодою до широкого застосування. Проте, японська фірма MAZDA на початку 1990-х років випускала близько 150 тис. автомобілів на рік, обладнаних роторно-поршневими двигунами; виробництво мотоциклів і автомобілів з цими двигунами освоєно й у деяких інших країнах.

При роботі двигуна на низькооктанових бензинах і в несприятливих умовах спостерігається детонація, тобто вибухове горіння суміші в камері згоряння з утворенням ударних хвиль. Це приводить до підвищеного зносу деталей двигуна та небезпеки його пошкодження, а також до неповного згоряння палива, підвищеної димності і токсичності відпрацьованих газів. Процеси, які відбуваються в камері згоряння протягом кількох мікросекунд, вивчати досить важко, і тому природа детонації до кінця не з'ясована. Відомо, що основною причиною детонації є самозаймання окремих ділянок горючої суміші в камері згоряння, що відбувається раніше того моменту, як до них

дійде фронт полум'я від свічки запалювання. Перед samozайманням компоненти палива попередньо окиснюються, чому сприяє висока температура, яка розвивається при стисканні. Первинні продукти окиснювання вуглеводнів (пероксиди) розкладаються з вибухом, генеруючи ударну хвилю.

Для запобігання детонації бензини повинні мати достатню стійкість до samozаймання, що виражається октановим числом (ОЧ) палива. Вимоги до октанового числа залежать від ступеня стиску і конструкції камери згоряння. Для кожного двигуна, що використовує бензин, існує оптимальне значення ОЧ, пов'язане зі ступенем стискування (ϵ) і діаметром (D) емпіричною залежністю:

$$\text{ОЧ} = 125,4 - 413 \cdot \epsilon + 0,189 \cdot D.$$

Двигуни з запалюванням від стискування (дизельні). Двигун із запалюванням від стискування був запропонований Р.Дізелем у 1897 р. Він виявився менш вимогливим до палива, ніж карбюраторний двигун, і міг працювати практично на всіх видах палива, аж до мазутів. У Росії в 1898 р. на заводі «Російський дизель» був розроблений двигун, що працює на сирій нафті. Протягом ХХ ст. двигун Дізеля одержав величезне поширення. Його термічний ККД вище, ніж у двигунів, що працюють за циклом Отто, і для вихрокамерних двигунів досягає 36%, а для двигунів з безпосереднім впорскуванням – 42%. Якщо ж врахувати, що на різних режимах він практично однаковий, то середній ККД може майже вдвічі перевищувати ККД карбюраторного двигуна. Для всіх типів двигунів при часткових навантаженнях дещо знижується механічний ККД, через витрати потужності на тертя. Це пояснюється високими ступенями стискування, які можуть бути досягнуті на дизельному двигуні. Дизельні двигуни підрозділяють на високо-, середньо- і малообертові, для кожного типу призначене своє пальне. Швидкообертові двигуни встановлюють в основному на автомобілях. Для них призначене паливо, яке називають дизельним. Основні транспортні засоби, які використовують швидкообертові дизелі, – вантажівки, але в деяких країнах заохочується обладнання такими двигунами легкових автомобілів. В Європі, наприклад, за 15 років (1975 – 1990 р.) виробництво легкових автомобілів з дизельними двигунами зросло в 10 разів.

Запалювання палива, впорснутого в камеру згоряння, відбувається не відразу, а після періоду затримки, протягом якого паливо, яке надійшло в камеру згоряння, встигає прогрітися, прореагувати з киснем повітря й утворити первинні продукти окиснення. Чим довший період затримки запалювання, тим більше часу на підготування горючої суміші, і тим активніше вона згоряє. Якщо період затримки запалювання надто великий, то тиск у камері згоряння наростає дуже швидко, зростають ударні навантаження на поршень – спостерігається жорстка робота двигуна.

Оптимальний період затримки запалювання залежить від конструкції камери згоряння і від здатності палива до samozапалювання, що виражається цетановим числом (ЦЧ) палива. Необхідне цетанове число залежить від типу двигуна (його швидкості і ступеня стиску), а також від інших факторів. Оптимальне ЦЧ при різній частоті обертання колінвалу n визначається за формулою:

$$\text{ЦЧ} = 3,5 \cdot n^{1/3}$$

32.2. Авіаційні реактивні і газотурбінні двигуни

На відміну від поршневих двигунів, робочий процес у реактивних двигунах здійснюється безупинно. У камеру згоряння авіаційних реактивних двигунів роздільно подаються паливо з паливних баків і повітря, що забирається з атмосфери. Повітря піддається стиску, проходячи через дифузор (у прямоточних реактивних двигунах) чи турбіну. Відповідно до перетворень, яким піддається горюча суміш, камеру згоряння умовно поділяють на три зони. У першій паливо випаровується й утворює горючу суміш. У другій відбувається згоряння паливно-повітряної суміші. У третій продукти згоряння, температура яких досягає $2\ 300^{\circ}\text{C}$, розбавляються повітрям, після чого їх можна подавати на турбіну, не побоюючись зруйнувати її лопаті. На виході з турбіни гази попадають у форсажну камеру. Сюди при необхідності подається додаткова порція палива, при згорянні якої одержують додаткову потужність.

Згоряння реактивних палив супроводжується утворенням нагару на форсунці, головці і стінках робочої камери. Нагар утворюється тим більше, чим вище температура кипіння, в'язкість і густина палива, а також вміст у ньому ароматичних вуглеводнів. Нагароутворення змінює гідравлічні характеристики форсунок, якість розпилення погіршується, що приводить до підвищеної димності двигуна.

Робочий процес у газотурбінних установках подібний до процесу, що протікає в реактивних двигунах. В тому і в іншому випадку в камеру згоряння роздільно подають паливо і стиснене повітря. У першій зоні відбувається сумішоутворення, потім виникають зони активного горіння і догорання суміші. Продукти згоряння обертають колесо газової турбіни. Істотною відмінністю є те, що в газотурбінних установках немає форсажної камери. У газових турбінах продукти згоряння також розбавляються великою кількістю повітря, у результаті чого температура знижується з $1\ 800\text{--}2\ 000^{\circ}\text{C}$ до $600\text{--}850^{\circ}\text{C}$. Таким чином, загальна кількість повітря, що витрачається, у кілька разів більша за стехіометрично необхідну. Однак кількість первинного повітря, яке подається в камеру згоряння, складає 25-35% від усїєї кількості, так що коефіцієнт його надлишку при горінні дорівнює 1,1-1,5. Через великі втрати тепла ККД найпростіших газотурбінних установок складає 20-26%, комбінованих (обладнаних дизель-генератором з наддувом) – до 40%.

Стаціонарні газотурбінні установки при відповідній підготовці можуть споживати усі види палива, включаючи тверде (пилоподібне) і газоподібне.

Вимоги до палив визначаються стандартами чи технічними умовами, а також нормами. Існує комплекс методів їх кваліфікаційної оцінки. Відповідність вимогам стандартів перевіряється для кожної партії палив, кваліфікаційні випробовування проводяться при зміні технології виготовлення палива при постановці нового виду палива на виробництво на конкретному підприємстві. Сукупність усіх нормативних показників точно характеризує експлуатаційні види палив.

Практично усі вимоги, встановлені до палив, важливі в екологічному відношенні, тому що забезпечують нормальне протікання процесу згоряння, при якому має місце мінімальна емісія шкідливих речовин і витрата палива. Важливе значення мають і показники, що характеризують небезпеку палив для обслуговуючого персоналу. Відхилення від оптимальних значень призводять до збільшення емісії шкідливих речовин

і загальної перевитрати палива. Екологічна значимість основних характеристик палив представлена в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Екологічна значимість основних характеристик палив

Характеристика	Параметри, що визначають екологічні властивості
Займистість: октанове число	Повнота згоряння палива, ККД двигуна, стукіт
цетанове число	Повнота згоряння палива, ККД двигуна, стукіт, димність ВГ, пускові властивості
Фракційний склад: початок кипіння	Пускові властивості, втрати при випарюванні, протиліодові властивості
кінець кипіння	Повнота згоряння палива, утворення відкладень, фізична стабільність (колоїднохімічний стан)
В'язкість	Ефективність сумішоутворення, витрата палива, димність ВГ
Вміст сірки	Викиди SO_x твердих частинок, утворення відкладення
Ароматичні вуглеводні	Викиди ПЦАВ**, твердих частинок, утворення відкладень у камері згоряння
Фактичні смоли	Утворення відкладень у паливній системі
Олефіни	Утворення відкладень у паливній системі
Свинець	Токсичність палив, викид сполук свинцю, утворення відкладень у камері згоряння
Період індукції й інші показники, що характеризують хімічну стабільність	Утворення осаду при зберіганні палива й утворення відкладень на деталях двигуна і паливної апаратури
Йодне число	Вміст негратичних сполук, що знижують хімічну стабільність
Тиск насиченої пари	Втрати при випарі
Температура спалахування	Пожежонебезпека
Діелектричні властивості	Пожежонебезпека
Зольність	Викиди твердих частинок, теплопередача, ККД котлів і турбін
Густина	Ефективність сумішоутворення
Температури затвердіння і помутніння, гранична температура фільтрування	Пускові властивості, подача палива і час прогріву двигуна

* ВГ – відпрацьовані гази

** ПЦАВ – поліциклічні ароматичні вуглеводні

Рідкі нафтові палива поділяють на дистильовані і залишкові. До дистильованих відносять автомобільні й авіаційні бензини, реактивні, дизельні, грубі і газотурбінні палива, а також малов'язке суднове паливо. Залишкові палива містять нафтові залишки, що не переганяються. Вони представлені моторними паливами ДТ і ДМ, високов'язкими судновими паливами та флотським і котельним мазутом. Як правило, кожне паливо випускається у вигляді окремих марок, що відрізняються октановими чи цетановими числами, вмістом сірки, температурою спалахування тощо. В останні роки розробляються т.зв. екологічно поліпшені палива, що загалом характеризуються зниженим вмістом сірки, ароматичних вуглеводнів, меншою випаровуваністю.

У місцях видобутку нафти на автомобільних і стаціонарних установках застосовують газоконденсатні палива, які одержують переробкою газових конденсатів на промислах за допомогою найпростіших установок невеликої продуктивності, часто обмежуючись прямим перегонном. За якістю такі палива поступаються стандартним і мають лише регіональне значення.

32.3. Палива на основі нафтопродуктів

Вимоги до якості палив постійно підвищуються. Насамперед це стосується вмісту сірки (у всіх видах нафтопродуктів), ароматичних вуглеводнів (у бензинах, дизельних паливах), бензолу, олефінів і легких вуглеводнів фракцій C₄ і C₅ (у бензинах).

Норми на автомобільні бензини в США і, зокрема, у штаті Каліфорнія, представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Федеральні й каліфорнійські специфікації на бензини у США

Показник	Федеральні норми		Каліфорнійські норми	
	Існуючі	Перспективні	Середні	Максимальні
Тиск насиченої пари за Райдом, кПа, не більше	59	48	48	48
Олефінів, не більше	9,2	8,0	4,0	6,0
Ароматичних вуглеводнів, не більше	32	28	22	25
Бензолу, не більше, % об'ємн.	1,5	1,0	0,8	1,0
Сірки, не більше, % мас.	0,034	0,01	0,003	0,004

У західноєвропейських країнах вимоги до бензинів наближаються до американських. Нижче наведені норми стандарту ВЛ-228 на неетилований автомобільний бензин у країнах ЄС:

Густина при 15°C, кг/м³ – 730-780

Октанове число, не менше:

моторний метод – 85

дослідницький метод – 95

Вміст, не більше:

свинцю, г/л – 0,013

сірки, % мас. – 0,1

бензолу, % об'ємн. – 0,5

фактичних смол, мг/100 дм³ – 0,5.

У табл. 3.3 наведені дані про норми на дизельне паливо в Каліфорнії (введені в 1993 р.) і екологічно чисті палива у Швеції (введені в 1991 р.). Шведські норми найбільш жорсткі, але водночас у Швеції використовується і дизельне паливо класу 3, близьке за якістю до палива Л-0,2.

Ускладнені вимоги вступають у протиріччя з якістю сировини для виробництва палив. По-перше, змінюються характеристики нафт, що видобуваються. По-друге, з поглибленням процесу переробки нафти в паливному балансі збільшується кількість нестабільних фракцій вторинного походження, що містять багато неграничних вуглеводнів, гетероатомних сполук і металів. Іноді стає важким фракційний склад палив.

Таблиця 3.3 – Вимоги до якості дизельних палив у Каліфорнії (США) і Швеції

Показник	Каліфорнія	Швеція	
		Кл. 1	Кл. 2
Температура початку кипіння, не нижче, °С	170	180	180
Википас 90%, не вище	320	-	-
Википас 95%, не вище	-	285	295
Сірки	0,05	0,001	0,005
АВ*	10	5	20
ПЦАВ**	1,4	0,02	0,1
Мінімальне цетанове число	48	50	47
Густина при 15°C, кг/м ³	830-860	800-820	800-820

*ароматичні вуглеводні; **поліциклічні ароматичні вуглеводні

Історично склалося так, що спочатку видобували малосірчисті нафти, а пізніше почали експлуатувати родовища з великим вмістом сірки. У 2010 р., за прогнозами, доведеться мати справу з нафтами, що містять на 20 – 50% сірки більше, ніж сьогодні. Гарною ілюстрацією щодо цього є історія розробки нафтових родовищ у Росії: у минулому столітті нафти, що видобувалися, містили 0,07-0,4% сірки (Апшерон, Грозний), сьогодні із Західного Сибіру надходить нафта, що містить до 2% сірки, а концентрація сірки в поволзькій нафті ще вища і досягає в окремих випадках 5%.

Що стосується глибини переробки нафти, то вона дозволяє істотно збільшити кількість світлих фракцій у паливному балансі. На початку 1990-х років глибина переробки нафти в технічно розвинутих країнах склала 82-92%, в Росії – 65%, в Україні – 53-54%. При глибині переробки 92% вихід моторних палив складає 78-79% на нафту, а при 65% – на третину менше.

За умови стабілізації і навіть зниження темпів видобутку нафти збільшення виходу світлих фракцій – важливе завдання для України. Воно зумовлюється розвитком процесів деструктивної переробки важких нафтових залишків, насамперед, каталітичного крекінгу.

Октанове число (ОЧ) – умовний показник, що характеризує здатність палива забезпечити бездетонаційну роботу двигунів із запалюванням від іскри. Воно визначається на спеціальних установках шляхом порівняння характеристик горіння випробовуваного палива й еталонних сумішей ізооктану з *n*-гептаном. Випробування проводять у двох режимах: жорсткому (частота обертання колінвалу 900 хв⁻¹, температура всмоктуваної суміші 149°C) і м'якому (600 хв⁻¹, температура всмоктуваного повітря 52°C). Одержують відповідно моторне і дослідницьке октанове числа (ОЧМ і ОЧД). Різниця між ними називається чутливістю і характеризує ступінь придатності бензину до різних умов роботи двигуна. Вважають, що ОЧД краще характеризує бензини при їзді в міських умовах, а ОЧМ – в умовах високих навантажень і швидкостей. Середне арифметичне між ОЧД й ОЧМ називають октановим індексом і прирівнюють до дорожнього октанового числа, що нормується стандартами деяких країн (наприклад, США) і вказується на бензоколонках як характеристика палива, яке продається.

При виробництві бензинів змішуванням фракцій різних процесів важливе значення мають т.зв. октанові числа змішування (ОЧЗ), що відрізняються від дійсних октанових чисел окремих компонентів. Октанові числа змішування залежать від природи

нафтопродукту, його вмісту в суміші й деяких інших факторів. У парафінових вуглеводнів ОЧЗ вище дійсних ОЧ, а в ароматичних залежність більш складна. Різниця може перевищувати 20 пунктів. Октанове число змішання важливо враховувати при додаванні в паливо оксигенатів: спиртів і етерів.

До початку 1970-х років проблема підвищення октанового числа бензину вирішувалася винятково за рахунок застосування етилової рідини, що містить тетраетилсвинець (ТЕС). Впровадження каталітичних нейтралізаторів, чутливих до наявності свинцю, привело до необхідності перегляду технічної політики в різних країнах. Були розроблені програми переходу на неетиловані палива. І хоча терміни виконання цих програм неодноразово відкладалися, застосування тетраетилсвинцю добігає кінця. США, Австрія й Японія виробляють повністю неетиловані бензини, в інших країнах обсяг виробництва постійно збільшується.

Проблема вироблення неетилованого бензину зараз вирішується за рахунок модифікації компонентного складу. У товарні бензини додають алкілати, ізомеризати й сполуки, що містять кисень. При цьому одночасно вирішуються інші проблеми: зниження тиску насиченої пари бензину, зменшення конденсації бензолу і забезпечення повноти згорання палива. Альтернативні свинцю органічні антидетонатори й ті, що містять метал, типу екстраліну одержали не таке широке застосування, як ТЕС. Їх використовують на деяких НПЗ і пропонують власникам автомобілів у якості так званих октан-бустерів, тобто препаратів для корегування октанового числа бензину безпосередньо на місці застосування палива.

Здатність дизельних палив до samozапалювання характеризується **цетановим числом (ЦЧ)**. Цей показник залежить від октанового числа, що виражається емпіричною формулою:

$$\text{ЦЧ} = 60 - \text{ОЧ} / 2.$$

Цетанове число – умовний показник, що дорівнює об'ємній концентрації цетану в еталонній суміші цетану і α -метилнафталіну, займистість якої відповідає займистості випробуваного палива при періоді затримки запалювання, що складає 13 градусів. Оскільки вимірювання цетанового числа – трудомістка і дорога операція, у деяких країнах застосовують розрахунковий показник – **дизельний індекс (ДІ)**, виходячи з анілінової точки (А) у градусах Фаренгейта і густини (d) при 15°C в одиницях (градусах) API:

$$\text{ДІ} = A \cdot d / 100.$$

Формули переходу між одиницями CI і API:

$$C = (F - 32) / 1,8 ;$$

$$\text{Град. API} = 141,5 / d - 131,5 ,$$

де d – густина при 15,6 С (60 F), г/мл.

Між дизельним індексом і цетановим числом існує наступна залежність:

Дизельний індекс 20 30 40 50 60 70

Цетанове число 30 35 40 45 55 60

Часто для палив указують **цетановий індекс** – розрахункове цетанове число, що

визначають за ДСТ-27768, виходячи з густини і 50% точки перегонки палива.

Варто мати на увазі, що всі разрахункові методи не дадуть правильних результатів для палив із присадками, що підвищують цетанове число.

Для оцінки ЦЧ палив із присадками може бути використаний лабораторний метод, заснований на порівнянні температур samozапалювання випробуваного зразка і модельної суміші цетану з α -метилнафталіном. Остання лінійно залежить від вмісту в ній компонентів. Розбіжність з методом визначення цетанового числа на стенді не перевищує 10%.

Паливний баланс на вітчизняних підприємствах у більшості випадків складається таким чином, що товарні палива мають досить високі цетанові числа і введення спеціальних присадок – промоторів запалення – не потрібне. При необхідності використовують присадки на базі алкилнітратів.

Дистилятні палива згоряють у виді пароповітряної суміші. У двигуні ефективне сумішоутворення може бути забезпечене лише паливами необхідного фракційного складу з достатнім рівнем тиску насиченої пари.

Вважають, що пускові властивості бензинів визначаються початком кипіння, вмістом легких фракцій, що в Україні характеризують так званою 10% точкою (температурою, при якій википає 10% палива) і тиском насиченої пари. У США вважають, що пускові властивості бензину краще характеризує кількість палива, що википає до 70 °С.

Як відзначалося вище, основною характеристикою, що визначає пускові властивості дизельних палив, є цетанове число.

Повнота згоряння топкових мазутів визначається їх змішуванням з повітрям. Для цього винайдені різноманітні пальники, способи їх розташування і конструкції топкових камер. На сумішоутворення впливають густина, поверхневий натяг і в'язкість мазутів. Діапазон значень густини невеликий: при 50°C для різних мазутів вона змінюється в межах 950-1 050 кг/м³.

В'язкістю, навпаки, легко можна керувати при виробленні мазуту, залишаючи в ньому невилучені дистилятні фракції, а при застосуванні – нагрівають мазут у процесі паливopідготовки. Поверхневий натяг симбатно пов'язаний з в'язкістю мазуту, але градиці його зміни не особливо великі.

Під **фізичною стабільністю** розуміють втрату маси палива від випаровування (легкі фракції) і зміну колоїднохімічного стану, що виявляється в порушенні гомогенності палива і появі окремих фаз. Спроби розробити присадки, що знижують випаровуваність бензинів шляхом створення захисного шару поверхнево-активних речовин на поверхні палива, поки що не увінчалися успіхом.

Гомогенність бензинів, які не містять води і механічних домішок (вони практично миттєво осідають на дно), особливих турбот не викликає. Проблеми виникають при використанні спиртобензинових домішок, особливо виготовлених на базі метанолу. Їх стабілізують добавками спеціальних поверхнево-активних речовин чи речовин третього компонента. Наприклад, у бензини додають метанол, змішуючи його з третинним спиртом – така суміш називається **оксинолом**.

Колоїдно-хімічний стан варто враховувати вже для середньодистилятних палив, що звичайно містять невеликі кількості смолистих речовин. Крім того, при зберіганні палив і в умовах працюючого двигуна їх хімічно нестабільні компоненти утво-

рюють високомолекулярні продукти. Проблема фізичної стабільності палив тісно пов'язана із проблемою їхньої хімічної стабільності і вирішується за допомогою антиокисних і стабілізуючих присадок. Парафіни, що є в середньодистильатних і залишкових паливах, при зниженні температури утворюють упорядковану надмолекулярну структуру. Це призводить до втрати текучості палива і його затвердіння. Поліпшення низькотемпературних властивостей дизельних палив можливе за рахунок зниження температури кінця кипіння або використання депресорних присадок. Фізична стабільність залишкових палив цілком визначається їх колоїдною природою.

Основний вплив на старіння мазутів мають температура і контакт із киснем.

Проблеми хімічної і фізичної стабільності мазутів тісно пов'язані. Тому найкращими стабілізуючими присадками до залишкових палив є композиції антиоксидантів з дисперсантами.

Пожежонебезпечність палив визначається рядом показників, з яких найбільш часто застосовують **температуру спалахування** – мінімальну температуру, при якій пари нафтопродукту спалахують від відкритого полум'я. Її визначають у закритому (світлі палива) чи відкритому (залишкові палива) тиглі. Значення температур спалахування, визначених для того самого зразка різними методами, можуть дещо відрізнятись. Наприклад, для мазутів ця різниця може досягати 30°C. Тому обов'язково вказують метод визначення температур спалахування. Для авіаційних бензинів температура спалахування має негативне значення (від мінус 34 до мінус 38°C), тому її визначають рідко. Для дизельних палив вона нормується в залежності від умов застосування: літні палива для дизелів загального призначення повинні мати температуру спалахування нижче 40°C, а для суднових і тепловозних дизелів – не нижче 62°C.

Сучасні українські стандарти встановлюють межу температури спалахування 61°C, нижче якої палива відносять до легкозаймистих (ЛЗР), вище – до горючих (ГР) рідин. Це визначає категорію роботи з паливом і заходи передбачені технікою безпеки.

Крім температури спалахування, для палив визначають **температуру займання** (Тз) і **температуру самозаймання** (Тс). Дані з пожежо- і вибухонебезпечності – концентраційні межі займання (КМЗ), температурні межі вибуховості (ТМВ), а також вимоги ДСТУ 12.1010 щодо гранично допустимої вибухонебезпечної концентрації (ГДВК) парів палив у повітрі, представлені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Показники пожежо- й вибухонебезпечності палив

Паливо	Т _c , °C	ТМВ		КМЗ, %	ГДВК, %
		Верхній	Нижній		
Авіаційний бензин	380-480	-4	-37	0,98-5,5	0,46
Автомобільний бензин	255-300	-7	-	0,75-5,2	0,53
Дизельне зимове	240	119	69	0,52-0,6	0,30

Вибухонебезпечність палив може бути усунута додаванням у пароповітряну суміш інертних газів в досить великих концентраціях щодо суміші: від 8% – для тетра-хлориду вуглецю до 43% – для аргону.

Оскільки палива є діелектриками, на їхній поверхні може накопичуватися ста-

тична електрика, розряди якої приводять до утворення іскри. Особливо це істотно при роботі з реактивними паливами: їх заправлення в баки літаків супроводжується інтенсивним тертям. Тому стежать за питомою електричною провідністю реактивних палив. Електризації палив сприяють такі атмосферні умови, при яких провідність повітря невелика: низькі температури і мала вологість повітря. Для гарантування пожежної безпеки при перекачуванні палив з високими швидкостями (заправлення літаків, завантаження танкерів) у палива вводять антистатичні присадки, що забезпечують інтенсивне розсіювання електростатичних зарядів з маси палива.

За токсичністю нафтові палива становлять меншу небезпеку, ніж продукти згоряння. Вуглеводні, що складають їх основну масу, для людини порівняно нешкідливі. Найбільш токсичні ароматичні, ненасичені і, нарешті, насичені вуглеводні. Особливо токсичний бензол, тому його вміст у бензинах нормується. У залишкових паливах присутні значні кількості конденсованих ароматичних сполук, багато з яких канцерогенні.

Гранично допустимі концентрації пари палив встановлені в перерахуванні на вуглець і коливаються від 100 (реактивне паливо) до 300 мг/м³ (бензин і дизельне паливо). Вміст пари палив у повітрі визначається леткістю і температурою навколишнього середовища. Леткість розраховують за формулою:

$$L=16 \cdot P \cdot M / (273+t),$$

де L – леткість, мг/л; P – тиск насиченої пари, мм. рт. ст.; M – молекулярна маса речовини; t – температура навколишнього середовища °С.

На практиці визначають тиск насиченої пари. Цей показник нормується для палив, що легко випаровуються. Його наближене значення може бути обчислене в такий спосіб:

$$L_g = 2,763 - 0,019 \cdot t_{\text{кип}} + 0,024 \cdot t,$$

де P – тиск насиченої пари, мм. рт. ст.; t – температура навколишнього середовища; $t_{\text{кип}}$ – температура кипіння речовини, °С.

Нафта і залишкові паливні фракції містять істотні кількості поліциклічних ароматичних вуглеводнів, частина з яких виявляє канцерогенну активність. Наприклад, вміст бенз- α -пірену в російських нафтах коливається від 250 (Ладушкинська) до 3 500 мкг/кг (грозненська).

Палива можуть містити токсичні гетероатомні сполуки, концентрація яких збільшується з підвищенням температури кипіння палив. Ці сполуки становлять небезпеку, наприклад, при розігріванні мазутів у процесі паливопідготовки. Проблему зниження токсичності палив не можна вирішити за допомогою присадок, однак у деяких випадках присадки корисні. Застосування депресорів і диспергуючих присадок, наприклад, дозволяє знизити температуру нагрівання залишкових палив.

Нерідко присадки, що вводяться в паливо, самі мають підвищену токсичність. Такі, наприклад, як тетраетилсвинець і ароматичні аміни, використовувані для підвищення октанового числа автомобільних бензинів.

Асортимент присадок до палива нараховує більше 20 основних типів, а кількість композицій, використовуваних на практиці, складає сотні. Здебільшого вони призначені для поліпшення процесів горіння палива і тим самим сприяють зниженню токсичності

продуктів згоряння. Принциповий асортимент присадок, які прямо чи опосередковано поліпшують екологічні характеристики палив, представлений нижче (табл. 3.5):

Антиоксиданти, антидетонатори і промотори запалення вводять у палива на нафтопереробних заводах для забезпечення нормованих показників якості продукції. Антидетонатори на основі тетраетилсвинцю і промотори запалення, що містять алкілнітрати, отруйні і окремо не продаються.

Мийні присадки до бензинів і дизельних палив застосовують у різних варіантах. Заводи випускають спеціальні марки палив із присадками, при цьому нормується показник, що гарантує наявність і ефективність присадки в паливі. Мийні присадки в дрібній розфасовці надходять у роздрібний продаж і використовуються на розсуд споживача. У цьому випадку на споживача лягає відповідальність за регулярне і правильне застосування присадок. З технічної точки зору вдалим варіантом є введення присадок у паливо на великих нафтобазах, якщо там є необхідні для цього умови.

Таблиця 3.5 – Присадки до моторного палива

Присадки	Призначення
Антиоксидантні стабілізатори	Підвищують окисну стабільність палив, тим самим запобігаючи смоло- і осадотворенню
Деактиватори металів	Зв'язують у неактивні комплекси мідь, залізо і інші метали – промотори окиснювання вуглеводнів
Мийні присадки	Зменшують утворення відкладень на деталях двигунів і паливної апаратури, у тому числі двигунів з безпосереднім впорскуванням бензину. Додатково надають паливам протильодові й антикорозійні властивості
Антидимні присадки	Зменшують концентрацію диму в газах дизельних двигунів, але мало впливають на викиди інших токсичних компонентів
Антинагарні присадки	Зменшують нагаротворення в камері згоряння, на клапанах і розпилювачах форсунок дизельних двигунів
Антисажові присадки	Знижують температуру згоряння сажі на поверхні сажових фільтрів
Антидетонатори	Запобігають детонаційному горінню бензинів
Промотори запалювання	Поліпшують запалювання дизельних палив
Антистатичні присадки	Запобігають нагромадженню зарядів статичної електрики в паливах
Біоциди	Запобігають псуванню палива мікроорганізмами
Диспергуючі присадки до мазутів	Підвищують фізичну стабільність залишкових палив, поліпшують їх сумішоутворення з повітрям, мають захисні властивості
Каталізатори горіння мазутів	Підвищують ефективність горіння залишкових палив

Присадки не повинні погіршувати фізико-хімічні й експлуатаційні властивості палив. Але при цьому допустимі відхилення від нормативних показників, що непрямим чином характеризують якість нафтопродукту.

33. Очищення нафтопродуктів

Збільшення обсягу виробництва нафтопродуктів, розширення асортименту і необхідність підвищення якості в умовах, коли безупинно зростає частка сірчистих, високосірчистих і високопарафіністих нафт, потребує прискорення розвитку вторин-

них і особливо каталітичних процесів. За допомогою каталізаторів виробляється близько 70% усіх продуктів хімічної, нафтохімічної і нафтопереробної промисловості, 90% нових хімічних процесів оснований на застосуванні каталізаторів.

У нафтопереробці найбільш поширені каталітичні процеси одержання палив, каталітичний крекінг, риформінг, гідроочищення, алкілювання, ізомеризація і гідрокрекінг. Каталітичні процеси гідроочищення і гідрокрекінгу використовуються також для виробництва високоякісних нафтових мастил і парафінів.

Для видалення небажаних домішок нафтопродукти піддаються очищенню, цілі і методи якого залежать від природи нафтопродуктів і напрямків подальшого використання.

1. Дистиляти первинної перегонки деяких нафт містять нафтові кислоти й інші кислі сполуки, видалення яких проводиться лугами.

2. Для очищення газів і рідких фракцій від сірчистих сполук застосовують різні методи. Гази очищають від сірководню і нижчих меркаптанів за допомогою луку, різних поглиначів, солей, адсорбентів. Для очищення рідких фракцій від сірководню і меркаптанів застосовують лужний метод і різні види окисної демеркаптанізації, наприклад, очищення гіпохлоридом кальцію, хлоридом міді. Видалення більш складних сірчистих сполук – тіофенів, сульфідів, дисульфідів, вищих меркаптанів – проводиться гідрогенізаційним очищенням.

3. Середні дистиляти (гасовий і дизельний), а також мастильні фракції, отримані з парафінистих нафт, піддаються очищенню від парафінів (депарафінізації) для зниження температури затвердіння. Депарафінізація проводиться із застосуванням різних селективних розчинників (ацетон, метилетилкетон, дихлоретан, рідкий сірчистий ангідрид, зріджений пропан, бензин і ін.); карбаміду в кристалічній формі, у водяному чи спиртовому розчині; адсорбентів (молекулярних сит).

4. Очищення парафінів для біохімічної промисловості від аренів проводять сірчаною кислотою високої концентрації, олеумом чи сірчанам ангідридом. Деароматизація освітлювальних газів знижує нагароутворення при їх згорянні.

5. Крекінг-бензини очищаються від сірчистих сполук, алкадієнів і неграничних циклічних сполук, що легко полімеризуються з утворенням смол. Для очищення від неграничних сполук застосовують сірчану кислоту, різні каталізatori й адсорбенти.

6. При одержанні високоякісних мастил використовується комплекс методів очищення для видалення асфальто-смолистих речовин, поліциклічних вуглеводнів з підвищеною коксівністю, смолистих речовин, парафінів, сірчистих і неграничних сполук. Для очищення використовують екстракційні, адсорбційні та гідрогенізаційні методи.