

665.5

Э 77

В.Н. Эрих

химия нефти и газа



В. Н. ЭРИХ

ХИМИЯ НЕФТИ и ГАЗА

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования
СССР в качестве учебника для
нефтяных техникумов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
Москва · 1966 · Ленинград

Книга является учебником для учащихся нефтяных и химико-технологических техникумов, специализирующихся по химической технологии нефти и газа.

В книге освещаются вопросы химического состава нефти, ее физических свойств, важнейших эксплуатационных свойств моторных топлив и смазочных масел и разбираются химические основы термokatалитических процессов переработки нефти и очистки ее дистиллатов.

Книга может быть полезна для широкого круга читателей, интересующихся вопросами химии нефти.

2-5-3

Владимир Николаевич Эрнх **ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА**

Темплан 1966 г. № 64

Издательство „Химия“, Ленинградское отделение, Невский пр., 28
с. 284

Редактор *Е. И. Шур*

Техн. редактор *Э. Е. Маркова*

Переплет художника *Л. А. Яценко*

Корректоры *Л. А. Любович, Н. Я. Шубина*

Сдано в набор 24/У 1966 г. Подписано к печати 14/IX 1966 г. М-15840. Формат 60х90^{1/16}. Бумага типогр. № 2. Тираж 13 000 экз. Уч.-изд. л. 19,44. Печ. л. 17,75. Цена 74 коп. Заказ № 215.

Ленинградская типография № 2 имени Евгения Соколовой Главлитграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР, Измайловский проспект, 29.

Предисловие	5
-----------------------	---

Введение

§ 1. Понятие о нефти и ее значение	6
--	---

Глава I

Химический состав нефти

§ 2. Фракционный состав нефти	11
3. Общие сведения об элементарном и химическом составе нефти	13
4. Метановые углеводороды нефти	16
5. Нафеновые углеводороды	27
6. Ароматические углеводороды	37
7. Углеводороды гибридного или смешанного строения	45
8. Кислородные соединения нефти	50
9. Сернистые соединения нефти	52
10. Азотистые соединения нефти	58
11. Смолисто-асфальтеновые вещества нефти	59
12. Зола нефти. Буровые воды. Нефтяные эмульсии	63

Глава II

Некоторые физические свойства нефти и ее дистиллатов

§ 13. Плотность и удельный вес	68
§ 14. Молекулярный вес	71
§ 15. Вязкость	72
§ 16. Оптические и электрические свойства нефти	76
§ 17. Растворяющая способность и растворимость нефти и углеводородов	82

Глава III

Эксплуатационные свойства моторных топлив и смазочных масел

§ 18. Детонация топлива в двигателях с принудительным воспламенением	87
§ 19. Детонационная стойкость углеводородов и топлив	94
§ 20. Воспламенятельные свойства углеводородов и дизельных топлив	97
§ 21. Топливо для реактивных двигателей	103
§ 22. Эксплуатационные свойства нефтяных масел	106

Глава IV

Исследование химического состава нефти

§ 23. Методы разделения компонентов нефти	114
§ 24. Определение химического состава сыпучих нефтепродуктов	123
§ 25. Методы исследования масляных фракций нефти	138

Глава V

Химия термического крекинга и пиролиза

§ 26. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики реакций углеводородов	151
§ 27. Химизм и механизм термических превращений углеводородов различного строения	160
§ 28. Термический крекинг, пиролиз и коксование нефтяного сырья	175
§ 29. Состав продуктов крекинга и пиролиза. Смолообразование в крекинг-дистиллатах	181
§ 30. Пиролиз газообразных углеводородов. Получение α -олефинов	188

Глава VI

Химия термokatалитических процессов переработки нефтяного сырья

§ 31. Применение катализаторов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности	194
§ 32. Каталитический крекинг	199
§ 33. Гидрокрекинг	206
§ 34. Каталитический риформинг	214

Глава VII

Химия процессов синтеза компонентов моторного топлива

§ 35. Полимеризация пропилена и бутиленов с целью получения моторного топлива	220
§ 36. Алкилирование изобутана олефинами	230

Глава VIII

Синтетические смазочные масла

237

Глава IX

Химия очистки нефтепродуктов

§ 37. Задачи и методы очистки нефтепродуктов	243
§ 38. Химические методы очистки	244
§ 39. Адсорбционные и каталитические методы очистки	250

Глава X

Присадки к нефтяным топливам и маслам

§ 40. Общие сведения о присадках	254
§ 41. Химизм синтеза различных присадок	269

Глава XI

Основные направления химической переработки углеводородных газов и нефтяного сырья

273

Литература	282
------------	-----

Предлагаемая книга — учебник для учащихся нефтяных и химико-технологических техникумов, специализирующихся по химической технологии нефти и газа. Это определяет ее содержание и объем. Автор старался по возможности избегать дублирования с последующим курсом «Основы технологии нефтехимического синтеза», учебника П. С. Белова. Этим и объясняется, что в книге практически не уделено места проблемам нефтехимического синтеза за исключением вопросов, касающихся химии процессов синтеза компонентов моторного топлива из газов, и главы, посвященной синтетическим смазочным маслам.

Основная цель учебника — закладка химического фундамента под все здание дисциплин нефтехнологического цикла, изучаемых учащимися техникумов.

Большое внимание в учебнике уделено важнейшим эксплуатационным свойствам моторных топлив и нефтяных масел, являющихся функцией их химического состава. Будущие техники должны понимать, в каком направлении идет борьба за повышение качества нефтепродуктов, с целью значительного увеличения надежности и эффективности эксплуатации всевозможных двигателей, машин и агрегатов.

Глава IV посвящена общему рассмотрению современных методов исследования химического состава нефти и нефтепродуктов.

Материал этой главы не претендует служить практическим руководством к лабораторным работам. Этой цели он может содействовать лишь частично. Главная же задача — послужить теоретической базой и отправной точкой к лабораторным работам.

Автор просит читателей, преподавателей и учащихся техникумов присылать свои замечания, пожелания и отзывы по адресу: Ленинград, С-19, Хрустальная ул., 14, Химико-технологический техникум им. Д. И. Менделеева.

§ 1. Понятие о нефти и ее значение

В земной коре на различной глубине (до 2000 м и более) разведчики недр — геологи — находят жидкий горючий минерал — нефть, которая по внешнему виду представляет собой маслянистую, чаще всего темную жидкость, флуоресцирующую на свету. Цвет зависит от содержания и строения смолистых веществ, встречаются даже почти бесцветные нефти. Вязкость изменяется в широких пределах: в среднем от 5 до 100 сст (10^{-6} м²/сек), а иногда даже выше. Иначе говоря, вязкость нефти в десятки и даже иногда в сотни раз больше, а плотность несколько меньше, чем воды.

Нефть не однородная жидкость, а сложная смесь большого числа углеводородов различного молекулярного веса и химического строения с примесью, иногда очень значительной, сернистых, кислородных, азотистых и смолистых веществ. При перегонке нефть выкипает примерно в пределах 40—500° С. Остаток от перегонки — гудрон — представляет собой малоподвижную массу.

Нефть почти не содержит золы; ее теплотворная способность близка к $4,2 \cdot 10^4$ дж/кг, т. е. значительно выше, чем у твердых горючих ископаемых.

Добывается нефть путем бурения скважин, по которым она поступает на поверхность земли либо самостоятельно под давлением газов, либо выкачивается насосами.

По мнению подавляющего большинства ученых, нефть имеет органическое происхождение, являясь продуктом разложения и сложных химических превращений отмерших растительных и животных остатков, отлагающихся первоначально в виде морского ила. Почти все разведанные нефтяные месторождения приурочены к осадочным породам, образовавшимся в морской соленой

воде. Основным органическим материалом для нефти служат растительные и животные микроорганизмы, развивающиеся в гидросфере (планктон), и так называемые бентальные организмы (бентос), жизнь которых протекает на морском дне. Отмершие остатки подобных организмов скапливаются на дне заливов и лагун. К ним примешиваются остатки животного мира, а также водной и прибрежной растительности. Одновременно в море сносятся различные минеральные вещества и остатки отмершей наземной живой природы. В конечном итоге органический материал, рассеянный в минеральной тонко отмученной массе, собирается на дне водоема и постепенно погружается все глубже и глубже. Верхний слой такого ила называется *пелогеном*, а частично превращенный ил в большей своей толще — *сапропелем*. Итак, по современным воззрениям органическое вещество, захороненное в морском иле, и является материнским веществом нефти. Сапропелевое происхождение имеет не только жидкая нефть. В определенных условиях, когда сапропель уплотняется и перемежается различными минеральными отложениями, главным образом глинистыми и известковыми, образуются сапропелитовые угли и горючие сланцы. Таким образом, нефть, сланцы, сапропелитовые угли, богхеды и другие горючие ископаемые, исходным материалом которых является сапропель, генетически связаны друг с другом и образуют группу *сапропелитовых каустобиолитов* *.

В отличие от них торф, бурые угли, каменные угли, антрацит принадлежат к группе *гумусовых каустобиолитов*, так как исходным материалом для них является *гумус*, т. е. остатки наземной растительности.

Разложение погибших растительных и животных организмов в морских илах под воздействием кислорода и бактерий приводит к образованию, с одной стороны, жидких и газообразных продуктов, растворимых в воде, а, с другой, — осадков, уже достаточно устойчивых к химическому и бактериальному воздействию. Эти осадки постепенно накапливаются в осадочных слоях. По своей химической природе они представляют смесь продуктов превращения белков — гумусовые и лигнино-гумусовые вещества, а также жиров, углеводов, восков и алкалоидов. Дальнейшие весьма сложные и пока плохо изученные химические превращения этого исходного органического материала в нефть происходят уже в отсутствие кислорода в восстановительной среде. Образование нефти — это очень медленный процесс, протекающий в течение многих миллионов лет под воздействием разнообразных факторов внешней среды. К таким факторам относятся главным образом:

1. Каталитическое действие вмещающих пород, в основном глини.

2. Воздействие энергии радиоактивных элементов, бесспорно присутствующих в сапропелевых осадках.

* От греческого *каустос* — горючий, *биос* — жизнь, *литос* — камень.

3. Повышенная температура. Следует, однако, отметить, что, по геологическим данным, органические остатки и нефть в недрах земли никогда не нагревались выше 250°, а иногда и 100°С. Об этом же свидетельствует присутствие почти во всех нефтях азотистых соединений — *порфиринов*, легко разлагающихся при более высокой температуре.

4. Повышенное давление. По мере погружения осадочных пород оно может достигать 50—200 ат.

5. Биохимическая деятельность микроорганизмов.

В самом общем виде химизм процесса образования нефти из органических остатков заключается в потере ими кислорода и азота и накоплении углерода и водорода, что подтверждается усредненными данными элементарного анализа сапропеля и нефти (в вес. %)

	С	Н	О*
Сапропель	55	7	38
Нефть	86	13	1

* Кислород дан в сумме с азотом и серой.

Так как исходный органический материал находится в рассеянном состоянии, то очевидно, что продукты его превращения, нефть и газ, также первоначально рассеяны в породе. Однако, будучи веществами легко подвижными, они выжимаются под давлением вышележащих пород и по другим причинам в соседние пористые породы. Такие пористые породы, играющие роль приемников нефти и газа, широко распространены в толще земной коры и носят название *коллекторов*. Движение нефти по пластам называется *миграцией*. В результате миграции нефть накапливается (аккумулируется) в каком-либо ограниченном пространстве, образуя промышленную нефтяную залежь.

Образование нефти в земной коре началось с момента бурного развития органической жизни на земле, примерно 350—400 млн. лет тому назад. Это доказывается тем, что многие новые месторождения нефти геологи обнаруживают в осадочных отложениях палеозойской (древней) эры каменноугольного и девонского периодов, возраст которых соответственно оценивается примерно в 300—350 млн. лет. Более половины всей нефти в мире добывается из осадков кайнозойской (новой) эры, возраст которой 60 млн. лет. Процесс нефтеобразования продолжается и в современных илистых осадках. Недавно Смитом (США) было показано при помощи изотопного метода, что в прибрежных зонах Мексиканского залива в илистых осадках происходит образование нефтяных углеводородов, возраст которых определяется в 9—14 тыс. лет.

Советский Союз богат нефтью. Нефть у нас добывается и в давно известных нефтеносных районах (Баку, Грозный, Дагестан, Майкоп, Эмба, Среднеазиатские республики, Западная Украина, Сахалин, Ухта) и на сравнительно новых площадях в

восточных районах Европейской части СССР (Волго-Уральская нефтеносная область). Основная масса нефти в СССР теперь добывается именно на востоке: в Башкирской АССР, Татарской АССР, в Пермской, Саратовской, Куйбышевской, Оренбургской и других областях. В последние годы открыты весьма перспективные нефтяные и газовые месторождения в Сибири (в Тюменской, Томской и Иркутской областях), а также в Белорусской ССР (Речица).

Нефть и природный газ имеют исключительно важное значение в развитии всего народного хозяйства. Из нефти вырабатывается горючее для двигателей внутреннего сгорания: бензины, керосины, дизельное топливо, реактивное топливо; топливо для газовых турбин и котельных установок; большой ассортимент смазочных и специальных масел; консистентные смазки; парафин; битумы разных марок для дорожного строительства, гидроизоляции и других целей; синтетические жирные кислоты; сажа для резиновой промышленности; кокс для электродов и множество других промышленных и потребительских товаров. Природный газ весьма удобное и дешевое энергетическое и бытовое топливо.

Природный газ, попутные нефтяные газы, газы нефтепереработки, отдельные фракции нефти, ароматические углеводороды, жидкие и твердые парафины, получаемые из нефти, в настоящее время незаменимое химическое сырье. На базе этого газового и нефтяного сырья осуществляются самые разнообразные процессы нефтехимического синтеза, который развивается на наших глазах в большую самостоятельную отрасль химической промышленности. Продукты этой отрасли промышленности: полимерные материалы и пластические массы, синтетические волокна, синтетический каучук, синтетические моющие средства, спирты, альдегиды, кетоны, белки в качестве кормов и многие другие ценные материалы и товары. Вот почему развитию нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в нашей стране уделяется особое внимание. Темпы роста добычи и переработки нефти в СССР весьма велики, а ближайшие и перспективные планы грандиозны.

Приводим лишь некоторые цифры добычи нефти:

Годы	млн. т
1913	10,3
1940	31
1955	70
1963	206
1965	242

К 1970 г. перспективный план предусматривает возрастание добычи до 350 млн. т, т. е. за 15 лет (с 1955 по 1970 г.) пятикратное увеличение роста.

Наша молодая газовая промышленность как по добыче газа, так и по строительству газопроводов также развивается весьма успешно. Если в 1958 г. было добыто газа 30 млрд. м³, в 1963 г. —

91,6 млрд., то в 1965 г. планировалось 128 млрд., а к 1970 г. газовая добыча должна вырасти примерно до 250 млрд. м³.

Наряду с большим количественным ростом, важной народно-хозяйственной задачей нефтеперерабатывающей промышленности в ближайшие годы должно быть резкое улучшение качества бензинов, дизельных топлив, смазочных масел и других нефтепродуктов, а также полное обеспечение промышленности нефтехимического синтеза необходимым и высококачественным сырьем и полупродуктами.

Основоположниками науки о химии нефти являются наши отечественные ученые: Менделеев, Марковников, Оглоблин, Бутлеров, Харичков, Коновалов, Гурвич, Лебедев, Наметкин, Добрянский и др., а также Шорлеммер, Энглер, Мэбери и некоторые другие зарубежные исследователи, работавшие в области изучения химического состава нефти в период 1860—1900 гг. В настоящее время в нашей стране изучением химического состава нефти, разработкой физико-химических основ переработки нефти и нефтяных углеводородов, исследованиями проблем повышения качества и применения нефтепродуктов и другими смежными вопросами занимается большой отряд научных работников и инженеров в специализированных научно-исследовательских институтах, а также в многочисленных лабораториях нефтеперерабатывающих заводов и высших учебных заведений. Значительный вклад в химию нефти вносят зарубежные ученые, особенно американские, немецкие и голландские химики.

В настоящем учебнике по возможности использованы последние сообщения о работах как отечественных, так и зарубежных исследователей.

§ 2. Фракционный состав нефти

Нефть представляет собой сложную смесь жидких органических веществ, в которой растворены различные твердые углеводороды и смолистые вещества. Кроме того, часто в ней растворены и сопутствующие нефти газообразные углеводороды. Разделение сложных смесей на более простые или в пределе — на индивидуальные компоненты называется *фракционированием*. Методы разделения базируются на различии физических, поверхностных и химических свойств разделяемых компонентов. При исследовании и переработке нефти и газа используются следующие методы разделения: физическая стабилизация (дегазация), перегонка и ректификация, перегонка под вакуумом, азеотропная перегонка, молекулярная перегонка, адсорбция, хроматография, применение молекулярных сит, экстракция, кристаллизация из растворов, обработка как химическими реагентами, так и карбамидом (с целью выделения парафинов нормального строения) и некоторые другие методы. Всеми этими методами возможно получить различные фракции, по составу и свойствам резко отличающиеся от исходного продукта. Часто эти методы комбинируют. Так, например, адсорбция и экстракция при разделении смолистых веществ или экстракция и перегонка в процессе экстрактивной перегонки и т. п. При детальном исследовании химического состава нефти практически используются все перечисленные методы.

Наиболее распространенные методы фракционирования — перегонка и ректификация. Эти методы и положены в основу заводской переработки нефти. В процессе перегонки при постепенно повышающейся температуре компоненты нефти отгоняются в порядке возрастания их температур кипения. Отбирая фракции в заранее заданных температурных интервалах и измеряя их

количество, получают представление о фракционном составе. Следовательно, под фракционным составом нефти или нефтепродукта понимают количественное содержание веществ нефти, выкипающих в определенных температурных границах.

При заводской перегонке, как правило, отбирают следующие потоки или дистиллаты: бензиновый, выкипающий в пределах от начала кипения (н. к.) до $170-200^{\circ}\text{C}$; лигроиновый ($160-200^{\circ}\text{C}$); керосиновый ($200-300^{\circ}\text{C}$); газойлевый ($270-350^{\circ}\text{C}$) и различные промежуточные фракции, например керосинно-газойлевою ($270-300^{\circ}\text{C}$). Из этих дистиллатов в дальнейшем вырабатывают так называемые светлые нефтепродукты: бензины авиационные и автомобильные, бензины и лигроины — растворители, осветительные и тракторные керосины, топливо для реактивной авиации, различные сорта дизельного топлива. Все эти нефтепродукты также контролируются по фракционному составу не только по границам кипения, но и по выходу отдельных узких фракций.

Остаток после отбора фракций до $300-350^{\circ}\text{C}$ называется *мазутом*. Разгонка мазута на масляные фракции осуществляется под вакуумом для предотвращения его термического разложения. Отбор фракций ведется уже не по температурам кипения, а по величине вязкости. Масляные дистиллаты получили следующие технические названия в порядке возрастания вязкости: соляровый, трансформаторный, веретенный, машинный, автоловый, цилиндровый. Остаток после разгонки мазута называется в зависимости от вязкости гудроном или полугудроном.

Из масляных дистиллатов изготавливаются многочисленные сорта дистиллатных смазочных масел и консистентные смазки. Гудрон и полугудрон служат сырьем для получения наиболее вязких остаточных смазочных масел и различных товарных сортов битума.

При лабораторном исследовании новых нефтей для определения фракционного состава проводят атмосферно-вакуумную перегонку на стандартных аппаратах. При этом от начала кипения до 300°C отбирают 10-ти, а затем 50-ти градусные фракции, до фактического конца кипения ($475-550^{\circ}\text{C}$). При детализированных исследованиях химического состава бензинов применяется сверхточная ректификация, которая позволяет отбирать очень узкие фракции.

Нефти различных месторождений сильно отличаются друг от друга по фракционному составу и, следовательно, по потенциальному содержанию бензиновых, керосиновых и масляных дистиллатов. Встречаются, хотя и редко, очень легкие нефти, состоящие в основном из бензино-керосиновых фракций. Во многих промышленных нефтях содержание фракций, выкипающих до 300°C , составляет 30—50%. Найдены и очень тяжелые нефти, практически не содержащие светлых фракций и, наоборот, очень богатые смолистыми веществами, попадающими в гудрон. В качестве примера в табл. 1 приведены данные по некоторым нефтям

Волгоградской области и острова Сахалина, заимствованные из справочника «Нефти восточных районов СССР», 1962 г.

Таблица 1

Потенциальное содержание фракций в некоторых нефтях (в вес. %)

Месторождение нефти	Отгоняется до температуры, °С		
	200	300	к. к. *
Волгоградская область			
1. Коробковское	26,4	48,2	495° 76,5
2. Уметское	74,5	92,8	—
Остров Сахалин			
1. Некрасовское	42	70,4	400° 88,2 490°
2. Охинское	7,2	28,3	73 500°
3. Катанглийское	1,2	17,4	71,1

* к. к. — конец кипения.

§ 3. Общие сведения об элементарном и химическом составе нефти

Главные элементы, из которых состоят все компоненты нефти, — углерод и водород. Содержание углерода и водорода в различных нефтях колеблется в сравнительно узких пределах и составляет в среднем для углерода 83,5—87% и для водорода 11,5—14%. По высокому содержанию водорода нефть занимает исключительное положение среди остальных каустобиолитов. В гумусовых углях содержание водорода в среднем 5%, в твердых сапропелитовых образованиях — 8%. Повышенное соотношение водорода к углероду и объясняет жидкое состояние нефти. Наряду с углеродом и водородом во всех нефтях присутствуют сера, кислород и азот; в сумме содержание S, O, N редко превышает 2—3%. Как видно из табл. 2, имеются нефти, состоящие почти целиком из углерода и водорода (Пенсильвания, США, Бостон, Узбекская ССР). Азота в нефтях мало (0,001—0,3%); содержание кислорода колеблется в пределах 0,1—1,0%; однако в некоторых высокосмолистых нефтях оно может быть 2—3%. Значительно разнятся друг от друга нефти по содержанию серы. В нефтях многих месторождений серы сравнительно немного (0,1—1,0%). Но доля сернистых нефтей с содержанием серы от 1 до 3% в последнее время значительно возросла. В частности, большинство нефтей Волжско-Уральской нефтеносной области, а также нефти Венесуэлы, Техаса (США) и другие относятся к этой группе.

Имеются и сильно осернившиеся нефти с содержанием серы выше 3%. Максимальное содержание серы отмечено у мексиканской нефти (3,66—3,30%) и в нефтях месторождений Узбекской ССР: Хлудуг и Уч-Кизыл (3,2—6,3%).

Таблица 2

Элементарный состав некоторых нефтей (в вес. %)

Месторождение нефти	C	H	O	S	N
Охинское (Сахалин)	87,15	11,85	0,27	0,30	0,43
Сарапак (Индонезия)	86,50	12,44	0,68	0,35	0,13
Кокшетау (Казахская ССР)	86,19	12,51	0,55	0,63	0,12
Грозненское	85,9	13,0	0,8	0,13	0,07
Шамское (Западная Сибирь)	85,80	13,28	0,36	0,46	0,10
Пенсильвания (США)	85,80	14,00	—	0,10	1,10
Бостонское (Узбекская ССР)	85,69	14,14	0,07	0,01	0,09
Сураханское (Азербайджанская ССР)	85,30	14,10	0,54	0,03	0,03
Ромашкинское (Татарская АССР)	85,34	12,65	0,21	1,62	0,18
Коробковское (Волгоградская область)	85,10	13,72	0,02	1,07	0,09
Белозерское (Куйбышевская область)	84,66	13,41	0,02	1,81	0,10
Могутовское (Оренбургская область)	83,85	12,02	0,85	3,00	0,28
Первомайское (Татарская АССР)	83,73	13,33	0,50	2,2	0,24
Радаевское (Куйбышевская область)	82,78	11,72	2,14	3,05	0,31

В очень малых количествах в нефтях присутствуют и другие элементы, главным образом металлы. Среди них можно отметить ванадий, никель, железо, магний, хром, титан, кобальт, калий, кальций, натрий, а также фосфор и кремний. Содержание этих элементов выражается незначительными долями процента. Недавно в различных нефтепродуктах был найден германий в количестве 0,15—0,19 г/т.

В соответствии с элементарным составом основная масса компонентов нефти — это углеводороды. В низкомолекулярной части нефти, к которой мы условно можем отнести вещества с мол. в. не >250—300 и выкипающие до 300—350°С, присутствуют наиболее простые по строению углеводороды. Они принадлежат к следующим гомологическим рядам:

- C_nH_{2n+2} — метановые или парафиновые углеводороды (алканы);
- C_nH_{2n} — моноциклические полиметиленовые углеводороды, циклопарафины, нафены, цикланы (алкилциклопентаны и алкилциклогексаны);
- C_nH_{2n-2} — бициклические полиметиленовые, дициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);
- C_nH_{2n-4} — трициклические полиметиленовые, трициклопарафины (пятичленные, шестичленные и смешанные);
- C_nH_{2n-6} — моноциклические ароматические, бензольные углеводороды, арены;
- C_nH_{2n-8} — бициклические смешанные нафено-ароматические углеводороды;
- C_nH_{2n-12} — бициклические ароматические углеводороды.

В бензиновой фракции практически присутствуют только три класса углеводородов: алканы, цикланы и ароматические ряда бензола. В керосиновой и газойлевой фракциях значительную долю составляют уже би- и трициклические углеводороды.

Непредельных углеводородов с ненасыщенными связями в цепи, как правило, в сырых нефтях нет. Имеются только отдельные нефти с незначительным содержанием непредельных углеводородов. Помимо углеводородов, в низкомолекулярной части нефти присутствуют также гетероатомные органические соединения: кислородные (в основном нафтеновые кислоты, фенолы и др.), сернистые (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны и др.), а иногда и азотистые (типа пиридиновых оснований и аминов).

Количество всех этих веществ, выкипающих в пределах до 300—350°С, как правило, невелико и зависит от общего содержания кислорода, серы и азота в нефти. Здесь надо иметь в виду, что основная масса кислорода, серы и азота концентрируется в высокомолекулярной части нефти. Однако при заводской перегонке, например сернистой нефти, вследствие термического разложения сложных гетероатомных соединений, в товарных светлых нефтепродуктах может накопиться значительное количество низкомолекулярных сернистых соединений (10% и более). Надо учитывать, что в сернистых, кислородных и азотистых соединениях сера, кислород и азот связаны с различными углеводородными радикалами, и на одну весовую часть этих элементов приходится 10—20 частей углерода и водорода. Так, например, если средний молекулярный вес фракции 320, содержание серы 1%, а в молекуле сернистого соединения только один атом серы, то в такой фракции содержание сернистых соединений равно 10%.

Гораздо сложнее и мало изучен химический состав высокомолекулярной части нефти, к которой мы условно отнесем вещества, выкипающие выше 350°С. Практически речь идет о мазуте, масляных фракциях и гудроне. В среднем молекулярный вес компонентов этой части нефти колеблется от 300 до 1000. Максимальное число углеродных атомов в органических соединениях нефти вероятно не превышает 140—150, что соответствует молекулярному весу порядка 2000—2500. Эта часть нефти представляет собой смесь громадного количества веществ исключительно разнообразного состава и строения. Можно только приблизительно перечислить типы соединений, входящих в эту смесь:

1. Высокомолекулярные парафиновые углеводороды.
2. Моно-, би- и трициклические циклопарафиновые углеводороды с длинными или несколькими короткими боковыми парафиновыми цепями.
3. Моно-, би- и трициклические ароматические углеводороды с длинными или несколькими короткими боковыми цепями.
4. Гибридные полициклические нафтенно-ароматические углеводороды с числом циклов от 2 до 7 с длинными и короткими парафиновыми цепями. По-видимому, именно этот тип

углеводородов составляет главную массу веществ нефти, имеющих границы выкипания и молекулярные веса, соответствующие масляным фракциям.

Б. Разнообразные гетероорганические соединения полициклического гибридного характера. Молекулы этих веществ состоят из чисто углеродных колец, колец, содержащих серу, а иногда кислород или азот, а также длинных или коротких парафиновых цепей.

6. Полициклические соединения гибридного характера, имеющие мостиковые связи в виде атомов кислорода или серы.

7. Высококонденсированные гибридные полициклические соединения, содержащие углерод, водород, кислород, а также серу и азот и различные металлы (ванадий, никель, железо и др.).

Вещества двух последних типов и им подобные образуют группу так называемых смолисто-асфальтовых веществ. Смолы и асфальтены характеризуются полициклическим строением и обязательным содержанием кислорода. В них также концентрируется основная масса азота и металлов. Содержание смол в некоторых нефтях доходит до 30—40%. Характер соединения колец в полициклических и гибридных углеводородах может быть самым разнообразным. В соответствии с этим образуются как конденсированные, так и неконденсированные системы и вещества с мостиковыми связями типа коротких парафиновых цепей. Если учесть еще исключительно большое разнообразие в изомерии указанных соединений, то станет очевидным, что нефть это исключительно сложный по составу природный минерал органического происхождения.

Строение и свойства веществ, составляющих нефть, разбираются в дальнейшем более подробно.

§ 4. Метановые углеводороды нефти

Углеводороды ряда C_nH_{2n+2} присутствуют во всех нефтях и являются одной из основных составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях, в масляных их содержание резко падает. Для некоторых нефтей характерно почти полное отсутствие парафинов в высокикипащих фракциях.

Газообразные парафиновые углеводороды. Углеводороды $C_1—C_4$: метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2-диметилпропан при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных и нефтяных газов. Газовые месторождения бывают трех типов: чисто газовые, газоконденсатные и нефтяные. Газы месторождений первого типа называются природными и состоят в основном из метана. В качестве примесей к метану в них присутствуют этан, пропан, бутан, пары пентана и высших, а также неуглеводородные компоненты: угле-

кислый газ, азот и иногда сероводород. К наиболее крупным месторождениям природного газа в Советском Союзе относятся газовые залежи Ставропольского края, Саратовской области (Еланско-Курдюнское, Песчано-Уметское), Волгоградской области (Линевское, Саушинское и др.), Украинской ССР (на западе — Дашаво-Угерское, Бильче-Волицкое и на востоке — Шебелинское), Узбекской ССР (Газли) и недавно открытые в Сибири Березовское и Усть-Вилуйское месторождения. Все они характеризуются очень высоким содержанием метана (93—98,8%) и отсутствием сероводорода, за исключением усть-вилуйского газа, где его содержание достигает 2,5%. Имеются промышленные запасы природного газа также в Краснодарском крае, в Куйбышевской, Астраханской и Оренбургской областях, в Коми АССР и в других местах. Содержание метана в них колеблется от 72 до 93%.

Для некоторых природных газов характерно высокое содержание азота; например, в султангуловском газе Куйбышевской области его 20%. В таких газах азоту часто сопутствуют редкие газы — гелий, аргон и др. Содержание гомологов метана в природном газе невелико: этана от 0,1 до 8,0% (редко); пропана от 0,1 до 3%, бутана и высших, как правило, — доли процента. Примеси углекислого газа не превышают 2,5%. В виду резкого преобладания метана и небольшого количества углеводородов C_4 — C_5 большинство природных газов относят к так называемым «сухим» газам.

Газы газоконденсатных месторождений отличаются от обычных газовых тем, что метану в них сопутствуют большие количества (2—5% и более) гомологов C_5 и выше. Эти углеводороды при снижении давления на выходе газа конденсируются и выпадают в конденсат. Образование таких месторождений связывается с обратной растворимостью нефти в газах под высоким давлением в глубинных пластах. Плотность этана и пропана при сверхкритических температурах под давлением порядка 750 ат и выше действительно превышает плотность нефти, и поэтому жидкие углеводороды нефти будут растворяться в сжатом газе. Состав газов газоконденсатных месторождений после отделения конденсата близок к составу типичных «сухих» газов. Месторождения этого типа имеются в Азербайджане, в Саратовской области и других местах.

Газы нефтяных месторождений называются попутными нефтяными газами. Эти газы растворены в нефти и выделяются из нее при выходе на поверхность. Состав нефтяных попутных газов резко отличается от «сухих» значительным содержанием этана, пропана, бутанов и высших углеводородов. Поэтому они получили название «жирных» или «богатых» газов. В табл. 3 приведены составы попутных нефтяных газов различных месторождений. Как видно из таблицы, попутные нефтяные газы являются природной кладовой газового сырья, необходимого для нефтехимического синтеза. Из этих газов получают самый легкий «газовый» бензин,

Таблица 3

Состав попутных нефтяных газов

Месторождение	Состав газа, объемн. %							
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и выше	CO ₂	H ₂ S	N ₂
Западный Кум-даг (Туркменская ССР)	86,8	4,5	3,0	2,0	3,2	0,4	0	0,1
Анастасиевско-Троицкое (Краснодарский край)	85,1	5,0	1,0	1,0	2,8	5,0	—	0,1
Ново-Дмитровское (Краснодарский край)	69,2	10,0	10,0	5,0	5,0	0,7	0	0,1
Соколово-Горское (Саратовская область)	53,0	9,0	11,2	10,0	5,8	1,0	0	10
Шпаковское (Башкирская АССР)	41,2	15	15,8	6,9	4,0	0,1	0	17
Ромашкинское (Татарская АССР)	40,0	19,5	18,0	7,5	4,9	0,1	0	10
Бавлинское (Татарская АССР)	38,5	21,0	20,0	8,0	3,5	—	0	9
Туймазинское (Башкирская АССР)	32,0	14,0	12,0	7,5	5,5	0,7	0,8	27,5
Яблонный овраг (Оренбургская область)	29,6	16,0	16,5	8,8	3,5	0,6	0	27

который является необходимой добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат исходным сырьем для нефтехимической промышленности.

Жидкие парафиновые углеводороды. Углеводороды C₅—C₁₅ жидкие вещества. По своим температурам кипения пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан и все их многочисленные изомеры должны попадать при разгонке нефти в бензиновый дистиллат. Известно, что температуры кипения разветвленных углеводородов ниже температур кипения соответствующих им изомеров с прямой цепью. При этом чем более компактно строение молекулы, тем температура кипения ниже. Число теоретически возможных изомеров углеводородов C₅—C₁₀ равняется 145.

Формула	Число изомеров	Формула	Число изомеров
C ₅ H ₁₂	3	C ₈ H ₁₈	18
C ₆ H ₁₄	5	C ₉ H ₂₀	35
C ₇ H ₁₆	9	C ₁₀ H ₂₂	75

Еще в прошлом веке, применяя простую перегонку и чисто химические методы, первые исследователи пенсильванской нефти (США), Пелуз, Кагур, а затем Шорлеммер (1862—63 гг.) показали вероятное присутствие в этой нефти углеводородов нормального строения C₅, C₆, C₇, C₈ и выше. Более поздние работы Мери, Юнга и других исследователей (1895—1905 гг.) подтвердили

присутствие нормальных углеводородов до C_{18} и даже до C_{28} . Одновременно указывается на наличие изопентана, изогексана, изогептана и изодекана.

В бакинской нефти Менделеев (1883 г.) первым открыл наличие пентана, а затем и гексана. В 1883—1903 гг. Марковников выделяет из бакинской нефти 2-метилбутан, гексан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2,2-диметилпентан. В 1905 г. Хонин находит в этой же нефти 2,4-диметилпентан. С 1928 г. в Американском нефтяном институте началось планомерное изучение состава пенсильванской нефти (Оклахома, Понка-Сити). Работа продолжалась 25 лет и включала разработку методов четкой ректификации, азеотропной перегонки, адсорбции, экстракции и других способов разделения смесей углеводородов. Параллельно синтезировались индивидуальные углеводороды и определялись их физические константы. Путем применения разнообразных методов разделения и очистки узких фракций и сопоставления их физических свойств со свойствами для синтетических углеводородов удалось выделить из бензиновой, керосиновой и газойлевой фракций 130 углеводородов, из них 46 ряда C_nH_{2n+2} . Эта коллективная работа выполнялась под руководством американских ученых Вошборна, Россини, Мэира, Стрейфа.

Работы последних 20 лет по детализированному исследованию химического состава бензиновых фракций в нашей стране базируются в основном на спектрографических методах. Под руководством академиков Ландсберга и Казанского ученые Института органической химии им. Н. Д. Зелинского, Физического института им. П. Н. Лебедева и комиссии по спектроскопии АН СССР разработали комбинированный метод исследования индивидуального углеводородного состава бензинов прямойгонки. Разделение на узкие фракции достигается при помощи четкой ректификации и адсорбции. Установление индивидуального состава проводится на основании физических констант и, главное, спектров комбинационного рассеяния света. Широкое применение нашли и другие физические и спектральные методы анализа (методика ГрозНИИ и др.). Используя эти новые прогрессивные методы исследования, советские ученые значительно расширили наши познания о химическом составе нефтей.

В настоящее время в нефтях найдены все возможные изомеры пентана, гексана и гептана. Из 18 октанов обнаружено 17. В табл. 4 и 5 показано содержание этих углеводородов в десяти советских и одной американской нефтях. Из таблиц следует, что большая часть нефтяных углеводородов C_5 — C_8 ряда C_nH_{2n+2} имеет нормальное или слаборазветвленное строение. Интересным исключением из этого правила являются анастасиевская нефть Краснодарского края и нефть морского месторождения Нефтяные камни. В этих нефтях найдены сильно разветвленные углеводороды, а в анастасиевской — гексан, гептан и октан практически отсутствуют.

Таблица 4

Содержание индивидуальных парафиновых углеводородов C₅-C₇ в бензинах различных нефтей (вес. %)

Углеводороды	Температура кипения, °С	Месторождение нефти										
		Тиманинское (Вашкинская АССР)	Ново-Елаховское (Татарская АССР)	Заванкульское (Чечено-Ингушская)	Озек-Суатское (Дрозненская область)	Сураханское (Баку)	Кочетмыское (Эмба)	Карахухурское (Баку)	Нефтяные камни (Каспийское море)	Анастасиенское (Краснодарский край)	Марковское (Сибирь)	Окахома, Понка-Сити (США)
Пентан	36,1	6,32	5,57	1,9	7,07	0,55	1,77	1,18	1,21	0,08	1,6	+
2-Метилбутан	27,9	3,57	4,73	0,7	3,58	0,8	3,55	0,13	1,82	0,36	1,13	1,8
Гексан	68,7	8,43	6,0	7,7	5,73	0,62	0,7	3,17	1,25	0,09	1,8	0,37
2-Метилпентан	60,3	3,06	—	3,7	—	1,67	1,77	1,0	3,57	2,70	0,005	0,35
3-Метилпентан	63,3	2,40	3,56	0,4	3,22	0,6	1,27	0,83	—	1,85	0,61	0,04
2, 2-Диметилбутан	49,7	0,17	—	—	—	0,44	0,96	0,11	0,84	—	0,03	0,08
2, 3-Диметилбутан	58,0	—	4,4	1,1	0,31	1,07	0,55	0,06	0,83	1,07	0,96	2,3
Гептан	98,4	9,74	5,62	7,0	6,42	3,16	—	4,26	2,65	—	1,4	0,73
2-Метилгексан	90,1	2,47	1,71	2,0	3,11	1,91	—	1,47	0,82	—	0,3	0,51
3-Метилгексан	91,9	3,43	3,73	2,1	—	—	—	1,17	1,24	—	0,3	0,06
3-Этилпентан	93,5	—	0,21	0,1	0,56	—	—	0,24	1,20	0,50	0,3	0,02
2, 2-Диметилпентан	79,2	—	—	0,3	0,37	0,28	0,66	0,2	0,88	—	0,07	0,15
2, 3-Диметилпентан	89,8	—	—	0,3	1,01	—	1,99	—	0,16	1,14	—	0,08
2, 4-Диметилпентан	80,5	—	0,22	1,0	—	1,13	0,33	0,49	0,30	0,16	0,53	—
3, 3-Диметилпентан	—	—	—	—	—	0,68	0,6	0,2	0,38	0,26	—	—
2, 2, 3-Триметилбутан	—	—	—	—	—	0,28	—	—	0,38	0,13	—	—

Примечание. Выход углеводородов показан в вес. %, считая на бензин, выпадающий до 150° С. Выход углеводородов по месторождениям Понка-Сити и Марковскому сосчитан на исходную нефть.

Таблица 5

Содержание индивидуальных парафиновых углеводородов C₈ в бензинах различных нефтей (вес. %) *

Углеводороды	Температура кипения, °С	Месторождение нефти										
		Туймазинское АССР)	Ново-Елаховское (Татарская АССР)	Заманкульское (Чечено-Ингушский)	Озек-Суатское (Грозненская область)	Сураханское (Баку)	Кочетавское (Эмба)	Кара-Чухурское (Баку)	Нефтяные камни (Каспийское море)	Анастасьевское (Краснодарский край)	Марковское (Сибирь)	Окахома, Понка-Сити (США)
Октан	125,6	7,12	6,0	7,7	9,28	—	0,43	5,24	1,44	—	0,46	1,9
2-Метилпентан	117,65	4,69	3,47	1,9	3,52	—	—	2,10	—	—	0,15	0,9
3-Метилпентан	118,9	1,71	1,42	1,7	—	—	1,07	3,37	5,55	—	—	0,3
4-Метилпентан	117,71	0,80	1,27	—	—	+	0,54	0,64	—	—	0,14	0,2
3-Этилпентан	118,5	—	—	—	—	—	—	0,63	—	2,35	—	0,69
2-Диметилпентан	106,8	—	—	—	—	—	0,15	0,36	—	0,88	0,05	0,01
2,3-Диметилпентан	115,6	—	—	—	—	—	—	0,4	0,56	1,67	0,84	0,07
2,4-Диметилпентан	109,4	—	0,86	0,9	1,23	+	0,59	—	1,51	2,08	—	0,06
2,5-Диметилпентан	109,1	—	—	—	0,67	—	—	0,74	1,88	—	1,01	0,03
3,3-Диметилпентан	112,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13
3,3,4-Диметилпентан	117,72	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,004
2,2,3-Триметилпентан	109,8	—	—	—	—	—	—	—	0,49	0,35	—	—
2,2,4-Триметилпентан	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,13	—	—
2,3,3-Триметилпентан	114,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,006
2,3,4-Триметилпентан	113,5	—	—	—	—	—	—	—	0,70	—	—	0,005
2,3,4-Триметилпентан	115,7	—	—	—	—	—	—	—	1,12	—	—	0,06
2-Метил-3-этилпентан	115,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3-Метил-3-этилпентан	118,3	—	—	—	—	—	—	—	0,49	—	—	0,02

* См. примечание к табл. 4.

По результатам исследования индивидуального углеводородного состава бензинов 77 нефтей (38 советских и 39 зарубежных) Иоффе и Баталин сделали интересные подсчеты о среднем относительном количестве алканов C_6-C_8 во фракциях 60—95° и 95—122° (табл. 6). В этой таблице приведены средние данные об относительном содержании индивидуальных углеводородов в процентах от суммы всех алканов, найденных в данной фракции. Как видно из таблицы, на большом статистическом материале подтверждается уже ранее отмеченный факт преобладающего присутствия в нефтях углеводородов нормального и слаборазветвленного строения. Интересно, что усредненные данные по многим углеводородам для советских и зарубежных нефтей очень близки.

Таблица 6

Усредненные данные об относительном содержании алканов во фракциях 60—95 и 95—122° С различных нефтей

Углеводороды	Содержание в % от суммы алканов в данной фракции		
	среднее для нефтей СССР	среднее для зарубежных нефтей	среднее для всех нефтей
<i>Фракция 60—95° С</i>			
Гексан	23,0	35,9	29,5
2-Метилпентан	14,9	14,0	14,4
3-Метилпентан	12,0	12,0	12,0
2, 2-Диметилпентан	3,3	1,5	2,4
2, 4-Диметилпентан	4,0	3,5	3,8
3, 3-Диметилпентан	1,7	—	0,8
2, 3-Диметилпентан	8,8	2,6	5,7
2-Метилгексан	14,0	20,0	17,0
3-Метилгексан	14,9	10,5	12,7
3-Этилпентан	3,4	—	1,7
<i>Фракция 95—122° С</i>			
Гептан	52,6	49,2	—
2, 2-Диметилгексан	1,1	5,7	—
2, 4-Диметилгексан	4,7	5,1	—
2, 3-Диметилгексан	4,0	11,8	—
2-Метилгептан	23,8	—	—
3-Метилгептан	8,1	—	—
4-Метилгептан	5,7	28,2	—

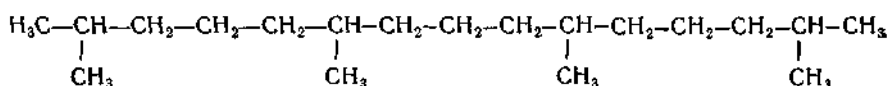
Что касается нонанов, то 8 изомеров были обнаружены в пенсильванской нефти: нонан, 2, 3- и 4-метилоктаны, 2, 3- и 2, 6-диметилгептаны и 2, 2, 5- и 2, 3, 5-триметилгексаны. В дальнейшем в советских нефтях были найдены многие другие изомеры C_9 . Так, в бензине из нефти месторождения Нефтяные камни Гутыря и другие исследователи установили присутствие следующих изоно-

нанов: 2, 3- и 4-метилоктанов; 3- и 4-этилгептанов; 2, 3-, 2, 5-, 2, 6-, 3, 3-, 3, 4-, 3, 5-, 4, 4-диметилгептанов; 2-метил-3-этилгексана; 3-метил-3-этилгексана; 3-метил-4-этилгексана; 2, 2, 4-, 2, 2, 3-, 3, 3, 4-триметилгексанов; 2, 4-диметил-3-этилпентана и 3, 3-диэтилпентана.

В значительных количествах Левченко и др. найдены в анастасиевской нефти такие углеводороды, как: 2, 6-диметилгептан (2,04% на бензин); 4-этилгептан (3,26%); 2, 3, 5-триметилгексан (2,20%); 3-метил-3-этилгексан (3,56%); 2, 4-диметил-3-этилпентан (1,13%); 2, 2-диметил-3-этилпентан (1,0%). Таким образом, из 35 нонанов 24 обнаружены в нефтях.

Из углеводородов C_{10} найдены декан, 2, 3- и 4-метилнонаны, а также спектроскопически обнаружены 5 триметильных и 2 тетраметильных изомера. Итак, почти о половине всех возможных изомеров углеводородов C_5 — C_{10} в настоящее время уже известно, что они находятся в сырой нефти.

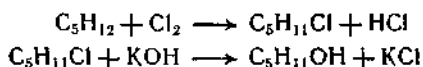
Углеводороды C_{11} — C_{16} : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан (цетан) при разгонке попадают в керосиновую фракцию. Все они обнаружены во многих нефтях. В нефти «Нефтяные камни» зафиксированы также два разветвленных ундекана: 2, 2, 3, 5-тетраметилгептан и 2, 2-диметил-4-этилгептан. Недавно в восточной тексасской нефти (США) во фракции 226—337°С было обнаружено семь разветвленных углеводородов C_{14} — C_{21} . Оказалось, что они имеют строение так называемого изопреноидного типа, т. е. метильные радикалы расположены в положении 2, 6, 10 и 14. В количестве 0,5% от нефти был выделен 2, 6, 10, 14-тетраметилпентадекан (пристан):



Содержание парафиновых углеводородов в нефтях очень разнообразно. Считая на светлые фракции, оно может колебаться от 10 до 70%. Наиболее богаты жидкими парафиновыми углеводородами среди советских нефтей озек-суатская, грозненская парафинистая, некоторые эмбенские и ферганские нефти, майкопская, ишимбаевская, туймазинская, бугурусланская, ромашкинская, марковская и некоторые другие, главным образом, нефти восточных районов. В некоторых нефтях, как исключение, парафиновых углеводородов очень мало или совсем нет; например, в месторождениях Сагирском (Эмба), Охинском (Сахалин) и др.

В химическом отношении метановые углеводороды характеризуются относительно высокой устойчивостью к воздействию большинства сильно действующих реагентов при обычной температуре. Они не окисляются, не реагируют с серной и азотной кислотами. Известна их способность вступать в реакцию с хлором и другими галогенами. Эта реакция используется при синтезе присадок из высокомолекулярных парафинов и при получении амиловых спиртов из пентанов. В первом случае при помощи хлорпарафинов

наращивается длинная боковая цепь у нафталина, фенола и подобных органических веществ методом алкилирования. Во втором случае хлорпентаны обработкой щелочью переводятся в смесь амиловых спиртов



В специальных условиях (400° С, избыток метана) из метана получают хлористый метил, хлористый метилен, хлороформ и четыреххлористый углерод. Из этана при 300—500° С получают хлористый этил. При повышенных температурах и в присутствии различных катализаторов парафиновые углеводороды могут вступать в реакции нитрования (реакция Коновалова), алкилирования с непредельными углеводородами, окисления. Все эти реакции имеют промышленное значение. При повышенных температурах алканы термически разлагаются. Эти важные реакции рассматриваются в гл. V.

Твердые парафиновые углеводороды. Гексадекан $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ плавится при 18,1° С. По мере увеличения молекулярного веса углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ нормального строения их температуры кипения и плавления плавно увеличиваются (табл. 7). Разветвление молекул, особенно при перемещении боковой цепи к центру, а также при увеличении числа заместителей и удлинении боковой цепи значительно снижает температуру плавления изомеров по

Таблица 7

Физические свойства твердых парафиновых углеводородов

Углеводороды	Формула	Температура, °С		Углеводороды	Формула	Температура, °С	
		кипения	плавления			кипения	плавления
Гексадекан (цетан)	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	287	18,1	Триаконтан	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	446,4	65,8
Гептадекан	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	303	21,7	Гентриаконтан	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	455,0	67,9
Октадекан	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	317,5	28,1	Дотриаконтан	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	463,0	69,7
Нонадекан	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}$	331,7	32,0	Тритриаконтан	$\text{C}_{33}\text{H}_{68}$	471,0	71,4
Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	345,3	36,7	Тетратриаконтан	$\text{C}_{34}\text{H}_{70}$	478,0	73,1
Генэйкозан	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	355,1	40,5	Пентатриаконтан	$\text{C}_{35}\text{H}_{72}$	486,0	74,7
Докозан	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	367,0	44,4	Гексатриаконтан	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	493,0	76,2
Трикозан	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	378,3	47,6	Гептатриаконтан	$\text{C}_{37}\text{H}_{76}$	500,0	77,7
Тетракозан	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	389,2	50,9	Октатриаконтан	$\text{C}_{38}\text{H}_{78}$	513,0	79,0
Пентакозан	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	399,7	53,7	Нонатриаконтан	$\text{C}_{39}\text{H}_{80}$	520,0	80,3
Гексакозан	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	409,7	56,4	Тетракоктан	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	—	81,5
Гептакозан	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$	419,4	59,0	Пентакоктан	$\text{C}_{50}\text{H}_{102}$	—	93,0
Октакозан	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	428,7	61,4	Гексакоктан	$\text{C}_{60}\text{H}_{122}$	—	98,5
Нонакозан	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	437,7	63,7	Гептакоктан	$\text{C}_{70}\text{H}_{142}$	—	105,0

сравнению с углеводородом нормального строения. Это видно из следующих примеров:

C_nH_{2n}	$T_{пл}, ^\circ C$	$C_{26}H_{54}$	$T_{пл}, ^\circ C$
Ойксыз	36,7	Гексакозан	56,4
1-Метилнонадекан	18,3	13-Метилпентакозан	29,0
9, 10-Диметилдодекан	5,5	11-Амилгенэйкозан	9,1
$C_{33}H_{68}$	$T_{пл}, ^\circ C$		
Тритетракоктан	85		
22-Метилдодекакозан	66,5		

Твердые парафины присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах (от десятых долей до 5%). В типично парафинистых нефтях их содержание повышается до 7—12%. Таковы, например, нефти: грозненская парафинистая, горагорская (Грозный), бориславская (Западная Украина). Исключительной по высокому содержанию парафина является сравнительно недавно открытая нефть месторождения Озек-Суат в Грозненской области. В автоловом дистиллате этой нефти 50% парафина, а в самой нефти — от 18 до 26,6%.

Парафины в нефтях находятся в растворенном, либо во взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав от C_{17} до C_{35} . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды C_{36} — C_{53} . Все углеводороды нормального строения до C_{36} найдены в различных нефтях. Так, Карпентер с помощью вакуумной перегонки и перекристаллизации выделил из бирманской нефти углеводороды C_{21} — C_{34} . Яценко и Черножуков, комбинируя селективное комплексобразование с мочевиной с хроматографией на угле, выделили и идентифицировали в битковской и долинской нефтях Украинской ССР все углеводороды от C_{16} до C_{35} . Исследования твердых углеводородов, выделенных из масляных фракций различных нефтей, показали, что в них преобладают углеводороды ряда C_nH_{2n+2} нормального и малоразветвленного строения. Акад. Наметкин и Нифонтова (1936 г.), нитруя по методу Коновалова грозненский парафин, получили до 65% вторичных нитропроизводных, что и указывает на нормальное строение основной массы исследованных углеводородов. В дальнейшем (1957 г.) Вознесенская и Жердева тщательно изучили 11 фракций твердых парафинов из туймазинской нефти с т. пл. до 70°С. Эти фракции характеризовались по микрокристаллической структуре, физическим константам и по результатам нитрования. Авторы показали, что исследованные твердые углеводороды относятся к ряду C_nH_{2n+2} (от C_{23} до C_{36}) и имеют в основном нормальное строение. Вместе с тем, сейчас уже не подлежит сомнению, что наряду с углеводородами C_nH_{2n+2} в нефтях имеются твердые, способные к кристаллизации, органические вещества с циклической структурой. Однако эти углеводороды главным образом входят в состав не парафинов, а *церезинов*. Церезином называется смесь более высо-

комолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяются либо из остаточных нефтепродуктов, либо из горючего минерала озокерита. Озокерит (земляной воск, горный воск) представляет собой минерал, образованный пористой породой, пропитанной смесью твердых углеводородов с небольшими количествами высококипящих жидких углеводородов и смол. Месторождения озокерита редки. В СССР залежи озокерита имеются на острове Челекен в Каспийском море, в Бориславе (Западная Украина) и Фергане. Органическая часть озокерита выплавляется из породы,



Рис. 1. Микрофотография фракции грозненского парафина; т. пл. $51,3^{\circ}\text{C}$ (из работы Вознесенской и Жердевой).

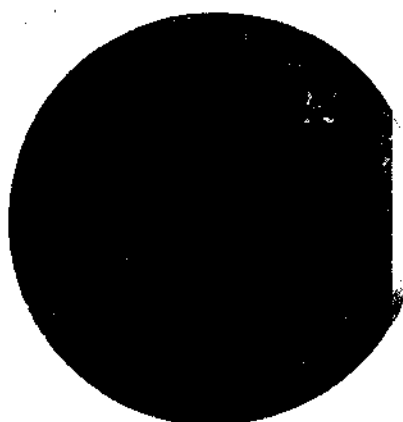


Рис. 2. Микрофотография фракции шорсинского церезина; т. пл. $67,5^{\circ}\text{C}$.

и из нее отгонкой более легких фракций и очисткой остатка получают различные сорта товарного церезина. При получении высоковязких масел из остаточных нефтепродуктов последние подвергаются депарафинизации. Отходы от этого процесса — гачи, петролатумы — и являются основным сырьем для получения нефтяных церезинов. Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Т. пл. товарных парафинов $45\text{--}54^{\circ}\text{C}$, а церезинов $65\text{--}88^{\circ}\text{C}$. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент (рис. 1); церезины имеют мелкоигольчатую структуру (рис. 2) и кристаллизуются с трудом. Температура кипения парафинов — до 550° , а церезинов — выше 600° . Молекулярные веса парафинов ниже 500, а церезинов 500—700. По химическим свойствам церезины менее инертны, чем парафины. Бурно реагируют при подогреве с дымящейся серной кислотой, с хлорсульфоновой кислотой (HSO_3Cl) реагируют, выделяя HCl . Парафины, наоборот, очень стойки на холоду к воздействию различных сильнодействующих реагентов и окислителей. Химический состав церезинов сложен, изучен недостаточно и за-

висит от исходного сырья. Еще акад. Наметкин и Нифонтова показали, что углеводороды C_nH_{2n+2} , входящие в состав церезина, имеют в основном разветвленное строение. В настоящее время считается, что эти изопарафины в главной углеродной цепи могут иметь и циклопарафиновые и ароматические радикалы. Вполне вероятно наличие в церезине чисто циклических углеводородов с длинными парафиновыми цепями нормального и разветвленного строения. Так, по данным Липовской и Вознесенской в товарном церезине из туймазинской нефти имеется:

Метановых углеводородов нормального строения	38
Циклопарафиновых с примесью изопарафинов	48
Ароматических соединений	14

Парафины и церезины находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, химической, кожевенной, парфюмерной и др. Парафин как загуститель применяется также в производстве консистентных смазок. Особенное значение жидкие и твердые парафины имеют сейчас как сырье для получения синтетических жирных кислот и спиртов. Таким образом, твердые парафины, выделенные из нефти, имеют большое практическое значение и их потребление сильно возросло. С другой стороны, присутствие твердых углеводородов в смазочных и специальных маслах недопустимо, так как они повышают температуру застывания и уменьшают подвижность масел при низких температурах. Поэтому масла, как уже указывалось, подвергают специальной очистке от парафина — депарафинизации.

§ 5. Нафтеновые углеводороды

В восьмидесятых годах прошлого столетия Марковников и Оглобин показали наличие в бакинской нефти углеводородов циклического строения ряда C_nH_{2n} . Ими были открыты циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и другие гомологи без расшифровки строения до C_{15} включительно. Эти полиметиленовые углеводороды, или циклопарафины, а по современной номенклатуре *цикланы*, и были Марковниковым названы *нафтенами*. В дальнейшем под нафтенowymi углеводородами стали понимать не только моноциклические, но и полициклические полиметиленовые углеводороды нефтяного происхождения.

По общему содержанию нафтенy в многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем, в различных нефтях от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтенy входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Только в наиболее высококипящих масляных фракциях их количество уменьшается за счет увеличения ароматических структур. Особенно богаты нафтенами бакинские и

Таблица 8

Содержание индивидуальных углеводородов ряда циклопентана в бензинах различных нефтей (вс. %)*

Месторождения нефти

Углеводороды	Температура кипения, °С	Месторождения нефти															
		Романовское (Татарская АССР)	Тувазское (Бакирская АССР)	Ново-Евхоевское (Татарская АССР)	Замангуловское (Чечено-Ингушская)	Озек-Сутское (Грозненская область)	Сураханское (Баку)	Косчальское (Эмба)	Караухурское (Баку)	Нефтяное камин (Каспийское море)	Анастасовское (Краснодарский край)	Марковское (Судуба)	Оклагома, Понка-Сити (США)	0,05	0,06	0,07	0,08
Циклопентан	49,3	0,52	0,37	0,28	0,3	0,38	0,06	0,32	0,39	0,51	—	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05
Метилциклопентан	71,8	1,75	2,44	2,35	1,2	1,96	4,59	3,51	1,20	—	0,65	0,82	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87
1,1-Диметилциклопентан	87,9	0,04	—	—	0,3	1,09	0,96	0,88	0,62	0,75	0,17	0,47	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
транс-1,3-Диметилциклопентан	90,8	1,47	—	0,87	0,6	—	1,91	1,99	1,25	0,39	0,21	1,05	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87
цис-1,3-Диметилциклопентан	91,7	0,12	—	0,26	0,6	—	1,91	1,59	1,25	0,39	0,08	—	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
транс-1,2-Диметилциклопентан	91,9	0,97	1,36	1,19	0,9	0,81	5,49	2,39	1,38	0,54	0,16	0,034	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
цис-1,2-Диметилциклопентан	—	0,99	0,48	—	—	—	—	—	0,20	0,62	—	—	—	—	—	—	—
этилциклопентан	103,5	0,15	0,72	0,57	—	—	+	0,99	1,35	0,51	—	—	—	0,16	0,16	0,16	0,16
1,1,3-Триметилциклопентан	104,9	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	0,90	0,10	0,30	0,2	0,26	0,06	0,06
1-транс-2-цис-4-Триметилциклопентан	109,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-транс-2-цис-3-Триметилциклопентан	110,2	—	—	—	—	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—
1,1,2-Триметилциклопентан	113,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,16	—	0,19	0,06	0,06	0,06	0,06
цис-транс-цис-1,2,4-Триметилциклопентан	115,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,05	—	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
1-Метил-транс-3-этилциклопентан	120,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1-Метил-цис-3-этилциклопентан	121,4	+	—	—	—	—	—	—	—	—	0,52	—	—	—	—	—	—
1-Метил-транс-2-этилциклопентан	121,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,14	0,14	0,14	0,14
1-Метил-1-этилциклопентан	121,5	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,03	0,03	0,03
1,1-цис-3-транс-4-Тетраметилциклопентан	121,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,04	0,04	0,04
Изопропилциклопентан	126,4	—	—	—	—	—	—	—	0,22	0,25	—	—	0,36	0,01	0,01	0,01	0,01
Тетраметилциклопентан	127,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,11	0,11	0,11	0,11
1-Метил-цис-2-этилциклопентан	128,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,04	0,04	0,04
n-Пропилциклопентан	130,95	+	—	—	—	—	—	—	0,44	0,64	—	—	—	0,06	0,06	0,06	0,06
1,2,4-Триметилциклопентан	—	—	—	—	—	—	3,45	4,10	0,76	1,29	—	—	—	—	—	—	—
цис-транс-цис-1,2,4-Триметилциклопентан	—	0,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
цис-цис-транс-1,2,4-Триметилциклопентан	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,3,3-Триметилциклопентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Бутилциклопентан	151,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—	—	—
1-Метил-3-n-пропилциклопентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—
2-этилциклопентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
цис-транс-цис-1,4-Диметил-2-этилциклопентан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

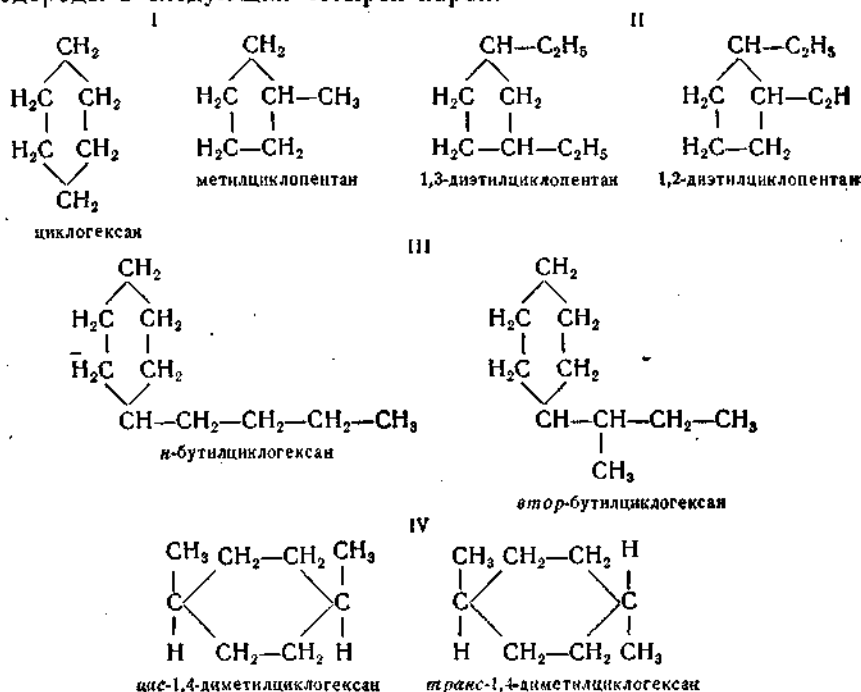
* (вес. %) содержание индивидуальных углеводородов ряда циклогексана в бензинах различных нефтей

[illegible]

* См. примечание к табл. 4.
** Тип номера.

эмбенские нефти (40—60%, считая на нефть, а в отдельных фракциях до 60—80%). Нефти восточных районов, наоборот, характеризуются значительно меньшим их содержанием.

Простейшие цикланы — циклопропан, циклобутан и их гомологи — в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми углеводородами. Углеводороды этого типа изучены довольно подробно; синтезировано различными методами более 150 гомологов циклопентана и циклогексана. Строение их очень разнообразно, так как для них возможно четыре вида изомерии: изомерия кольца (I), изомерия местоположения боковых цепей (II), изомерия строения боковых цепей (III) и стереоизомерия (*цис-транс*-изомеры). Например, изомерны друг другу углеводороды в следующих четырех парах:



В настоящее время в бензиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 50 индивидуальных представителей этого класса углеводородов. В табл. 8 и 9 приведены эти углеводороды, указаны температуры кипения и их содержание в одиннадцати советских и одной американской нефти. Как видно, в бензиновую фракцию попадают углеводороды C_5 — C_{10} .

Температуры кипения циклогексановых углеводородов примерно на 30° С выше соответствующих изомеров циклопентанового ряда.

Так же, как и для алканов, Иоффе и Баталин подсчитали относительное содержание цикланов в узких бензиновых фракциях 77 нефтей. В табл. 10 приводятся результаты этих подсчетов для циклопентановых и циклогексановых углеводородов, найденных во многих нефтях. Из этой таблицы видно, что в наибольших относительных количествах в нефтях присутствуют: метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан и некоторые диметилные омологи циклопентана.

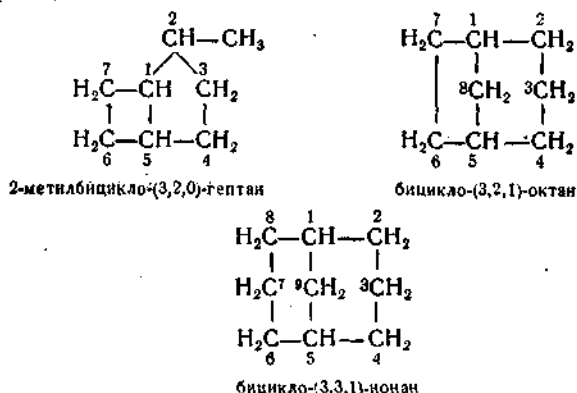
Таблица 10

Усредненные данные об относительном содержании цикланов во фракциях 60—95 и 95—122° С различных нефтей

Углеводороды	Содержание в % от суммы цикланов в данной фракции		
	среднее для нефтей СССР	среднее для зарубежных нефтей	среднее для всех нефтей
Фракция 60—95° С			
Циклогексан	30,4	30,2	30,3
Метилциклопентан	25,6	30,0	27,8
1,1-Диметилциклопентан	6,7	4,9	5,8
транс-1,3-Диметилциклопентан	10,7	22,7	11,2
цис-1,3-Диметилциклопентан	9,0		10,0
транс-1,2-Диметилциклопентан	17,6	12,2	14,9
Фракция 95—122° С			
Метилциклогексан	45,0	45,8	—
Этилциклопентан	6,9	11,3	—
цис-1,2-Диметилциклопентан	2,2	—	—
1,1,3-Триметилциклопентан	0,7	—	—
цис-транс-цис-1,2,4-Триметилциклопентан	5,0	—	—
цис-транс-цис-1,2,3-Триметилциклопентан	7,0	—	—
цис-транс-транс-1,2,4-Триметилциклопентан	1,0	16,7	—
цис-цис-транс-1,2,3-Триметилциклопентан	2,0	—	—
цис-цис-цис-1,2,4-Триметилциклопентан	1,0	—	—
транс-1,4-Диметилциклогексан	8,6	—	—
1,1-Диметилциклогексан	4,2	26,2	—
цис-1,3-Диметилциклогексан	6,14	—	—

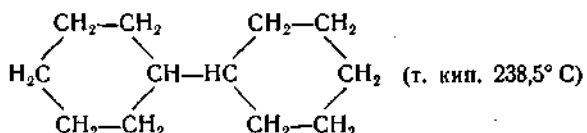
В последнее время стали появляться сообщения об открытии в нефтях цикланов с числом углеродных атомов в кольце более шести. Так, в бензинах из нефти месторождения Нефтяные камни Гутыря и другие исследователи нашли 0,26—0,59% метилциклопентана, а Россини в нефти Понка обнаружил циклогептан с т. кип. 118,79° С. Линдеман и Ле-Турно в калифорнийской нефти обнаружили с помощью ядерного магнитного резонанса и спектральных методов исследования 12 новых углеводородов с 7, 8 и 9-ю атомами углерода, имеющих бициклическое строение с внутренними мостиками, а именно: метилбициклопентаны, бициклоок-

таны и бициклононаны. Структура этих углеводородов, вероятно следующая*:

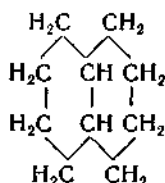


Итак, в бензинах и частично в керосинах присутствуют в основном моноциклические нафтенy (C_nH_{2n}) рядов циклопентана и циклогексана с короткими боковыми цепями.

Строение нафтенoв, находящихся во фракциях выше 200°C , изучено недостаточно. Марковников выделил из нефти простейший бициклический углеводород дициклогексил



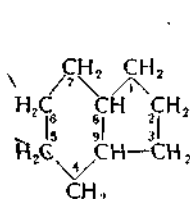
Во многих нефтях найден декалин (декагидронафталин), первый представитель ряда C_nH_{2n-2} с конденсированными шестичленными кольцами.



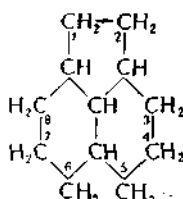
В последнее время выделены или идентифицированы в советских нефтях также многие гомологи циклогексана и декалина кипящие выше $170-200^\circ\text{C}$. К ним относятся: би-, три- и тетраалкильные производные циклогексана, 1- и 2-метилдекалины, этилдекалин, 1, 2-; 1, 3-; 1, 5-; 1, 6-; 1, 7-; 2, 6-диметилдекалины, 1, 2, 5, 1, 3, 5-; 1, 2, 7-; 1, 4, 6-триметилдекалины, 1, 2, 3, 4-; 1, 2, 3, 5-; 1, 2, 4, 5, 2, 3, 6, 7-тетраметилдекалины.

* Цифры показывают принятую нумерацию атомов углерода для обозначения места заместителей.

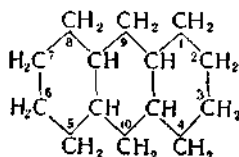
Имеются отдельные указания на присутствие в некоторых нефтях гидриндана, пергидроаценафтена, пергидроантрацена, пергидропирена*, т. е. углеводородов с двумя различными циклами, с тремя и даже четырьмя шестичленными циклами, и более сложных структур.



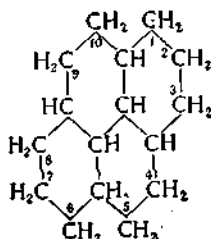
гидриндан или пергидроинден



пергидроаценафтен



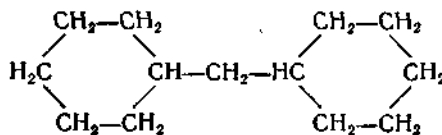
пергидроантрацен



пергидропирен

Следовательно, наряду с моноциклическими нафтенами, в нефтях присутствуют и полициклические (C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6}). Детально строение полициклических нафтенных еще не известно; о нем можно судить только по таким косвенным данным, как элементарный состав, физические свойства, результаты окисления узких фракций и т. п. Предположительно можно считать, что высшие нафтенны являются гомологами как конденсированных, так и неконденсированных полициклических систем с числом циклов от 2 до 6, причем циклы могут состоять из пяти или шести углеродных атомов. В среднем циклопентановое кольцо в составе нафтенной части нефтей преобладает над циклогексановым.

Неконденсированные углеводороды могут быть представлены гомологами дициклопентила, циклопентил — циклогексила, дициклогексила, а также бициклическими системами с углеродным мостиком, как например:

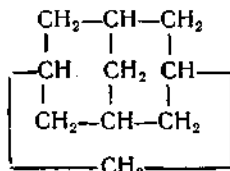


дициклогексилметан

* Пергидро означает сполна гидрированный.

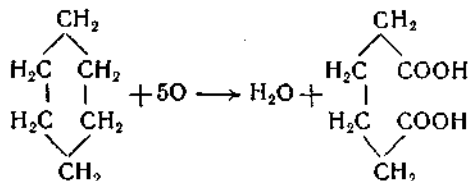
Однако основная масса полициклических нафтенов, видимо, имеет конденсированное строение.

Структурно-групповой анализ (см. гл. IV) показывает, что количество углеродных атомов в боковых цепях нафтеных углеводородов может быть самым разнообразным, от 3—10 в средних фракциях до 20—28 в высококипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные циклические углеводороды с большим числом углеродных атомов в парафиновых цепях правильнее относить не к нафтенам, а к смешанным (гибридным) парафино-циклопарафиновым углеводородам. Полициклические нафтенны с длинными парафиновыми цепями имеют высокую температуру плавления и поэтому при переработке нефти попадают в состав парафинов и, главным образом, церезинов. Очень интересный твердый полиметиленовый углеводород $C_{10}H_{16}$ найден в моравской нефти (Чехословакия). Его т. кип. $268^{\circ}C$, плотность выше единицы ($1,07 \text{ г/см}^3$). Так как он имеет кристаллическую решетку алмаза, то получил название адамантан. Его строение



Модель этого углеводорода имеет шарообразную форму.

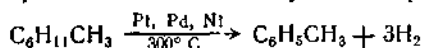
По химическим свойствам нафтенны близки к алканам. Для них также характерны реакции с галоидами и азотной кислотой. При этом получают вторичные и третичные галоидо- и нитропроизводные. Окисление моноциклических нафтенов при помощи окислителей (азотная кислота, перманганат калия) при повышенной температуре идет таким образом, что боковые цепи окисляются до углекислоты и воды, а цикл разрывается с образованием двухосновных кислот. Эта реакция имеет большое промышленное значение для получения адипиновой кислоты из циклогексана



Адипиновая кислота является полупродуктом при синтезе капронового волокна. При нагревании с дымящей серной кислотой циклогексановые углеводороды частично дегидрируются до ароматических; в результате образуются ароматические сульфокислоты

1. $C_6H_{12} + 6H_2SO_4 = C_6H_6 + 12H_2O + 6SO_2$
2. $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O$

На холоду нафтенy с серной и азотной кислотой не реагируют. Хорошо известна реакция Зелинского — дегидрирование циклогексановых углеводов до соответствующих ароматических



Использование реакций нитрования и дегидрирования сыграло огромную роль в установлении структуры цикланов нефти. В настоящее время реакция Зелинского широко применяется при исследовании высших полиметиленовых углеводов, для установления циклогексанового кольца в сложных структурах. В промышленности дегидрирование является одним из путей синтеза ароматических углеводов из нефти, необходимых в качестве сырья для нефтехимического синтеза.

При повышенных температурах и в присутствии различных катализаторов нафтенy распадаются и изомеризуются с изменением числа углеродных атомов в кольце (см. гл. V, VI).

§ 6. Ароматические углеводороды

Марковников и Оглоблин, изучая бакинскую нефть, еще в конце прошлого века выделили (через соответствующие сульфокислоты) бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, 1,2,4-триметилбензол и некоторые другие углеводороды этого класса. В настоящее время в нефтях обнаружены многие ближайшие гомологи бензола (C_7 — C_{10}) с одним, двумя, тремя и четырьмя заместителями в ядре. Заместителем чаще всего является радикал метил. Таким образом, можно считать, что основная масса моноциклических ароматических углеводов представлена в нефти полиметилзамещенными бензолами.

Ароматические углеводороды, обнаруженные во фракциях до $200^\circ C$, приведены в табл. II.

Из данных табл. II следует, что бензол и его гомологи присутствуют в нефтях самых разнообразных типов. Однако их количество, как правило, невелико.

Общее содержание моноциклических ароматических углеводов в нефтях значительно уступает содержанию алканов и цикланов и колеблется в среднем во фракции до $200^\circ C$ в пределах 5—25%. Малым содержанием этих углеводов характеризуются бакинские, эмбенские и некоторые сахалинские нефти (2—8%). Наоборот, относительно высоко их содержание в нефтях следующих месторождений:

	%
Прорвинского (Казахская ССР)	30
Тунгорского, Одоптинского, Первомайского (Сахалин)	23—26
Бугурусланского (Башкирская АССР)	23
Северо-Зирганского (Башкирская АССР)	20

а также некоторых других.

Содержание индивидуальных углеводородов в

Углеводороды	Температура кипения, °C	Карачухурское (Баку)	Сураханское (Баку)
Бензол	80,1	1,03	0,04
Толуол	110,6	5,62	0,18
Этилбензол	136,2	2,46	0,28
<i>n</i> -Ксилол	138,35	1,37	0,12
<i>m</i> -Ксилол	139,1	3,93	0,18
<i>o</i> -Ксилол	144,4	1,96	0,03
Изопропилбензол (кумол)	152,4	—	—
<i>n</i> -Пропилбензол	159,2	—	—
1-Метил-3-этилбензол	161,3	—	—
1-Метил-3-этилбензол	162,0	—	—
1,3,5-Триметилбензол (мезити- лен)	164,7	—	—
1-Метил-2-этилбензол	165,15	—	—
<i>трет</i> -Бутилбензол	189,12	—	—
1,2,4-Триметилбензол (псевдо- кумол)	169,35	—	—
Изобутилбензол	172,8	—	—
1,2,3-Триметилбензол (гемимеллитол)	176,1	—	—
1-Метил-4-изопропилбензол (<i>n</i> -цимол)	177,25	—	—
1-Метил-3-пропилбензол	181,8	—	—
<i>n</i> -Бутилбензол	183,3	—	—
1,2-Диэтилбензол	183,42	—	—
1,3-Диметил-5-этилбензол	183,75	—	—
1-Метил-2-пропилбензол	184,8	—	—
1,4-Диметил-2-этилбензол	186,9	—	—
1,3-Диметил-4-этилбензол	188,4	—	—
1,2-Диметил-3-этилбензол	193,9	—	—
1,2,4,5-Тетраметилбензол (ду- рол)	196,8	—	—
1,2,3,5-Тетраметилбензол (изо- дурол)	198,0	—	—
1,2,3,4-Тетраметилбензол (пре- нитол)	204,1	—	—
1,3-Диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол	206,6	—	—
1,2-Диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол	208,5	—	—
Пределы кипения исследован- ной фракции нефти, °C	—	н. к — 150	н. к — 150

Вязаных и лигроиновых фракциях различных нефтей

Легкая нефть

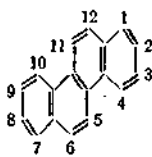
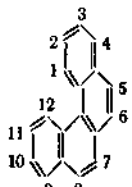
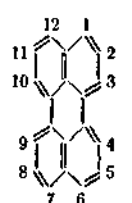
Ингильское (Амба)	Заман- кульское (Чечено- Ингуше- тия)	Озек- Суатское (Грознен- ская область)	Туймазин- ское (Башкир- ская АССР)	Ромашкин- ское (Татарская АССР)	Марков- ское (Сибирь)	Долно- Дыбик (Болгария)	Оклахома, Повка- Сити (США)
						в объеме, %	
0,04	0,6	0,61	0,53	0,28	0,21	0,06	0,15
0,54	1,0	2,54	1,85	0,98	1,68	0,47	0,51
0,12	0,5	1,30	0,53	0,40	0,64	0,007	0,19
0,42	0,6	0,74	0,42	0,30	2,20	1,09	0,10
1,18	1,3	2,06	1,26	0,82	0,17	0,28	0,51
0,54	0,7	0,68	0,59	0,40	0,17	0,04	0,27
—	—	—	—	0,07	0,99	0,04	0,07
+	—	—	—	0,22	0,87	0,09	0,09
+	—	—	—	0,34	0,33	0,33	0,17
+	—	—	—	0,15	—	—	0,06
+	—	—	—	0,18	0,47	0,24	0,12
+	—	—	—	—	—	0,06	0,09
+	—	—	—	—	—	—	0,01
+	—	—	—	0,94	1,25	0,43	0,51
+	—	—	—	0,10	—	0,05	—
+	—	—	—	0,25	—	—	0,12
+	—	—	—	—	—	0,08	—
+	—	—	—	—	—	—	+
+	—	—	—	—	—	—	+
+	—	—	—	—	—	—	+
+	—	—	—	—	—	—	+
+	—	—	—	—	—	0,008	+
+	—	—	—	—	—	0,012	+
—	—	—	—	—	—	—	+
—	—	—	—	—	—	0,02	+
—	—	—	—	—	—	0,027	+
—	—	—	—	—	—	0,001	0,06
—	—	—	—	—	—	—	0,03
—	—	—	—	—	—	—	0,03
к — 150 155—179	н. к — 150	н. к — 150	н. к — 150	н. к — 175	н. к — 200	н. к — 200	—

Таблица 12

Полициклические ароматические углеводороды нефти

Эмпирическая формула ряда	Простейший представитель ряда		
	название	формула	строение
C_nH_{2n-12}	Нафталин	$C_{10}H_8$	
C_nH_{2n-14}	Дифенил	$C_{12}H_{10}$	
C_nH_{2n-14}	Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	
C_nH_{2n-18}	Антрацен	$C_{14}H_{10}$	
C_nH_{2n-18}	Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	
C_nH_{2n-22}	Пирен	$C_{16}H_{10}$	
C_nH_{2n-24}	Бензантрацен	$C_{18}H_{12}$	

Продолжение

Эмпирическая формула ряда	Простейший представитель ряда		
	название	формула	строение
C_nH_{2n-24}	Хризен	$C_{18}H_{12}$	
C_nH_{2n-24}	Бензфенантрен	$C_{18}H_{12}$	
C_nH_{2n-28}	Перлен	$C_{20}H_{12}$	

В керосино-газойлевой части нефти (фракция 200—350°С) наряду с производными бензола присутствуют также нафталин и его ближайшие гомологи, т. е. бициклические конденсированные ароматические углеводороды ряда C_nH_{2n-12} . Углеводороды этого типа пикриновой кислотой дают кристаллические производные — *пикраты*. Этим путем они выделяются из нефти, а затем после разделения пикратов идентифицируются.

В различных советских нефтях в последнее время открыты гомологи нафталина:

Метилнафталины α и β ;

Этилнафталины;

Диметилнафталины:

1,2; 1,3; 1,5; 1,6; 2,3; 2,6;

Триметилнафталины:

1,2,5; 1,3,5; 1,2,6; 1,3,6; 1,3,7; 1,4,6; 1,6,7; 2,3,6;

Тетраметилнафталины

1,2,3,4; 1,2,5,6; 1,2,6,8; 1,4,5,7; 2,3,6,7

Содержание ароматических углеводородов в керосино-газойлевых фракциях всегда несколько выше, чем в бензиновых

фракциях той же нефти; в среднем 15—35%. Неконденсированные ароматические бициклические углеводороды типа дифенила, может быть, дифенилметана в составе нефти находятся в ничтожных количествах.

В высших фракциях нефти обнаружены более сложные полициклические ароматические углеводороды с тремя, четырьмя и пятью конденсированными бензольными кольцами. Имеются указания, что они являются гомологами углеводородов, приведенных в табл. 12. Следует, однако, отметить, что таких полициклических чисто ароматических углеводородов с короткими парафиновыми боковыми цепями в нефтях очень немного, так как строение молекул высокомолекулярных соединений нефти имеет главным образом смешанный (гибридный) характер (§ 7).

По физическим свойствам бензол и его гомологи значительно отличаются от алканов и цикланов с тем же числом углеродных атомов в молекуле. Плотности и показатели преломления их выше. Бензол, *n*-ксилол, дурол, тетра-, пента- и гексаметилбензолы плавятся при температуре выше нуля (табл. 13). Из таблиц видно, что и некоторые другие ароматические углеводороды имеют высокие температуры плавления и находятся в нефти в растворенном состоянии. Об этом же свидетельствуют работы Меликадзе, который выделил из норийской нефти (Грузия) четыре узкие фракции кристаллических веществ с мол. вес. 400—430 и т. пл. 199—318°С. По ряду свойств установлено, что это полициклические сильно конденсированные ароматические углеводороды с 4—5 бензольными кольцами в молекуле.

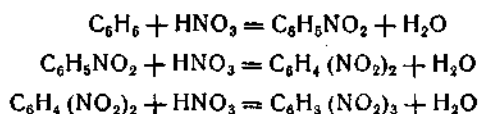
Таблица 13

Температура кристаллизации некоторых ароматических углеводородов

Углеводород	Температура кристаллизации, °С	Углеводород	Температура кристаллизации, °С
Бензол	5,524	2-Метилнафталин	34,58
<i>n</i> -Ксилол	13,263	Дифенил	69,8
1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол	79,24	Антрацен	216,04
Пентаметилбензол	54,3	Фенантрен	99,15
Гексаметилбензол	165,5	Пирен	150,4
Нафталин	80,284		

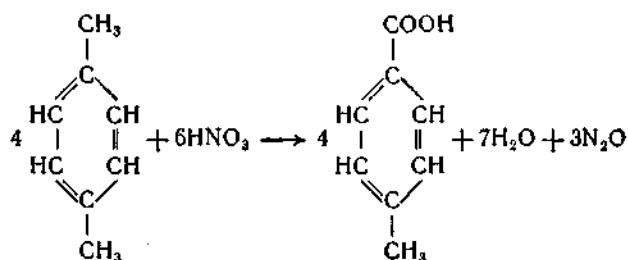
Ароматические углеводороды сравнительно легко вступают в различные реакции замещения. Наиболее характерны для них реакции галоидирования, сульфирования, нитрования, а также окисления боковых цепей, алкилирования, деалкилирования и гидрирования бензольного кольца. При сульфировании бензола и его гомологов концентрированной серной кислотой образуются моносульфокислоты: $C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O$.

При сульфировании гомологов бензола сульфогруппа становится легче всего в пара- и труднее в орто-положение. Поэтому толуол, *м*- и *о*-ксилолы сульфируются легче, чем параксиллол, где пара-положение уже занято радикалом. Гексазамещенные с серной кислотой вообще не реагируют. Гомологи бензола с длинными боковыми цепями сульфируются труднее. При воздействии дымящей серной кислоты (олеумом) получают ди- и трисульфокислоты. Обработка ароматических углеводородов нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) приводит к образованию нитропроизводных. Реакция протекает ступенчато.

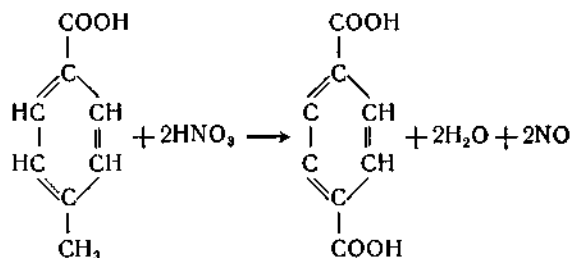


Нитрогруппа направляет следующую нитрогруппу в мета-положение. При нитровании гомологов бензола алкильный радикал ориентирует внедрение нитрогруппы в орто- и пара-положение. Максимально этим путем можно получить тринитропроизводные. Так, при нитровании толуола получается известное сильно взрывчатое вещество 2,4,6-тринитротолуол, или тротил. Обе эти реакции, сульфирование и нитрование — широко использовались при исследовании структуры ароматических углеводородов нефти и имеют большое значение в промышленности органического синтеза.

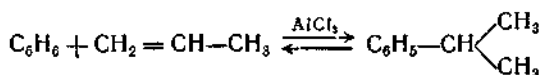
При окислении гомологов бензола различными окислителями или воздухом боковые алкильные цепи превращаются в карбоксильные группы. Таким образом можно получать соответствующие ароматические кислоты. Эта реакция имеет большое практическое значение для синтеза двухосновных фталевых кислот. Так, например, терефталевая кислота в настоящее время является важнейшим сырьем для синтеза полиэфирных волокон типа лавсан. Ее можно получать из 1,4-диэтилбензола, 1,4-диизопропилбензола или из *п*-ксилола. По одному из методов окисление *п*-ксилола ведут в жидкой фазе при повышенной температуре с избытком азотной кислоты. Вначале образуется толуиловая кислота



а затем толуиловая кислота окисляется до терефталевой

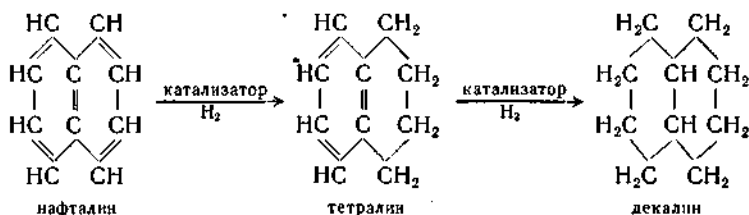


В присутствии таких катализаторов, как, например, AlCl_3 , H_3PO_4 сравнительно легко осуществляется наращивание боковых цепей у бензола при взаимодействии с непредельными углеводородами. Эта реакция называется алкилированием бензола. Например:



Реакция обратима, и в известных условиях, наоборот, можно из гомологов бензола получать бензол или из полиалкилбензолов моноалкилбензолы. Все эти превращения хорошо изучены и имеют промышленное значение в нефтехимическом синтезе.

Над гидрирующими катализаторами (Pt , Pd , Ni) под давлением водорода бензольное кольцо сполна насыщается водородом и превращается в циклогексановое. Этим же путем и полициклические ароматические углеводороды могут быть полностью или частично прогидрированы



Весьма характерной особенностью ароматических углеводородов является их способность образовывать комплексы с различными веществами. Так, в присутствии серной кислоты они образуют с формальдегидом сложные вещества — *формолиты*, выпадающие в осадок. Реакция очень чувствительна к ничтожным примесям бензола и его не сполна замещенным гомологам, — поэтому имеет аналитическое значение. Открыл эту реакцию Настюков. Об образовании стабильных комплексных соединений нафталина с пикриновой кислотой (тринитрофенолом) говорилось уже ранее. Пикраты образуются и с полиалкилбензолами,

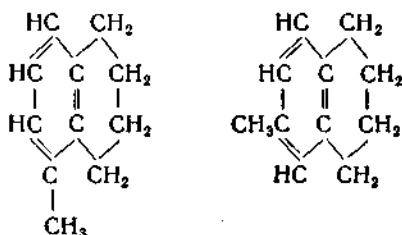
Присутствие ароматических углеводородов в бензинах весьма желательно, так как они обладают высокими октановыми числами (см. гл. III). Наоборот, наличие их в значительных количествах в дизельных топливах (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива. Полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, попадающие при разгонке нефти в масляные фракции, должны удаляться из них в процессе очистки, так как они вредно отражаются на эксплуатационных качествах смазочных масел.

Бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол, ксилолы, нафталин — очень ценное химическое сырье для многих процессов нефтехимического и органического синтеза, включая такие важные отрасли химической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон, взрывчатых, анилино-красочных и фармацевтических веществ.

§ 7. Углеводороды гибридного или смешанного строения

Значительная часть углеводородов нефти имеет смешанное, или, как теперь принято говорить, гибридное строение. Это означает, что в молекулах таких углеводородов имеются различные структурные элементы, а именно: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклопарафиновые циклы и алифатические парафиновые цепи. Понятно, что сочетание этих элементов может быть исключительно разнообразным, а число изомеров огромным.

Уже в керосиновых фракциях обнаружены простейшие гибридные бициклические углеводороды, а именно, тетралин и некоторые его гомологи. Так, в нефти Понка (США) найдены 5- и 6-метил-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталины



Мухамедова и Байбурова доказали наличие в керосиновой фракции ромашкинской нефти тетралина, метилтетралина, диметилтетралина, этилтетралина, тетраметилтетралина.

Масляные фракции почти нацело состоят из углеводородов гибридного строения. Индивидуальные представители высокомолекулярных смешанных углеводородов из нефти не выделены, и эта задача представляет огромные трудности.

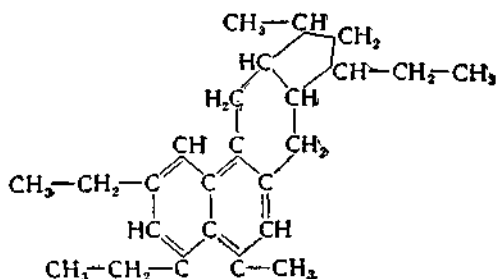
Высокомолекулярные гибридные углеводороды можно разделить на три типа:

- 1) парафино-циклопарафиновые;
- 2) парафино-ароматические;
- 3) парафино-циклопарафино-ароматические.

Углеводороды первой группы представляют собой либо длинные парафиновые цепи с циклопарафиновыми заместителями, либо моно- или полициклические циклопарафиновые структуры с несколькими более короткими боковыми парафиновыми цепями. Процент углерода, приходящегося на оба структурных элемента, изменяется в широких пределах в зависимости от числа колец в молекуле и ее молекулярного веса. По данным Жердевой в очищенных дистиллатных маслах из заволжских нефтей содержание парафино-циклопарафиновых углеводородов достигает 50—70%, а процент углерода в циклической части молекул масла меняется от 20 до 60.

Работами Черножукова и Казаковой показано, что в составе твердых углеводородов, выделенных из дистиллатных и остаточных масел различных советских нефтей, имеются как парафино-нафтеновые, так и парафино-ароматические углеводороды. Предполагается, что парафино-ароматические твердые углеводороды по своему строению представляют собой нормальные парафины с фенильными заместителями в конце цепи. Число ароматических колец в таких углеводородах не превышает двух. Аналогичное строение, как уже указывалось, имеют и парафино-циклопарафиновые твердые углеводороды. Примерно половина всех углеводородов высокомолекулярной части нефти (фракции выше 325°C) представлена гибридными углеводородами наиболее сложного строения: парафино-циклопарафино-ароматическими.

О структурном строении этих веществ почти ничего не известно. По мнению Добрянского, наиболее вероятными следует считать структуры, в которых бензольные или нафталиновые ядра имеют один или два общих углеродных атома с пятичленным или шестичленным циклопарафиновым кольцом. Россини в результате тщательного исследования узкой масляной фракции предложил изображать строение преобладающего углеводорода этой фракции следующей формулой:



Наличие конденсированных ядер в гибридных системах доказано также работами Сергиенко и других ученых.

Современные методы исследования высокомолекулярной части нефти: хроматография, структурно-групповой и спектральный анализ, каталитическое дегидрирование циклогексановых колец и, наоборот, гидрирование бензольных, элементарный анализ при их совокупном применении позволяют делать определенные выводы относительно химического состава этой части нефти. Приведем в качестве примера некоторые результаты из обширных работ, проведенных в институте нефти АН СССР под руководством Сергиенко. Фракции нефти, выкипающие выше 350°C , вначале освобождались от асфальтенов осаждением их петролевым эфиром. Затем в колонке с силикагелем адсорбировались смолы, а углеводородная часть вымывалась из колонки различными растворителями. Полученная таким образом углеводородная часть подвергалась адсорбционно-хроматографическому анализу (гл. IV), при помощи которого отбирались следующие фракции:

1. Фракция парафино-циклопарафиновых углеводородов. В этой фракции полностью отсутствуют более поверхностно-активные углеводороды с ароматическими кольцами.

2. Фракция моноциклических ароматических углеводородов, т. е. таких углеводородов, в составе которых имеется только одно бензольное кольцо.

3. Фракция бициклических конденсированных ароматических углеводородов. В этой фракции концентрировались в основном углеводороды с нафталиновым ядром.

4. Фракция полициклических ароматических углеводородов.

В дальнейшем каждая фракция детально исследовалась. Определялись физические константы: плотность, показатель преломления, удельная дисперсия; молекулярный вес; содержание углерода, водорода и серы (элементарный анализ). По всем этим данным по методу $n - d - M$ (гл. IV) рассчитывался структурно-групповой состав, т. е. определялось, какой процент атомов углерода от их общего числа в усредненной молекуле находится в ароматических кольцах (C_a), циклопарафиновых кольцах ($C_{цип}$) и в парафиновых цепях (C_p). Также расчетным путем определялись на усредненную молекулу фракции общее число колец (K_o), число ароматических (K_a) и циклопарафиновых колец ($K_{цип}$), выводилась средняя эмпирическая формула углеводородов данной фракции и общая формула усредненного гомологического ряда. Все эти данные, конечно, не отвечают на вопросы, какие конкретно углеводороды, каких классов и в каком количестве находятся в нефти, но все же позволяют проводить сравнение нефтей и дают общее представление о структуре гибридных углеводородов и о соотношении в них основных структурных элементов. Таким путем были исследованы высокомолекулярные углеводороды восьми нефтей Советского Союза. Для иллюстрации приводим некоторые данные по ромашкинской, битковской и небидлагской нефтям

Таблица 14

Некоторые результаты исследования высокомолекулярных углеводородов нефтей Советского Союза
(по Сергиенко)

Нефть	Группа углеводородов (фракция хроматографического анализа)	Общая формула (гомологический ряд)	Содержание, %		Молекулярный вес	Структурно-групповой состав					
			в нефти	в ароматической фракции		K ₀	K _a	K _{ци}	C _a	C _{ци}	C _п
Ромашкинская	Парафино-циклопарафиновые углеводороды	C _n H _{2n+1}	15,2	37,7	365	1,2	0	1,2	0	23,6	76,4
	Гибридные моноциклические ароматические углеводороды	C _n H _{2n-8,4}	7,5	18,8	400	2,7	1,1	1,6	21,1	22,2	55,7
	Гибридные бициклические конденсированные ароматические углеводороды	C _n H _{2n-14,8}	15,4	38,0	374	3,9	2,3	1,6	41,3	23,6	35,1
Битовская	Парафино-циклопарафиновые углеводороды	C _n H _{2n+0,6}	26,5	57,3	319	—	—	—	—	—	84,4
	В том числе: твердого парафина остатка после депарафинизации	C _n H _{2n+1,9}	7,2	15,6	315	—	—	—	—	—	—
		C _n H _{2n-2}	19,3	41,7	334	1,9	0,2	1,7	2,3	36,2	60,8
	Гибридные моноциклические ароматические углеводороды	C _n H _{2n-5,6}	4,5	9,7	326	2,1	0,8	1,3	22,4	22,4	55,2
	Гибридные бициклические конденсированные ароматические углеводороды	C _n H _{2n-13,7}	13,0	28,1	365	3,7	1,9	1,8	38,1	25,3	36,6
Небелогская	Парафино-циклопарафиновые углеводороды	C _n H _{2n-2,2}	20,0	50,4	382	2,4	0	2,4	0,7	41,0	58,3
	Гибридные моноциклические ароматические углеводороды	C _n H _{2n-4,1}	8,8	22,4	388	2,5	0,8	1,7	19,2	23,5	57,3
	Гибридные бициклические конденсированные ароматические углеводороды	C _n H _{2n-12,5}	10,0	25,2	377	4,0	2,3	1,7	40,0	25,0	35,0

(табл. 14). Как видно из таблицы, сочетание хроматографического анализа со структурно-групповым позволяет в какой-то мере получить представление о строении углеводородов масляной части нефтей. По результатам этих исследований можно сделать следующие выводы:

1. В масляных фракциях нефтей различных месторождений присутствуют гибридные углеводороды с числом колец от одного до четырех.

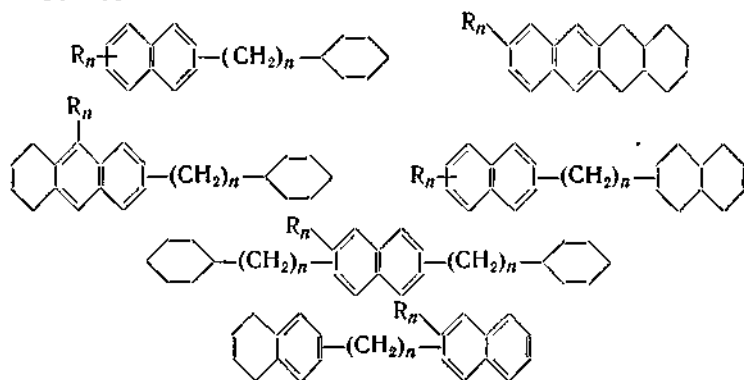
2. Примерно 40—50% углеводородов не содержат в молекулах ароматических колец и являются парафино-циклопарафиновыми углеводородами с одним или двумя полиметиленовыми кольцами в молекуле. Так как молекулярный вес этих углеводородов достигает 320—380, то на долю парафиновых цепей приходится от 60 до 80% атомов углерода.

3. Парафино-циклопарафино-ароматические углеводороды масляных фракций могут содержать одну или два ароматических кольца, вероятно, конденсированного типа (реже — три кольца), и, соответственно, от одного до трех полиметиленовых колец.

4. Углеводороды с одним ароматическим кольцом представлены в значительно меньших количествах, чем бициклические ароматические.

5. В углеводородах с наибольшим числом колец (4—5) число углеродных атомов в боковых парафиновых цепях как правило составляет в среднем половину от числа углеродных атомов в кольцах, т. е. на долю парафиновых цепей приходится примерно 30—35% углерода.

Наиболее вероятной ароматической конденсированной структурой в гибридных полициклических углеводородах является нафталиновое ядро, поэтому, по мнению Сергиенко, строение этих углеводородов можно изобразить следующими предположительными структурами:

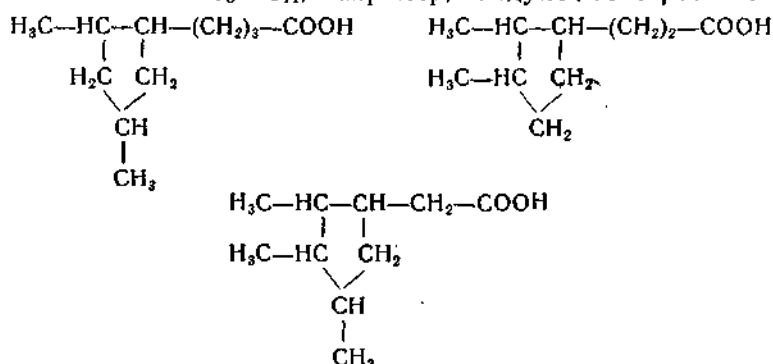


Аналогичными схемами можно представить строение углеводородов с пятью кольцами, а также с цикlopентановым циклом вместо циклогексанового,

§ 8. Кислородные соединения нефти

Содержание кислорода в нефтях невелико и колеблется от 0,1 до 1%. Только в высокосмолистых нефтях оно может достигать до 2%. По подсчетам Добрянского более 90% кислорода, находящегося в нефти, приходится на долю смолистых веществ. Остальная часть входит в состав кислых органических соединений — кислот и фенолов. Нейтральные кислородные соединения в нефтях присутствуют в виде следов и практически не изучены.

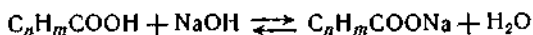
Основная часть кислых соединений нефтей имеет характер карбоновых кислот, общей формулы C_nH_mCOOH . Впервые кислые соединения были обнаружены Эйхлером в бакинском керосине в 1861 г. Работами Зелинского было установлено, что кислоты с числом углеродных атомов в молекуле от 8 до 11 содержат пентановое кольцо. Исследования Брауна показали, что карбоксильная группа не связана непосредственно с пятичленным кольцом, а отделена от него одной или несколькими метиленовыми группами и, следовательно, входит в одну из боковых цепей. Браун и Нафтали из румынской и западноукраинской нефтей выделили кислоты C_8 — C_{11} , например, следующего строения:



Лохте выделил кислоты как с пятичленным, так и шестичленным нафтеновым кольцом. Поскольку эти кислоты оказались производными моноциклических нафтендов с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$ или $C_nH_{2n-2}O_2$, то они получили название *нафтеновых кислот*.

Из ряда нефтей были выделены би- и трициклические кислоты с числом углеродных атомов в молекуле C_{13} — C_{18} . Высокомолекулярные кислоты из дистиллатного масла венесуэльской нефти были недавно подробно изучены Кнотнерусом. Он пришел к выводу, что карбоксильная группа в них соединена с углеводородными радикалами, аналогичными углеводородам, входящим в состав нефтяного масла. Следовательно, они могут иметь полициклическое, циклопарафиновое, ароматическое и гибридное строение. Исходя из этого, в последнее время все чаще кислоты, выделенные из нефти, стали называть не нафтеновыми, а *нефтяными*.

По физическим свойствам нефтяные кислоты представляют собой либо жидкости, либо кристаллические вещества, напоминающие по запаху жирные кислоты. Плотность их близка к единице. По химическим свойствам они вполне сходны с жирными карбоновыми кислотами. Так, со щелочами образуются соли:



Эта реакция позволяет выделять кислоты из нефтяных фракций. Соли щелочных металлов этих кислот, хорошо растворимые в воде, полностью переходят в водно-щелочной слой. При подкислении этого раствора слабой серной кислотой нефтяные кислоты регенерируются, всплывают и таким образом могут быть отделены, однако при этом в большом количестве захватываются и нейтральные масла (от 10 до 60%). Для выделения нефтяных кислот в чистом виде применяются различные методы очистки.

Нефтяные кислоты образуют соли не только с едкими щелочами, но и с окислами металлов. В присутствии воды и при повышенных температурах они непосредственно реагируют со многими металлами, также образуя соли, и корродируют таким образом металлическую аппаратуру. При этом легче всего они разрушают свинец, цинк, медь, в меньшей степени — железо, менее же всего — алюминий. Ясно, что по этой причине все нефтяные кислоты (жирные, нафтеновые и высшие) являются вредными примесями и подлежат удалению из нефтепродуктов в процессе их очистки. Со спиртами нафтеновые кислоты дают эфиры. Получены также и другие характерные для карбоновых кислот производные — амиды, хлорангидриды и галоидзамещенные. С серной кислотой эти кислоты не реагируют, а растворяются.

Нафтеновые и высшие кислоты найдены во всех нефтях, но в незначительных количествах (от сотых долей до 2%). Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково. В бензиновых и лигроиновых фракциях их, как правило, нет. В керосиновых дистиллатах они уже присутствуют, но в меньших количествах, чем в масляных фракциях, где их содержание доходит до 2—3%. Щелочные соли нефтяных кислот обладают хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки, так называемый мылонафт, используется при изготовлении моющих средств для текстильного производства. Водный раствор натровых солей нафтеновых кислот (40%-ный), получаемый из щелочных отходов керосиновых и дизельных топлив, используется также как высокоэффективное ростовое вещество (НРВ), значительно стимулирующее рост сельскохозяйственных культур. Технические нафтеновые кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и сыларово-перетенных дистиллатов, имеют разнообразное техническое применение: для пропитки шпал, регенерации каучука и т. п. В очень небольших количествах (не превышающих 10% от общего содержания кислых веществ) в нефтях находят также жирные

карбоновые кислоты и фенолы. Так как, считая на нефть, их количества выражаются сотыми долями процента, то практического значения они не имеют.

§ 9. Сернистые соединения нефти

Еще сравнительно недавно большинство промышленных нефтей было малосернистыми и поэтому содержащим серу органическим соединениям нефти уделялось недостаточное внимание. Однако в настоящее время положение резко изменилось. Так, в Советском Союзе теперь в состав почти $\frac{2}{3}$ добываемой нефти в значительном количестве входят серусодержащие вещества.

Такая же тенденция намечается и в зарубежной нефтедобывающей промышленности, где резко возросло значение сернистых нефтей ближнего и среднего Востока. О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженным в процентах. Это определение не дает точного представления о содержании сернистых соединений, если не известен их средний молекулярный вес. Ориентировочно можно принять, что количество сернистых соединений в нефти в 10—12 раз превышает количество серы, найденной по анализу. Конечно, для низкомолекулярных фракций этот коэффициент ниже, а для высокомолекулярных остатков может достигать до 15. Обязательной классификации нефтей по содержанию серы не установлено. Сергиенко предложил разделить все нефти на четыре группы:

- 1) несернистые ($S < 0,2\%$);
- 2) малосернистые ($S = 0,2—1,0\%$);
- 3) сернистые ($S = 1—3\%$);
- 4) высокосернистые ($S > 3\%$).

В Советском Союзе имеются нефти всех четырех типов (табл. 15). Многие сернистые соединения нефти термически неустойчивы. Поэтому при перегонке и тем более при крекинге (при 500°C) в низкокипящих нефтяных дистиллатах накапливаются продукты их распада — сероводород и меркаптаны. Это наиболее активные в химическом отношении сернистые соединения, вызывающие опасную сернистую коррозию металлической аппаратуры. Однако некоторые сернистые нефти при нагревании выделяют сравнительно немного сероводорода и меркаптанов. Видимо, нет смысла вместе перерабатывать нефти, выделяющие и не выделяющие сероводород при нагревании. Айвазов в 1961 г. предложил в качестве критерия для сортировки сернистых нефтей *сероводородное число*, т. е. количество сероводородной и меркаптановой серы, выделяющейся при нагревании нефти в стандартных условиях при 300°C в течение 1 ч в мг/100 г нефти. По сероводородному числу предлагается сортировать нефти на три группы (до 20; 20—100; >100). Определение сероводородного числа в башкир-

ских нефтях показало, что при общем содержании серы в нефтях от 0,7 до 3,3% оно изменялось от 4,2 до 300,6. При этом прямой связи между содержанием серы и термической устойчивостью нефти не наблюдалось.

Таблица 15
Содержание серы в нефтях СССР

Месторождение	Содержание серы, %	Месторождение	Содержание серы, %
Сураханское (Баку)	0,02—0,08	Тюменское (Сибирь)	1,5—2,0
Доссорское (Эмба)	0,11—0,15	Бавлинское (Татарская АССР)	1,22—2,45
Грозненское	0,20—0,25	Ишимбаевское (Башкирская АССР)	2,5—2,95
Майкопское	0,18—0,28	Ставропольское (Куйбышевская область)	2,58
Шанмское (Сибирь)	0,46	Арланское	2,79
Краснокамское (Пермская область)	0,58—0,96	Бугурусланское (Башкирская АССР)	2,92
Марковское (Сибирь)	0,89	Хаудаское (Узбекская ССР)	3,22
Сахалинское	0,33—1,28	Уч-Кизильское (Узбекская ССР)	1,82—6,32
Ухтинское	1,12—1,24		
Туймазинское (Башкирская АССР)	1,47		
Ромашкинское (Татарская АССР)	1,62		

Результаты определения серы в различных дистиллатах не дают точного представления об ее распределении по фракциям нефти, если не приняты специальные меры для предотвращения термического разложения. Однако основная масса сернистых соединений нефти имеет высокий молекулярный вес и температуры кипения, поэтому от 70 до 90% всех сернистых соединений концентрируется в мазуте и гудроне.

Во многих нефтях, например в месторождениях Куйбышевской области, обнаружена элементарная сера. В нефти она находится в растворенном состоянии. При перегонке элементарная сера частично переходит в дистиллатные продукты. Элементарная сера — очень агрессивный агент по отношению к цветным металлам и особенно к меди и ее сплавам.

В некоторых нефтях находится в растворенном состоянии и сероводород. Однако в дистиллатах наличие его чаще всего является следствием термического разложения других сернистых соединений. Сероводород очень токсичен, вызывает коррозию и имеет отвратительный запах. В процессах очистки от должен быть полностью удален.

Подавляющая масса серы входит в содержащие серу органические соединения и смолистые вещества. В различных нефтях обнаружены сернистые соединения следующих типов: меркаптаны, алифатические сульфиды и дисульфиды, тиофаны, тиофены, полициклические сернистые соединения разнообразной структуры. До 1950 г. в нефтях было найдено не более 20—25 индивидуальных

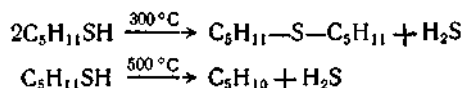
представителей этих классов. В настоящее время число идентифицированных или выделенных из нефти представителей различных сернистых соединений достигает более 120. Как в Советском Союзе, так и в США в последние 15 лет проводятся обширные работы по исследованию содержащих серу соединений нефти. Так, например, Джонсон и другие исследователи в тексасской нефти (1958 г.) нашли 43 различных меркаптана и сульфида. Сотрудниками Башкирского филиала АН СССР под руководством Оболенцева в ишимбаевской, арланской и других восточных нефтях установлено наличие более 40 меркаптанов, сульфидов, тиофанов и др.

Меркаптаны, или тиоспирты, а по новой номенклатуре тиолы, имеют строение $R-SH$. Метилмеркаптан (метантиол) — газ с т. кип. $5,9^\circ C$. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи — жидкости, не растворимые в воде. Температуры кипения меркаптанов C_2-C_6 в пределах $35-140^\circ C$. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом. У низших представителей этот запах настолько интенсивен, что обнаруживается в ничтожных концентрациях ($0,6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6} \%$ для C_2H_5SH). Это их свойство используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта*. Содержание меркаптанов в нефтях невелико. Так, в башкирских и татарских нефтях оно колеблется от 0,1 до 15,1% от общего содержания сернистых соединений. Исключением является сибирская марковская нефть. В бензине из этой нефти определено 0,5% меркаптановой серы при общем содержании серы 1,26%. В бензиновых фракциях ишимбаевской нефти Оболенцев с сотрудниками обнаружили:

Этилмеркаптан	C_2H_5SH
втор-Пропилмеркаптан	$CH_3CH(SH)CH_3$
втор-Бутилмеркаптан	$CH_3CH(SH)C_2H_5$
трет-Бутилмеркаптан	$(CH_3)_3CSH$
α -Метилпропилмеркаптан	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)SH$
Бутилмеркаптан	C_4H_9SH
α, β -Диметилпропилмеркаптан	$CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)SH$
α -Метилбутилмеркаптан	$CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)SH$
Амилмеркаптан	$C_5H_{11}SH$

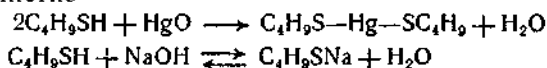
23 индивидуальных представителя меркаптанов (от метилдо октилмеркаптана) были выделены из различных зарубежных нефтей.

При нагревании до $300^\circ C$ меркаптаны образуют дисульфиды с выделением сероводорода, а при более высокой температуре разлагаются на сероводород и соответствующий непредельный углеводород

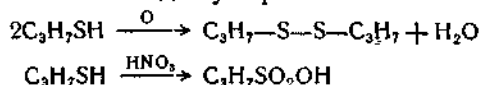


* Одоранты — вещества, сообщающие запах.

По химическим свойствам меркаптаны напоминают спирты. Со щелочами и окислами тяжелых металлов они образуют меркаптиты. Чем выше молекулярный вес меркаптанов, тем легче их меркаптиты гидролизуются водой, что затрудняет их удаление при щелочной очистке



Слабые окислители и даже воздух окисляют меркаптаны до дисульфидов, а сильные — до сульфокислот



Меркаптаны являются очень вредной примесью к товарным продуктам, так как вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах и придают нефтепродуктам отвратительный запах.

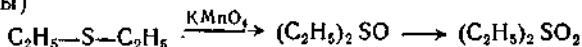
Алифатические сульфиды или тиоэфиры, по новой номенклатуре тиоалканы, имеют строение $R-S-R'$. Это жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C_2-C_7 имеют невысокие температуры кипения и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллат. В бензине ишимбаевской нефти (Оболенцев и др.) в последнее время найдены следующие сульфиды:

	<i>T. кип., °C</i>
Диметилсульфид	37,3
Метилэтилсульфид	66,6
Метилизопропилсульфид	84,8
Диэтилсульфид	92,06
Метилпропилсульфид	95,5
Этилизопропилсульфид	107,4
Этилпропилсульфид	118,5
Дизопропилсульфид	120,0
Пропилизопропилсульфид	132,0
Этил-втор-бутилсульфид	135,65
Дипропилсульфид	142,8
Пропилизобутилсульфид	—
Бутилпропилсульфид	—

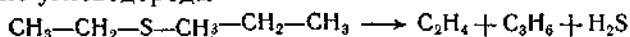
Эти же и некоторые другие сульфиды (всего 24) найдены и в зарубежных нефтях. По количественному содержанию алифатические сульфиды занимают главенствующее место среди всех сернистых соединений, попадающих в светлые дистиллаты. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе составляет от 50 до 80% от суммы сернистых соединений.

По химическим свойствам сульфиды нейтральные вещества, не реагирующие со щелочами. В серной кислоте сульфиды хорошо растворяются. Характерной особенностью их является способность давать устойчивые комплексные соединения со многими соединениями, такими, как: хлорная ртуть, фтористый водород, фтористый бор, сернистый ангидрид и др.

Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов (через сульфоксиды)

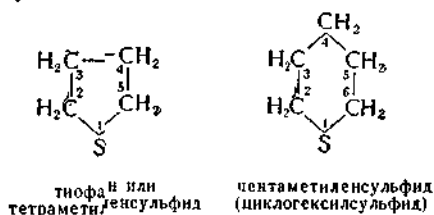


При 400° С и выше сульфиды разлагаются на сероводород и непредельные углеводороды



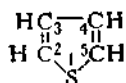
В некоторых нефтях в небольших количествах найдены также дисульфиды $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$. При нагревании они выделяют серу, сероводород и меркаптаны.

Тиофаны или циклические сульфиды (полиметиленсульфиды) найденные в нефтях, представляют собой насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы



Тиофан это жидкость с т. кип. 121,12° С, с неприятным запахом. Пентаметиленсульфид кипит при 141,8° С. Циклические сульфиды с металлами не реагируют, термически они более устойчивы, чем сульфиды с открытой цепью. Из различных нефтей выделено около 20 индивидуальных представителей моноциклических сульфидов, в основном метильных и полиметильных производных тиофана. Значительное число соединений этого типа в последнее время идентифицировано в прямогонных дистиллатах советских сернистых нефтей (Оболенцев, Айвазов и др.). Так, например, в бензиновой фракции арланской нефти в условиях, исключающих вторичное происхождение, найдены 3-метилтиофан, 2,3-, 2,4-, 2,5-диметилтиофаны, 2-метил-5-этилтиофан.

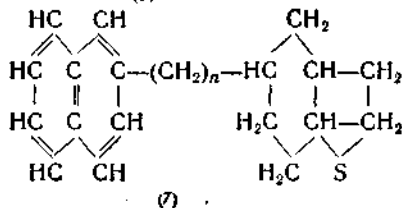
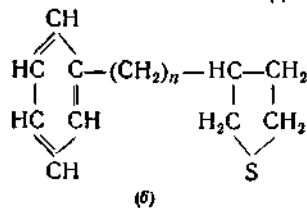
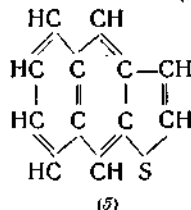
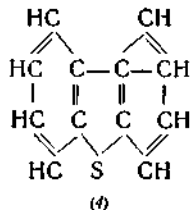
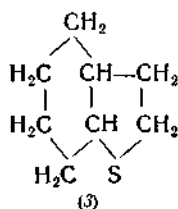
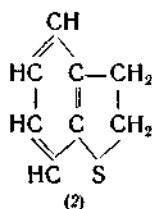
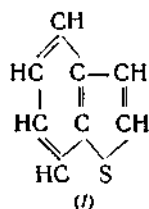
Тиофен был открыт в 1883 г. в каменноугольной смоле.



В дальнейшем присутствие тиофена и его гомологов было показано и в продуктах высокотемпературной переработки нефти. Тиофены весьма термически устойчивы, что и объясняет их наличие в продуктах пиролиза сернистых нефтей. В 1953 г. несколько гомологов тиофена было идентифицировано в калифорнийской нефти. Калантар и другие исследователи в экстракте туймазинского мазута при очистке фенолом фракции 300—400° С обнаружили тиофеновую серу.

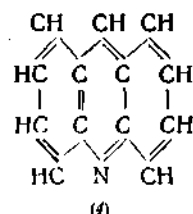
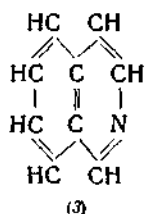
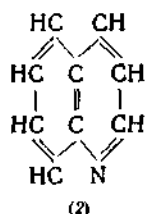
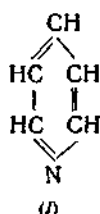
Тиофен и его гомологи представляют собой жидкости с ароматическим запахом, близкие по физическим и химическим свойствам к бензольным углеводородам. В серной кислоте тиофен хорошо растворяется, на чем основана очистка от него каменноугольного бензола.

Высокомолекулярные сернистые соединения, попадающие при разгонке в керосиновые и масляные фракции, имеют в основном полициклическое строение. Характерно, что сернистые соединения выделяются при хроматографическом разделении вместе с ароматическими фракциями, что свидетельствует о близости их строения. Особенно много сернистых соединений (до 60%) выделяется с фракцией бициклических ароматических углеводородов. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных сернистых соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Поэтому, так же как и в случае гибридных углеводородов, о строении этих соединений судят по результатам исследования узких фракций разнообразными химическими и физическими методами. Многие исследователи считают, что в составе большинства молекул высших сернистых соединений имеется тиофановое или тиофеновое кольцо, сконденсированное с углеводородными циклами или связанное с ними через углеродный мостик. Таким образом, наиболее вероятными типами высокомолекулярных сернистых соединений являются такие, в которых основными структурными элементами являются: бензтиофен (1), бензтиофан (2), тионафтен (3), дибензтиофен (4), нафтотиофен (5), неконденсированные системы (6, 7) и им подобные



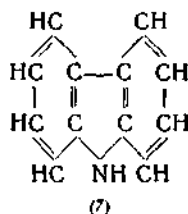
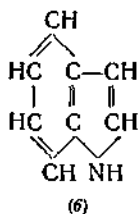
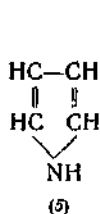
§ 10. Азотистые соединения нефти

Азот в нефтях содержится в малых количествах (табл. 1) не превышающих, как правило, 0,3%. Следовательно, азотистых соединений в нефтях не более 2—3% и максимально в высокосмолистых нефтях до 10%. Большая часть азота концентрируется в тяжелых фракциях и в остаточных продуктах. Азотистые соединения нефти принято делить на основные и нейтральные. Вещества основного характера могут быть отделены от нефти обработкой слабой серной кислотой. Чаще всего применяют смесь 40%-ной кислоты со спиртом. Количество азотистых оснований от суммы всех соединений азота составляет в среднем 30%. При перегонке они попадают в дистиллатные продукты. Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех. В основном они являются гомологами пиридина (1), хинолина (2), изохинолина (3), а также в меньшей степени акридина (4):



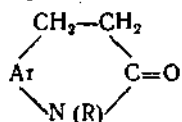
В настоящее время установлено строение многих выделенных из нефти ближайших гомологов азотистых оснований этих классов. Пиридин и его гомологи — жидкости с резким запахом. Пиридин кипит при 115,26°С, является хорошим растворителем. Хинолин и изохинолин имеют т. кип. ~240°С. Изохинолин плавится при 25°С. Акридин кристаллическое вещество с т. пл. 107°С.

Нейтральные вещества составляют большую часть (до 80%) азотистых соединений нефти и концентрируются в высокомолекулярной части нефтей. Строение и свойства их изучены мало. Можно считать доказанным наличие в некоторых нефтях гомологов пиррола (5), индола (6), карбазола (7):



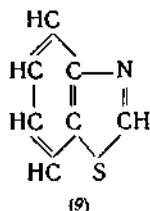
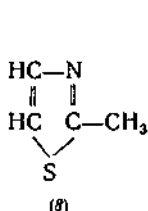
Безингер, Гальперн, Абдурахманов, исследуя азотистые соединения советских нефтей, пришли к выводу, что значительная часть нейтральных веществ содержит помимо азота также и атом

торода, сами же соединения можно отнести к классу ароматических амидов. По данным этих авторов наиболее вероятное строение указанных амидов следующее:



Здесь Ar — ароматический радикал. Водороды метильных групп могут быть замещены различными радикалами. В ромашкинской бензиненной нефти на амидный азот приходится 81% от общего содержания азота 0,2%.

В нефтях обнаружены и другие соединения, содержащие более одного гетероатома. Так, Гусинская в нефти южного Узбекистана показала наличие метилтиазола (8), а Сергеева — бензтиазола (9).



Азотистые соединения как основные, так и нейтральные достаточно термически стабильны, особенно в отсутствие кислорода, и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако отмечено, что при хранении дизельных топлив и мазутов некоторые азотистые соединения вызывают усиленное смолообразование.

В 1934 г. Трейбс открыл наличие в нефтях *порфиринов*. В дальнейшем они были обнаружены во многих нефтях. Строение их показывает, что они близки к красящим веществам крови (гемину) и растений (хлорофиллу). В составе их молекулы имеется четыре пиррольных кольца. Порфирины весьма склонны к образованию комплексных соединений с металлами. В нефтях они находятся как в свободном состоянии, так и в виде комплексов с ванадием, никелем и железом.

§ 11. Смолисто-асфальтеновые вещества нефти

Наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, а часто азот и металлы, называются смолисто-асфальтеновыми веществами. Летучесть их невелика, поэтому при разгонке нефти они концентрируются в основном в остаточных нефтепродуктах. В бензиновый дистиллат они не попадают. Чем

выше пределы кипения фракций, тем больше с ними перегоняется смол. Но доля их не превышает 15% от общего количества в нефти. Смолистые вещества термически и химически неустойчивы и сравнительно легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются. По мнению Добрянского, сернистые и азотистые соединения нефти — это осколки, получаемые при разрушении смол. Как правило, смолистые вещества нейтральны. Их разделение на индивидуальные компоненты — пока совершенно невыполнимая задача. Поэтому изучение их идет по линии упрощения состава, т. е. концентрирования и выделения более узких фракций, имеющих общие свойства. По химическим признакам из всей массы смол можно выделить только незначительное количество веществ кислого характера, так называемые, *асфальтогеновые кислоты*. В природных асфальтах их содержание доходит до 6—7%. По внешнему виду это вязкие темные смолы. Они растворимы в спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их выше единицы. Изучены асфальтогеновые кислоты слабо. Они реагируют со щелочами, но по многим свойствам отличаются от нафтенowych кислот. В их состав помимо углерода, водорода и кислорода входит сера. Вероятно, наряду с карбоксильными группами в их молекулах имеются и гидроксильные группы. При нагревании до 120°С они переходят в ангидриды, а затем в смолистые вещества, уже не способные реагировать со щелочами.

В основу классификации нейтральных смолистых веществ положено их отношение к различным растворителям. По этому признаку принято различать следующие группы:

1. *Нейтральные смолы*, растворимые в легком бензине (петролейном эфире), пентане, гексане.
2. *Асфальтены*, не растворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле.
3. *Карбены*, частично растворимые только в пиридине и сероуглероде (CS_2).
4. *Карбоиды* — вещества, практически ни в чем не растворимые.

Основная масса всех гетероорганических высокомолекулярных веществ относится к нейтральным смолам. Асфальтенов в нефтях значительно меньше нейтральных смол. Карбенов и карбоидов в сырых нефтях почти нет, они характерны для остаточных продуктов термокаталитической переработки нефтяных фракций. Общее содержание смолисто-асфальтеновых веществ в различных нефтях колеблется в широких пределах от 1—2 до 40—45% (табл. 16). В настоящее время в мировой добыче нефти резко возросла доля высокосмолистых нефтей.

При изучении и количественном определении смолисто-асфальтеновых веществ прежде всего отделяют асфальтены, пользуясь тем, что они выпадают в осадок из раствора в легком бензине. Для выделения нейтральных смол исследуемую пробу смешивают с адсорбентом, чаще всего с силикагелем. Смолы, как вещества

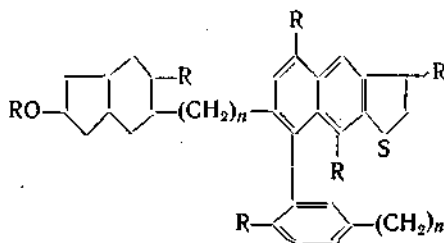
Таблица 16
Содержание смол и асфальтенов в нефтях СССР (вес. %)

Наименование нефти	Асфальтены	Нейтральные смолы	Всего
Удсарская (Эмба)	Следы	1,04	1,04
Грозненская (Грозный)	0	2,0	2,0
Гураханская (Баку)	0	4,0	4,0
Майкопская, легкая	0,4	4,0	4,4
Марковская (Сибирь)	—	4,7	4,7
Долинская	0,7	7,4	8,1
Бавлинская (Татарская АССР)	2,0	10,3	12,3
Ромашкинская (Татарская АССР)	3,8	10,6	14,4
Ставропольская (Куйбышевская область)	2,5	14,4	16,9
Губимазинская (Башкирская АССР)	2,8	16,8	19,6
Небитдагская (Туркменская ССР)	1,3	17,7	19,0
Охтинская (Сахалин)	1,3	17,5	18,8
Бузурусланская (Башкирская АССР)	3,9	16,5	20,4
Ильская	1,4	21,5	22,9
Западно-Сургутская (Тюменская область)	2,35	19,0	21,35
Уч-Кизыльская (Узбекская ССР)	3,9	34,8	38,7
Хаудагская (Узбекская ССР)	8,2	33,0	41,2
Кзыл-Тумшукская (Узбекская ССР)	5,7	38,7	44,4

более поверхностно-активные, удерживаются на поверхности адсорбента прочнее, чем остальные компоненты, условно называемые маслами. Затем масла в аппарате Сокслета отмываются петролейным эфиром. Для десорбции (экстрагирования) смол с поверхности силикагеля могут быть применены различные растворители: ацетон, четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол, спиртобензольная смесь. Следует отметить, что различные растворители извлекают смолы, отличающиеся друг от друга по ряду свойств. При определении суммарного количества нейтральных смол в качестве десорбента используется спирто-бензольная смесь. Так как адсорбция происходит на силикагеле, то нейтральные смолы иногда называют силикагелевыми смолами. *Нейтральные смолы* хорошо растворяются в легком бензине, в нефтяных маслах, а также в бензоле, эфире и хлороформе. Смолы, выделенные из дистиллатов нефти, имеют жидкую и полужидкую консистенцию; выделенные же из гудронов представляют собой почти твердые, но обладающие значительной пластичностью вещества (с мол. вес. от 500 до 1200). Относительная плотность от 0,99 до 1,08. Содержание гетероатомов (O, S, N) колеблется от 3 до 12%. Смолы обладают сильной красящей способностью. Темная окраска дистиллатов, как и сырой нефти, обусловлена в основном присутствием в них нейтральных смол. Характерная особенность нейтральных смол — их способность уплотняться в асфальтены под воздействием таких факторов, как нагревание, обработка адсорбентами или серной кислотой. Особенно легко этот процесс протекает при нагревании и одновременном продувании воздуха. При нагревании без

доступа воздуха до высоких температур нейтральные смолы образуют кокс.

Детальные исследования состава и свойств нейтральных смол, выделенных из 10 советских нефтей, позволили Сергиенко сделать некоторые выводы об их химическом составе и строении. Оказалось, что все исследованные образцы смол содержат кислород и серу. Азот имеется во многих смолах, но бывают смолы и без азота. Значительная часть гетероатомов входит в углеродные циклы, а не играет роль мостиков между ними, как предполагалось ранее. Основными структурными элементами молекул нейтральных смол являются конденсированные циклические системы преимущественно с нафталиновым ядром, соединенные короткими углеродными мостиками с циклопарафиновыми и гетероциклическими кольцами. Во всех кольцах могут быть парафиновые, иногда и циклические заместители. В соответствии с этим строение молекул веществ, входящих в состав нейтральных смол, может быть выражено различными модельными формулами: так, например, для фракции смолы с молекулярным весом 930 эмпирическая формула на основании элементарного анализа оказалась $C_{85}H_{102}SO$. Без учета серы и кислорода это отвечает гомологическому ряду C_nH_{2n-28} . Анализ показал наличие шести колец, из них три ароматических. Для такого гетероорганического соединения Сергиенко предлагает следующую модельную структурную формулу:



Асфальтены — это наиболее высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. По внешнему виду асфальтены — порошкообразные вещества бурого или черного цвета. Относительная плотность их выше единицы; мол. вес порядка 2000. По элементарному составу асфальтены отличаются от нейтральных смол меньшим содержанием водорода (на 1—2%) и соответственно большим содержанием углерода и гетероатомов. Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, в высокомолекулярных ароматических углеводородах и в смолах, но не растворяются в легком бензине, спирте и серном эфире. Асфальтены являются лиофильными коллоидами по отношению к бензолу, смолам и т. п. и лиофобными по отношению к легкому бензину и спирту. Поэтому они хорошо растворяются с набуханием в веществах первой группы и осаждаются из раство-

ров веществами второй группы. Из этого следует, что асфальтены в нефтях находятся в виде коллоидных систем.

При нагревании асфальтены размягчаются, но не плавятся. При температурах выше 300°C они образуют кокс и газ. Под воздействием серной кислоты при нагревании гудронов с продувкой воздуха или в присутствии серы асфальтены способны уплотняться в еще более высокомолекулярные вещества, обогащенные углеродом и кислородом, — карбены. По своему химическому строению асфальтены это полициклические, сильно конденсированные, в значительной мере ароматические системы, связанные с пяти- и шестичленными гетероциклами.

Резюмируя имеющиеся сведения о смолисто-асфальтеновых веществах нефти, можно сказать, что как нейтральные смолы, так и асфальтены представляют собой очень сложные смеси высокомолекулярных гетероатомных соединений. Они различаются между собой (и порой весьма значительно) по молекулярному весу, элементному составу и степени ненасыщенности. В общей формуле (гетероатомов) $\text{C}_n\text{H}_{2n-x}$ значение x в нейтральных смолах колеблется в пределах 10—34, а для асфальтенов может достигать 100—120.

Все смолистые вещества и особенно асфальтены, карбены и карбонды весьма отрицательно влияют на качество смазочных масел. Они ухудшают цвет масла, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т. д. Поэтому при очистке масляных дистиллатов одна из главных задач — удаление смолисто-асфальтеновых веществ. Наряду с этим, смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств и, входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие широко использовать остаточные продукты для разнообразного применения в народном хозяйстве. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы и в строительном деле, производство кровельных изделий.

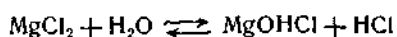
§ 12. Зола нефти. Буровые воды. Нефтяные эмульсии

Различные металлы и другие элементы, входящие в состав гетероорганических соединений, а также соли кислых веществ нефти при сгорании превращаются в окислы и образуют негорючий остаток, который и называют золой. Очевидно, что до количественного определения золы необходимо нефть или нефтепродукт отделять от случайных механических примесей, которые не могут характеризовать химический состав нефти. Содержание золы в нефти очень мало и составляет сотые, реже десятые доли процента. В составе нефтяной золы найдены многие элементы. Чаще и в больших количествах встречаются кальций, магний, железо, алюминий, кремний, ванадий, натрий. Ванадий в золе некоторых

нефтей является преобладающим элементом. В последнее время выяснилось, что ванадий присутствует преимущественно в долях таких сернистых нефтей, как туймазинская, ишимбаевская. Образующиеся при сгорании пентаокись ванадия и другие его соединения являются переносчиками кислорода и поэтому играют роль опасного корродирующего агента. Особенное значение это имеет при использовании остаточных нефтепродуктов с золой, богатой ванадием, в качестве топлива для газотурбинных установок. Лопатки газовых турбин наиболее подвержены ванадиевой коррозии.

При добыче нефти ее почти всегда сопровождают подземные воды, называемые *буровыми*. В буровых водах растворены различные соли, чаще всего хлориды и бикарбонаты натрия, кальция, магния, реже карбонаты и сульфаты. Содержание в этих водах минеральных веществ колеблется в широких пределах — от незначительного до 20%. Интересно отметить, что буровые воды наряду с морскими водорослями служат сырьевой базой для производства йода. Йод в виде иодистого натрия содержится в буровых водах в количествах порядка 30—80 мг/л. Его выделение ведется химическим путем.

Нефть и вода взаимно плохо растворимы. Поэтому отделение основной массы воды от нефти простым отстаиванием не представляет большого труда, если при добыче не образовалась водно-нефтяная эмульсия. Перерабатывать эмульгированную нефть невозможно. Однако, если даже эмульсия не образовалась, то незначительное количество воды все же остается в нефти в растворенном или во взвешенном состоянии. Вместе с водой в нефть попадают и минеральные соли, что влечет за собой коррозию нефтеперегонной аппаратуры. Растворенные в буровой воде хлористые соли при повышенной температуре гидролизуются с выделением соляной кислоты



а разбавленные кислоты легко реагируют с железом. Хлористый кальций гидролизует труднее. Особенно опасное развитие получает процесс коррозии при переработке сернистых нефтей, так как при этом сероводород и соляная кислота действуют на железо совместно. Кроме того, сероводород даже при низких температурах реагирует в присутствии влаги с железом.

Итак, мы видим, что вода и содержащиеся в ней соли являются вредными примесями. Поэтому перед переработкой нефти должна подвергаться деэмульсации, обезвоживанию и обессоливанию на специальных установках.

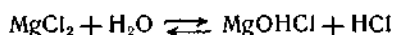
Остановимся несколько подробнее на вопросе о *нефтяных эмульсиях*.

Эмульсией называется такая система двух взаимно-нерастворимых или не вполне растворимых жидкостей, в которых одна содержится в другой во взвешенном состоянии в виде бесчисленных микроскопических капелек. Жидкость, в которой распреде-

нефтей является преобладающим элементом. В последнее время выяснилось, что ванадий присутствует преимущественно в золотых таких сернистых нефтях, как туймазинская, ишимбаевская. Образующиеся при сгорании пятаки ванадия и другие его соединения являются переносчиками кислорода и поэтому играют роль опасного корродирующего агента. Особенное значение это имеет при использовании остаточных нефтепродуктов с золой, богатой ванадием, в качестве топлива для газотурбинных установок. Лопатки газовых турбин наиболее подвержены ванадиевой коррозии.

При добыче нефти ее почти всегда сопровождают подземные воды, называемые *буровыми*. В буровых водах растворены различные соли, чаще всего хлориды и бикарбонаты натрия, кальция, магния, реже карбонаты и сульфаты. Содержание в этих водах минеральных веществ колеблется в широких пределах — от незначительного до 20%. Интересно отметить, что буровые воды наряду с морскими водорослями служат сырьевой базой для производства йода. Йод в виде иодистого натрия содержится в буровых водах в количествах порядка 30—80 мг/л. Его выделение ведется химическим путем.

Нефть и вода взаимно плохо растворимы. Поэтому отделение основной массы воды от нефти простым отстаиванием не представляет большого труда, если при добыче не образовалась водонефтяная эмульсия. Перерабатывать эмульгированную нефть невозможно. Однако, если даже эмульсия не образовалась, то незначительное количество воды все же остается в нефти в растворенном или во взвешенном состоянии. Вместе с водой в нефть попадают и минеральные соли, что влечет за собой коррозию нефтеперегонной аппаратуры. Растворенные в буровой воде хлористые соли при повышенной температуре гидролизуются с выделением соляной кислоты



а разбавленные кислоты легко реагируют с железом. Хлористый кальций гидролизует труднее. Особенно опасное развитие получает процесс коррозии при переработке сернистых нефтей, так как при этом сероводород и соляная кислота действуют на железо совместно. Кроме того, сероводород даже при низких температурах реагирует в присутствии влаги с железом.

Итак, мы видим, что вода и содержащиеся в ней соли являются вредными примесями. Поэтому перед переработкой нефти должна подвергаться деэмульсации, обезвоживанию и обессоливанию на специальных установках.

Остановимся несколько подробнее на вопросе о *нефтяных эмульсиях*.

Эмульсией называется такая система двух взаимно-нерастворимых или не вполне растворимых жидкостей, в которых одна содержится в другой во взвешенном состоянии в виде бесчисленных микроскопических капелек. Жидкость, в которой распреде-

тены эти капельки, называется *дисперсной средой*, а вторая жидкость, распределенная в дисперсной среде, *дисперсной фазой*.

При движении нефти в буровых скважинах она весьма интенсивно перемешивается с буровой водой. В различных стадиях переработки нефть и ее погоны, например при защелачивании, также тесно соприкасаются с водой. В этих случаях часто и образуются стойкие нефтяные эмульсии. Расслаивание нефтяных эмульсий на два резко разграниченных слоя — воды и нефти — в «естественных условиях» иногда наступает по истечении весьма длительного времени. В литературе описаны эмульсии, не разрушавшиеся годами. Однако чаще всего происходит частичное расслаивание, после которого между слоями воды и нефти остается промежуточный эмульсионный слой.

Стойкие эмульсии по внешнему виду представляют собой густые мазеобразные массы от светло-желтого до темного цвета. Эмульсии, образовавшиеся после водно-щелочной промывки нефтепродукта, иногда имеют почти белый сметанообразный вид. Вязкость эмульсий значительно выше вязкости воды и нефти.

Нефтяные эмульсии чаще всего представляют собой эмульсии типа «вода в нефти», в которых дисперсной средой является нефть, а дисперсной фазой — вода, такая эмульсия — *гидрофобна*: в воде она всплывает, а в бензине или других растворителях равномерно распределяется.

Реже встречаются эмульсии типа «нефть в воде», в которых дисперсной средой служит вода; такая эмульсия — *гидрофильна*: в воде она равномерно распределяется, а в бензине тонет.

Образование эмульсий связано с молекулярно-поверхностными явлениями.

Поверхностный слой жидкости на границе с воздухом или другой жидкостью, как известно, характеризуется определенным поверхностным натяжением, т. е. силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностное натяжение нефти и нефтепродуктов колеблется в пределах 0,02—0,05 н/м (20—50 дн/см). Опыты показывают, что добавление некоторых веществ к чистым нефтяным погонам вызывает понижение их поверхностного натяжения на границе с водой. Вообще говоря, это явление носит общий характер. Иногда вещества при растворении даже в очень малых концентрациях существенно понижают поверхностное натяжение растворителя. Вещества, способные понижать поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными*. Характерная особенность этих веществ в том, что в их состав входит, как правило, углеводородный радикал (гидрофобная часть молекулы) и какая-либо полярная группа (гидрофильная часть молекулы). Понижение поверхностного натяжения двухфазной жидкой системы на границе раздела фаз в результате воздействия полярных веществ объясняется тем, что добавленное вещество распределяется неравномерно в том компоненте системы, который является по отношению к нему растворителем. Концент-

рация его у поверхности раздела фаз будет более высокой, чем во всем объеме растворителя. Иными словами, добавленное полярное вещество будет адсорбироваться поверхностным слоем растворителя и тем самым понижать его поверхностную энергию. В результате на границе раздела фаз образуется адсорбционный слой, который можно рассматривать как пленку молекул поверхностно-активного вещества на поверхности растворителя.

Всякая эмульсия, в том числе и нефтяная, может образоваться только тогда, когда механическое воздействие на смесь двух взаимно нерастворимых жидкостей будет вызывать диспергирование, т. е. дробление жидкости на очень мелкие капельки. Ясно, что чем меньше поверхностное натяжение жидкостей, тем легче будет идти образование капелек, т. е. увеличение общей поверхности жидкости, так как оно будет требовать меньшей затраты работы. Однако после перемешивания двух чистых, нерастворимых друг в друге жидкостей стойкость полученной эмульсии обычно невелика. Более тяжелая жидкость будет оседать на дно, капельки дисперсной фазы, сталкиваясь друг с другом, объединятся в более крупные. Оба эти процесса и приведут к расслаиванию эмульсии на два слоя. Только при очень высокой степени дисперсности, когда диаметр капелек дисперсной фазы измеряется десятками долями микрона (10^{-7} м) и межмолекулярные силы уравнивают гравитационные силы, разрушение эмульсии становится затруднительным.

Иначе обстоит дело, когда смесь двух нерастворимых жидкостей находится в условиях, способствующих диспергированию, и в ней присутствует какое-либо поверхностно-активное вещество, понижающее поверхностное натяжение за счет образования адсорбционного слоя. Во-первых, это способствует дроблению капелек, а во-вторых (что имеет решающее значение), капельки будут теперь окружены не молекулами дисперсной среды, а прочной пленкой адсорбционного слоя. В этом случае образуются стойкие, трудно расслаивающиеся эмульсии, так как капельки дисперсной фазы, защищенные своеобразным панцирем — адсорбционной пленкой, не могут сливаться друг с другом. В некоторых случаях толщина этих пленок такова, что их можно рассматривать в микроскоп.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются *эмульгаторами*. При образовании водно-нефтяных эмульсий роль эмульгаторов играют полярные вещества, присутствующие в нефти или образующиеся при ее переработке. Такими эмульгаторами являются смолисто-асфальтеновые вещества и соли нафтеновых кислот.

Характер эмульсии зависит от свойств эмульгатора. В сырой нефти обыкновенно образуется гидрофобная эмульсия типа «вода в нефти», так как эмульгаторами в этом случае являются смолы. Они хорошо растворяются в нефти и не растворяются в воде. Следовательно, смолы адсорбируются на поверхности раздела нефть — вода, попадая в поверхностный слой со стороны нефти,

и создают прочную оболочку вокруг капелек воды. Аллюминиевые, кальциевые, магниевые и железные мыла нефтяных кислот также хорошо растворимы в нефти и ее дистиллатах; поэтому они и способствуют образованию гидрофобных эмульсий. Наоборот, нагровые мыла нефтяных кислот (продукт реакции при щелочной очистке) хорошо растворимы в воде и хуже в углеводородах. Поэтому они адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают пленкой капельки нефти и таким образом способствуют образованию гидрофильной эмульсии типа «нефть в воде».

Разрушение нефтяных эмульсий является важной технологической задачей. Деэмульсация нефти осуществляется и при добыче нефти прямо в скважинах и на специальных промысловых и заводских установках. Для разрушения эмульсии применяются различные методы: отстой с подогревом, воздействие переменного электрического поля высокого напряжения, добавление деэмульгаторов. В качестве деэмульгаторов можно применять различные кислоты, соли, щелочи, органические растворители и сильные поверхностно-активные вещества. В основном действие деэмульгаторов заключается в том, что они тем или иным путем воздействуют на пленку эмульгаторов, разрушая или ослабляя ее.

Наибольшее распространение в качестве деэмульгаторов нашли поверхностно-активные вещества типа натриевых солей высокомолекулярных жирных и сульфокислот. В последнее время предложены и начинают использоваться различные сложные синтетические и полимерные продукты с большой поверхностной активностью. Эффективные деэмульгаторы должны иметь значительно большую поверхностную активность, чем эмульгаторы, и вместе с тем меньшую механическую прочность адсорбционной пленки.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ДИСТИЛЛАТОВ

§ 13. Плотность и удельный вес

Напомним, что плотность определяет количество покоящейся массы в единице объема. В системе СИ плотность измеряется в кг/м^3 ; однако применяются пока и другие единицы плотности — г/см^3 , кг/л . На практике имеют дело чаще с безразмерной величиной — относительной плотностью. Относительной плотностью нефти или нефтепродукта называется отношение их массы при температуре определения к массе чистой воды при $+4^\circ\text{C}$, взятой в том же объеме. Плотность воды при $+4^\circ\text{C}$ имеет наибольшее значение и принята за единицу. В СССР принято определять относительную плотность при 20°C , что обозначается символом ρ_{20}^{20} . В отличие от плотности удельным весом называется вес единицы объема, т. е., иначе говоря, сила притяжения к земле единицы объема. В системе СИ удельный вес измеряется в ньютонах на кубический метр (н/м^3). На практике имеют дело с относительным удельным весом, т. е. отношением веса нефтепродукта при 20°C к весу чистой воды при 4°C в том же объеме (d_4^{20}). Так как вес вещества пропорционален его массе, то относительные плотности и удельные веса численно равны.

Отметим также, что поскольку плотность воды при 4°C равна 1 г/см^3 , то относительная плотность нефти и нефтепродуктов численно совпадает с их плотностью при 20°C в г/см^3 . Плотность и удельный вес зависят от температуры. Очевидно, что с повышением температуры плотность нефтепродуктов и нефти уменьшается. Для большинства нефтей и нефтяных фракций, особенно в наиболее широких интервалах температур (от 0° до 50°) зависимость удельного веса и плотности от температуры имеет линейный характер (Менделеев), что выражается формулой:

$$\gamma = \frac{d_1 - d_2}{t_2 - t_1}$$

Здесь γ при $t_2 - t_1 = 1$ представляет собой изменение удельного веса (плотности) на 1°C , или так называемую температурную поправку. Пользование этой формулой позволяет вычислять плотность (удельный вес) при температуре t_2 , если известно d_1 при t_1 .

$$d_2 = d_1 - \gamma(t_2 - t_1)$$

Значение поправок γ для нефтепродуктов с различными плотностями приведены в табл. 17.

Таблица 17

Температурные поправки при определении плотности нефтепродуктов

Плотность, г/см ³	Поправка на 1°C, г/см ³	Плотность, г/см ³	Поправка на 1°C, г/см ³	Плотность, г/см ³	Поправка на 1°C, г/см ³
0,700—0,710	0,000897	0,791—0,800	0,000778	0,871—0,880	0,000673
0,711—0,720	0,000884	0,801—0,810	0,000765	0,881—0,890	0,000660
0,721—0,730	0,000870	0,811—0,820	0,000752	0,891—0,900	0,000647
0,731—0,740	0,000857	0,821—0,830	0,000738	0,901—0,910	0,000633
0,741—0,750	0,000844	0,831—0,840	0,000725	0,911—0,920	0,000620
0,751—0,760	0,000831	0,841—0,850	0,000712	0,921—0,930	0,000607
0,761—0,770	0,000818	0,851—0,860	0,000699	0,931—0,940	0,000594
0,771—0,780	0,000805	0,861—0,870	0,000686	0,941—0,950	0,000581
0,781—0,790	0,000792				

Определение плотности и удельного веса проводится ареометрами (нефтеденсиметрами) и весами Мора — Вестфалья или более точным пикнометрическим методом. Если определение ведется при какой-то температуре t , то, пользуясь той же формулой, можно всегда рассчитать d_4^{20} :

$$d_4^{20} = d_4^t + \gamma(t - 20)$$

Отметим, что если для нефтей с различной плотностью температурная поправка колеблется в пределах от 0,000897 до 0,000581, то для индивидуальных ароматических углеводородов она гораздо выше (для бензола 0,001067). Поэтому для сильно ароматизованных продуктов стандартными табличными данными пользоваться нельзя.

Плотность большинства нефтей меньше единицы и в среднем колеблется от 0,80 до 0,90. Высоковязкие смолистые нефти, близкие к природным асфальтам, имеют плотность, близкую к единице. Наоборот, так называемые белые нефти из газоконденсатных месторождений очень легки ($d_4^{20} = 0,75 - 0,77$). На величину плотности нефти влияет много факторов. Главные из них — содержание растворенных газов и смол, фракционный, а для дистиллатов также и химический состав. Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются; например, для фракций ишимбаевской нефти мы имеем следующие данные:

Пределы кипения, °C	Плотность, г/см ³	Пределы кипения, °C	Плотность, г/см ³
60—95	0,7017	300—350	0,8832
95—122	0,7328	350—400	0,8932
122—150	0,7577	400—450	0,9043
150—200	0,7842	450—500	0,9111
200—250	0,8255	500—550	0,9310
250—300	0,8610	Вся нефть	0,8680

Плотность узких фракций нефти сильно зависит от химического состава. Ароматические углеводороды обладают наибольшей плотностью, парафиновые наименьшей, а нафтеновые занимают промежуточное положение. Следовательно, даже по величине плотности можно делать предварительные выводы об особенностях химического состава бензинов и керосинов, а тем более узких фракций. Как будет видно из дальнейшего изложения, величина плотности входит в различные комбинированные константы, характеризующие нефтепродукты. Без знания плотности нельзя также рассчитать структурно-групповой состав высококипящих фракций нефти. Для некоторых товарных нефтепродуктов плотность является нормируемой константой. Для индивидуальных углеводородов, принадлежащих к одному гомологическому ряду, плотности любого углеводорода находится в эмпирической зависимости от числа углеродных атомов (C) или от молекулярного веса (M), в соответствии с формулой, предложенной Смиттенбергом:

$$X = X_{\infty} + \frac{K'}{M + Z'} = X_{\infty} + \frac{K}{C + Z}$$

где X — физические константы углеводорода, в том числе и плотность;

X_{∞} — предел физической константы при бесконечно большом числе атомов углерода;

K и Z — постоянные величины, характерные для данного гомологического ряда. Находятся экспериментально-расчетным путем.

Таблица 18

Расчетные формулы для подсчета плотности углеводородов при 20° C в зависимости от молекулярного веса

Гомологический ряд углеводородов	Расчетная формула	Гомологический ряд углеводородов	Расчетная формула
n -Алканы C_nH_{2n+2}	$\rho = 0,8513 - \frac{18,374}{M + 9,5}$	n -Алкилциклогексаны C_nH_{2n} (цикл)	$\rho = 0,8513 - \frac{7,361}{M}$
n - α -Алкены α - C_nH_{2n}	$\rho = 0,8513 - \frac{16,081}{M + 6,2}$	n -Алкилбензолы C_nH_{2n-6}	$\rho = 0,8513 - \frac{0,750}{M - 5}$
n -Алкилциклопентаны C_nH_{2n} (цикл)	$\rho = 0,8513 - \frac{8,393}{M}$		

Для расчета плотности при 20°С Смиттенберг вывел эмпирические формулы для пяти гомологических рядов углеводородов (табл. 18).

§ 14. Молекулярный вес

Средний молекулярный вес многих нефтей 250—300. Напомним, что первый представитель жидких углеводородов нефти — пентан — имеет мол. в. 72. У наиболее высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти, смол и асфальтенов мол. вес 100—2000. Знание молекулярного веса нефтяных погонов необходимо при структурно-групповом анализе масляных фракций, при определении содержания непредельных углеводородов методами окисных и бромных чисел, при различных технологических расчетах.

Замечено, что молекулярные веса фракций с одинаковыми пределами кипения, но выделенные из разных нефтей, близки между собой. Поэтому во многих случаях можно пользоваться экспериментальными данными, приведенными в табл. 19. Войновым показано, что для парафиновых углеводородов средний молекулярный вес ($M_{ср}$) зависит от их средних температур кипения ($t_{ср}$).

Таблица 19
Молекулярные веса ($M_{ср}$) пятидесятиградусных нефтяных фракций (по Добрянскому)

Фракция	$M_{ср}$	Фракция	$M_{ср}$	Фракция	$M_{ср}$	Фракция	$M_{ср}$
50—100	90	200—250	155	350—400	260	500—550	412
100—150	110	250—300	187	400—450	305	550—600	480
150—200	130	300—350	220	450—500	350		

Расчетная формула, предложенная Войновым, часто применяется для светлых дистиллатов нефтяного происхождения.

$$M_{ср} = 60 + 0,3t_{ср} + 0,001t_{ср}^2$$

Средняя температура кипения определяется по данным стандартной разгонки и по специальным графикам.

При экспериментальном определении молекулярного веса пользуются криоскопическим и эбулиоскопическим методами. При определении молекулярного веса криоскопическим методом наблюдают за понижением температуры замерзания раствора исследуемого вещества в выбранном растворителе по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя (Δt) и рассчитывают молекулярный вес (M) по формуле

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

где K — криоскопическая постоянная данного растворителя;
 g — вес растворенного исследуемого вещества;
 G — вес растворителя.

Криоскопическая постоянная (K) — понижение температур замерзания раствора, содержащего 1 моль вещества в 1000 г растворителя. Она не зависит от природы растворяемого компонента.

В качестве растворителей для определения молекулярного веса нефтяных продуктов чаще всего применяют бензол ($K=5,12$) а для более высокомолекулярных фракций нафталин ($K=6,9$) камфору ($K=40,0$). Следует иметь в виду, что на точность определения сильно влияет способность молекул растворенного вещества к ассоциации в растворе, к чему особенно склонны высокомолекулярные компоненты нефти. Чем разбавленнее раствор, тем возможность ассоциации меньше.

При определении молекулярного веса эбулиоскопическим методом наблюдают за повышением температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя ($\Delta t_{\text{кип}}$) и расчет ведут по аналогичной формуле. В качестве растворителей применяют бензол ($K_b=2,64$), нитробензол ($K_b=5,2$) и некоторые другие вещества.

Как понижение температуры замерзания, так и повышение температуры кипения в разбавленных растворах по сравнению с чистым растворителем являются следствием закона Рауля. По этому закону упругость пара растворителя в разбавленных растворах пропорциональна его молярной концентрации. Как закон, так и следствия из него справедливы только в тех случаях, когда растворенный компонент не склонен ни к диссоциации, ни к ассоциации.

Определение молекулярных весов ведут в приборах, снабженных термометрами Бекмана, при помощи которых Δt можно измерять с точностью до сотых и даже тысячных долей градуса. Наиболее достоверные результаты получаются при выполнении сериальных определений, в которых концентрация исследуемого продукта меняется от 2 до 5%, и дальнейшей экстраполяции полученных данных до нулевой концентрации по кривой, построенной в координатах молекулярный вес — концентрация вещества в растворителе.

§ 15. Вязкость

Вязкостью или внутренним трением жидкости называется свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое жидкость оказывает перемещению ее частиц под влиянием действующей на них силы. Внутреннее трение слоев данной жидкости — ее характерное физическое свойство, в котором проявляются межмолекулярные силы сцепления. Величина вязкости зависит от природы жидкости, т. е. от ее химического строения и молекулярного веса. От

видно, что для таких сложных смесей, как нефть и нефтепродукты, вязкость является функцией их химического группового состава.

По закону Ньютона сила внутреннего трения жидкости (f) зависит от площади соприкосновения ее слоев (S), от разности скоростей их относительного движения (Δv), расстояния между слоями (Δh) и от молекулярных свойств жидкости.

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

Здесь η — коэффициент пропорциональности, зависящий от молекулярных сил сцепления данной жидкости, получивший название коэффициента внутреннего трения, или *динамической вязкости*. В пределе при Δh , стремящейся к нулю, формула приобретает вид:

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

где $\frac{dv}{dh}$ — градиент скорости, который характеризует ее изменение и направлении, перпендикулярном к плоскости соприкосновения слоев.

Наличие этого градиента скорости хорошо выявляется при изучении движения жидкостей в стеклянных трубках. Оказывается, что тончайшая пленка жидкости, ближайшая к поверхности трубки, как бы пристает к ней и становится неподвижной. Вызывается это тем, что сила молекулярного сцепления между молекулами жидкости и стекла больше, чем между молекулами жидкости. Если мы теперь представим остальной объем жидкости в виде отдельных минимальных по толщине цилиндрических (коаксиальных) слоев, то оказывается, что они движутся с различными скоростями. При этом чем ближе слой жидкости к центру трубки, тем скорость его больше. В этом торможении движения отдельных слоев жидкости друг относительно друга и проявляется сила внутреннего трения.

За единицу динамической вязкости принят один пуаз (пз) или его сотая доля сантипуаз (спз). В системе СГС пуаз — это динамическая вязкость жидкости, оказывающей взаимному перемещению двух ее слоев площадью в 1 см^2 , находящихся друг от друга на расстоянии 1 см и перемещающихся друг относительно друга со скоростью 1 см/сек , силу сопротивления, равную 1 дин . Размерность пуаза в этой системе $\text{дин} \cdot \text{сек/см}^2$ или $\text{г/см} \cdot \text{сек}$. В системе СИ единица динамической вязкости имеет размерность $\text{н} \cdot \text{сек/м}^2$ или $\text{кг/м} \cdot \text{сек}$. Эта единица в 10 раз больше пуаза. Следовательно, $1 \text{ пз} = 0,1 \text{ н} \cdot \text{сек/м}^2$. На практике чаще пользуются единицами *кинематической вязкости*, которая представляет собой отношение динамической вязкости жидкости к ее плотности при одной и той же температуре. Единицей кинематической вязкости (ν) является один стокс (ст). Его сотая доля сантистокс (сст). Раз-

мерность стока в системе СГС $\text{см}^2/\text{сек}$, а в системе СИ $\text{м}^2/\text{сек}$. Эта величина в 10000 раз больше стока. Следовательно, $1 \text{ ст} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{сек}$.

Кинематическая вязкость нефтей различных месторождений изменяется в довольно широких пределах от 2 до 300 сст при 20°С . Однако в среднем вязкость (ν_{20}) большинства нефтей редко превышает 40—60 сст . Кинематическая вязкость — основная физико-механическая характеристика нефтяных смазочных масел. Именно от величины вязкости зависит способность смазочного масла при рабочей температуре осуществлять гидродинамический режим смазки, т. е. обеспечивать замену сухого трения жидким и тем самым предотвращать износ материала. Поэтому для смазочных масел, предназначенных для определенного вида машин и механизмов, величина вязкости (ν_{50} или ν_{100}) является нормируемым показателем.

На величину вязкости большое влияние оказывает температура. Чем ниже температура, тем вязкость больше. Кривые зависимости вязкости от температуры далеко не одинаковы для разных жидкостей. Многие жидкости с температурой очень значительно меняют свою вязкость; особенно сильно повышается вязкость таких жидкостей при температурах, близких к температуре застывания. При повышении температуры в диапазоне $50\text{—}100^\circ$ вязкость меняется уже незначительно. Так как многие нефтяные масла работают в широком диапазоне температур, то характер температурной кривой вязкости служит для них важной эксплуатационной характеристикой. Ясно, что масла с пологой температурной кривой наиболее качественны.

Вальтер предложил эмпирическую формулу для сложной зависимости кинематической вязкости от абсолютной температуры (T). Если применять ее в логарифмической форме

$$\lg \lg (\nu_t + 0,6) = A - B \lg T$$

то эта зависимость принимает линейный характер. Это позволяет построить логарифмическую сетку (номограмму), по которой можно определять вязкость при заданной температуре, если известна вязкость при каких-либо двух других температурах.

Определение вязкости проводится в приборах — *вискозиметрах* — различных конструкций. В основе методики определения лежит измерение времени истечения определенного объема испытуемой жидкости через калиброванный капилляр стеклянного вискозиметра. Пуазейль еще в 1840 г. вывел следующую эмпирическую зависимость между динамической вязкостью, давлением (P), под которым движется жидкость, объемом жидкости (V), протекающим за время τ через капилляр, и размерами капилляра (r — радиус, l — длина):

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

Ввиду постоянства геометрических размеров данного вискозиметра формула Пуазейля для обычных расчетов упрощается введением в нее постоянных величин (постоянная вискозиметра)

$$\eta = DP\tau \text{ и } V = K\tau$$

Константы D и K определяются при калибровке вискозиметров по эталонным жидкостям с известной вязкостью.

Для многих нефтепродуктов нормируется так называемая *условная вязкость*, определяемая в вискозиметре типа Энглера.

Условной вязкостью называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл испытуемого нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20°С. Условная вязкость величина относительная (следовательно безразмерная) и выражается в условных градусах. Точность определения вязкости в условных градусах недостаточна.

Между величинами условной (ВУ) и кинематической вязкости выведена следующая эмпирическая зависимость: для ν от 1 до 120 сст

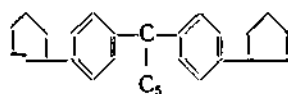
$$\nu_t = \left(7,24 ВУ_t - \frac{6,25}{ВУ_t} \right) \text{ сст}$$

для $\nu > 120$ сст

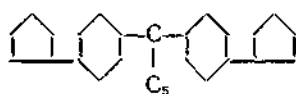
$$\nu_t = 7,4 ВУ_t \text{ или } ВУ_t = 0,135 \nu_t$$

Для нефтяных фракций по мере увеличения их молекулярного веса и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, например, если вязкость бензинов при 20°С ~ 0,6 сст, то тяжелые остаточные масла характеризуются ν_{20} порядка 300—100 сст. Из отдельных компонентов нефти наибольшей вязкостью обладают смолистые вещества; из углеводородов наименьшая вязкость отмечается у алканов нормального строения, в том числе и у расплавленных парафинов. Знание вязкости нефти и нефтепродуктов необходимо для различных расчетов технологического оборудования, а для масел и других тяжелых нефтепродуктов — с эксплуатационной точки зрения. Очищенные нефтяные масла, как правило, не содержат в значительных количествах твердых парафинов и смолистых веществ. Следовательно, на величину вязкости масел влияет строение гибридных и полициклических углеводородов, входящих в их состав. Многие исследователи синтезировали высокомолекулярные углеводороды самого разнообразного строения и определяли их физические константы, в том числе и вязкость. Из этих данных можно сделать некоторые выводы о влиянии структурных элементов гибридных углеводородов на величину их вязкости. Естественно, что эти выводы справедливы только для углеводородов одинакового или близкого молекулярного веса.

1. При одинаковой конфигурации молекулы наличие нафтеновых колец часто повышает вязкость и иногда очень существенно по сравнению с ароматическими кольцами. Например *

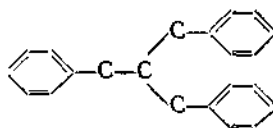


$$\eta_{50^\circ} = 78 \text{ сПз}$$

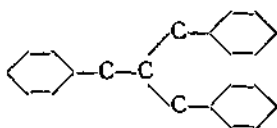


$$\eta_{50^\circ} = 444 \text{ сПз}$$

Это относится также и к углеводородам только с шестичленными циклами:



$$\nu_{37,8} = 25,7 \text{ сСт}$$



$$\nu_{37,8} = 170 \text{ сСт}$$

2. Чем больше циклов в молекуле, тем выше вязкость.
3. Чем больше в молекулах сложных углеводородов боковых парафиновых цепей при одинаковом числе одинаковых колец, тем также выше вязкость.
4. Разветвление боковых цепей, в свою очередь, увеличивает вязкость.

§ 16. Оптические и электрические свойства нефти

К оптическим свойствам нефти относят цвет, флуоресценцию и так называемую оптическую активность.

Большинство нефтей окрашено в красно-коричневый, коричневый, а некоторые и в черный цвет. Слабоокрашенных, а тем более бесцветных нефтей встречается мало. Так называемые белые нефти очень легки, не содержат смолистых веществ и имеют, как правило, газоконденсатное происхождение. Углеводороды нефти бесцветны. Тот или иной цвет нефтям придают содержащиеся в них смолисто-асфальтеновые и, вероятно, сернистые соединения. Поэтому, чем тяжелее нефть, чем больше она содержит смолисто-асфальтеновых веществ, тем цвет ее темнее. Глубокая очистка нефтяных дистиллятов позволяет получить бесцветными даже такие высокомолекулярные нефтепродукты, как масла и парафин.

Флуоресценцией называется свечение в отраженном свете. Это явление характерно для сырых нефтей и нефтепродуктов. Всем известно, как переливаются цветами спектра нефтяные загрязнения, плавающие в водоемах, или какой специфический синеватый

* Е. И. Багрий, П. И. Санин, Ал. А. Петров, Нефтехимия № 4 457 (1963).

оттенков на свету имеет керосин. Флуоресцируют даже очищенные дистиллаты, хотя цвет отлива меняется с зеленого на фиолетовый. Причины флуоресценции нефти точно неизвестны. Однако известны индивидуальные вещества, флуоресцирующие сами по себе и вызывающие свечение при добавлении к нефти. Это различные полициклические ароматические углеводороды. Интересно, что очень глубокая очистка ликвидирует флуоресценцию. Практического значения флуоресценция не имеет; однако ее следует гасить, если фракция нефти применяется как рабочая жидкость в каких-либо приборах.

Под оптической деятельностью органических веществ понимают их способность вращать плоскость поляризации прямолинейно поляризованного светового луча. Напомним, что прямолинейно поляризованным называется такой луч, колебания которого происходят лишь в одной плоскости. Плоскость поляризации перпендикулярна плоскости, в которой происходят колебания света. Поляризованный луч по выходе из оптически активной среды колеблется уже в плоскости, смещенной вправо или влево на некоторый угол по отношению к плоскости поляризации. Большинство нефтей вращает плоскость поляризации вправо. Оптическая активность характерна для органических веществ, имеющих асимметричный атом углерода, т. е. атом, соединенный с четырьмя различными группами. В нефтях таких веществ может быть много, но конкретно, какие из них сообщают оптическую активность нефти, — пока неизвестно. Доказано только, что углеводороды фракций до 200°С — парафины, нафтеновые кислоты, высокомолекулярные ароматические углеводороды — не вращают плоскости поляризации. Имеются предположения, что оптически активными веществами нефти могут быть продукты глубокого разложения холестерина (вторичный полициклический спирт $C_{28}H_{48}O$) или другие насыщенные вещества полициклического строения. Способность большинства нефтей вращать плоскость поляризации лишь раз подтверждает органическое происхождение нефти, так как оптическая активность присуща только органическим веществам живой природы. Практического применения при исследовании состава нефтей это свойство не получило.

Если облучать нефть и другие природные битуминозные образования ультрафиолетовыми лучами, то они начинают светиться, люминесцировать. Это свойство замечено у смол, полициклических ароматических углеводородов, порфиринов и других высокомолекулярных веществ. На основе подробного изучения этого явления было разработано несколько разновидностей люминесцентного анализа для качественного и количественного определения битуминозных веществ в горных породах, водах, глинистых растворах, применяемых при бурении скважин, а также для непосредственного анализа нефтей и битумов. Применяется этот метод главным образом при геолого-разведочных работах. Анализ проводится на приборах — люминескопах.

В практике исследования химического состава нефти и особенно при структурно-групповом анализе большое значение имеет показатель преломления углеводородов и нефтяных фракций. Показатель преломления, или коэффициент рефракции, и плотность являются важнейшими физическими константами индивидуальных соединений. С помощью этих констант устанавливается чистота синтезированных или выделенных из нефти веществ.

Если луч света переходит из одной среды, например из пустоты или воздуха, в другую, то он меняет свою скорость и направление. Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления и называется показателем преломления, который, следовательно, характеризует оптическую плотность среды. Абсолютная величина показателя преломления зависит также от длины волны падающего света и температуры. Поэтому в символе показателя преломления (n) должно быть указано и то, и другое. Чаще всего определяют n_D^{20} , т. е. показатель преломления для желтой линии натрия ($\lambda_0 = 589$ мкм) при 20°C . Определение ведется либо на дневном свете, либо при освещении лампой с парами натрия на приборах — рефрактометрах с точностью до 0,0001. При особо точных работах пользуются прецизионными приборами, обеспечивающими пятый знак после запятой. Точность определения имеет большое значение, потому что абсолютные величины показателей преломления у разных углеводородов близки (табл. 20). Как видно из таблицы, наименьшие показатели преломления (при близком молекулярном весе) у алканов, наибольшие — у ароматических углеводородов. Зависимость показателя

Таблица 20

Показатели преломления некоторых углеводородов различных классов

Число углеродных атомов в молекуле	Алканы		Алкены		Цикланы		Ароматические	
	углеводород	n_D^{20}	углеводород	n_D^{20}	углеводород	n_D^{20}	углеводород	n_D^{20}
C_5	Пентан	1,3575	Пентен-1	1,3715	Циклопентан	1,4065	—	—
C_6	Гексан	1,3749	Гексен-1	1,3879	Циклогексан	1,4262	Бензол	1,5011
C_7	Гептан	1,3876	Гептен-1	1,3998	Метилциклогексан	1,4230	Толуол	1,4962
C_8	Октан	1,3974	Октен-1	1,4087	Этилциклогексан	1,4330	Этилбензол	1,4939
C_9	Нонан	1,4054	Нонен-1	1,4157	Пропилциклогексан	1,4371	Пропилбензол	1,4920
C_{10}	Декан	1,4119	Децен-1	1,4217	Бутилциклогексан	1,4408	Бутилбензол	1,4898

преломления (n_D^{20}) от молекулярного веса (M) хорошо подчиняется формулам Смиттенберга:

n -Алканы	$1,4752 - \frac{9,591}{M + 9,5}$
n - α -Алкены	$1,4752 - \frac{7,868}{M + 6,2}$
n -Алкилциклопентаны	$1,4752 - \frac{5,498}{M}$
n -Алкилциклогексаны	$1,4752 - \frac{4,822}{M}$
n -Алкилбензолы	$1,4752 - \frac{1,578}{M - 26,2}$

Показатели преломления углеводородов находятся во взаимной функциональной зависимости от их плотностей. Так, например, для алканов от C_6 до C_{18} установлено следующее весьма точное соотношение:

$$n_D^{20} = 0,52167\rho + 1,03104$$

или

$$\rho_4^{20} = \frac{n_D^{20} - 1,03104}{0,52167}$$

Часто для различных расчетов и сопоставлений плотность и показатель преломления объединяют в комплексные константы. К ним относятся: *удельная рефракция, рефрактометрическая разность, удельная дисперсия.*

Для удельной рефракции (r) Гладстон и Дэйл предложили формулу:

$$r = \frac{n_D - 1}{\rho}$$

Однако чаще пользуются формулой Л. Лоренца и Г. Лорентца:

$$r = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

В обеих формулах n_D и ρ — для одной и той же температуры.

Рефрактометрическая разность Ri (параметр рефракции, ингерцепт рефракции) предложена Куртцом и Уором

$$Ri = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2}$$

Эта константа интересна тем, что она имеет постоянное или близкое к нему значение для отдельных классов углеводородов (табл. 21),

Таблица 21

Рефрактометрическая разность (R_i) углеводородных рядов

Гомологический ряд	R_i	Гомологический ряд	R_i
Алканы	1,0461	Полициклические нафты	1,0285
Моноциклические нафты	1,0400	Моноциклические ароматические	1,0627

Удельной дисперсией δ называется отношение разности показателей преломления для двух различных частей спектра к плотности:

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4$$

где n_F — показатель преломления для голубой линии водорода ($\lambda_F = 4861$ мкм)

n_C — показатель преломления для красной линии водорода ($\lambda_C = 6563$ мкм).

При исследовании химического состава узких фракций нефти, как уже указывалось, большое значение приобрели такие спектральные методы, как:

- 1) анализ по спектрам комбинационного рассеяния света;
- 2) анализ по спектрам поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра;
- 3) масс-спектропия.

Комбинационное рассеяние света было открыто советскими физиками академиками Ландсбергом и Мандельштамом в 1928 г. Одновременно оно было обнаружено также и индийским ученым Раманом, по имени которого иногда этот метод называют раманспектропией. Это явление заключается в том, что при пропускании света определенной длины волны через вещество, молекулы этого вещества частично поглощают электромагнитные колебания и тем самым возбуждаются, а затем испускают их, но уже с другой длиной волны. Наоборот, ранее возбужденные молекулы могут отдать часть своей энергии излучаемому свету. Таким образом, в спектре рассеянного света, помимо линии, частота которой совпадает с частотой источника света, появляются по обе стороны от нее дополнительные линии слабой интенсивности, расположенные симметрично от центральной линии. Частоты и интенсивности этих дополнительных линий характерны для данного рассеивающего вещества. В настоящее время имеются подробные атласы спектров комбинационного рассеяния света очень многих индивидуальных углеводородов, что и дает возможность применять этот метод для идентификации, а иногда и для оценки количественного содержания тех или иных углеводородов в исследуемых узких фракциях.

Инфракрасные спектры поглощения. Любое соединение в той или иной степени поглощает падающие на него инфракрасные лучи в определенной области длин волн. Это проявляется в виде полос поглощения в инфракрасном спектре данного соединения. В зависимости от сложности молекул число полос поглощения колеблется от 2—3 до нескольких десятков. Полосы поглощения определяют молекулу в целом, а некоторые из них характерны для отдельных атомных группировок и структурных особенностей молекулы (например, для групп CH_2 , CH_3 двойной связи и т. п.). Спектр смесей представляет собой наложение спектров отдельных соединений. Следовательно, изучая инфракрасные спектры поглощения, можно качественно расшифровать состав углеводородной смеси, а по интенсивности полос в отдельных случаях определять и количественный состав последней. Идентификация ароматических углеводородов хорошо проводится также и по спектрам поглощения в ультрафиолетовой части спектра.

Масс-спектрометрия. Масс-спектральный метод анализа основан на ионизации потоком электронов в паровой фазе в глубоком вакууме исследуемой углеводородной смеси. Образующийся при этом поток ионов в магнитном поле делится на группы в зависимости от их масс. Ионизацию ведут таким путем, что происходит не только ионизация, но и распад молекул углеводородов с образованием осколочных ионов. Между структурой соединения и его масс-спектром существуют определенные зависимости, которые и положены в основу количественного анализа этим физическим методом. Для каждого класса углеводородов характерно образование определенного ряда осколочных ионов. В магнитном поле, в зависимости от массы и заряда, полученные ионы движутся по различным траекториям. В конечном итоге ионы направляются на фотопластинку, и на ней получается масс-спектр. Каждый углеводород дает на масс-спектрограмме свои характерные полосы, по которым и ведется в дальнейшем расшифровка спектрограмм.

Электрические свойства нефти. Безводные нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Значение относительной диэлектрической постоянной (ϵ) нефтепродуктов колеблется около двух, что в 3—4 раза меньше таких изоляторов, как стекло ($\epsilon=7$), фарфор ($\epsilon=5-7$), мрамор ($\epsilon=8-9$). У безводных, чистых нефтепродуктов электропроводность совершенно ничтожна. Это свойство широко используется на практике. Так, твердые парафины применяются в электротехнической промышленности в качестве изолятора, а специальные нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное) для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры в электро- и радиопромышленности. Высоковольтное изоляционное масло С-220 используется для наполнения кабелей высокого давления. Во всех перечисленных случаях нефтяные масла применяются для изоляции токонесущих частей и отчасти для отвода тепла.

Высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Их разряд может вызвать искру, а следовательно загорание нефтепродуктов, что приводит к пожарам и взрывам. Образование статического электричества может произойти от ряда самых разнообразных причин. Например, при полоскании в нефтяных растворителях шелковых или шерстяных тканей происходит их электризация. В момент вынимания ткани из растворителя проскакивает искра. При перекачке нефтепродуктов в результате трения о трубы или ударов жидкой струи также возникают заряды, иногда очень высокого напряжения. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т. п.

§ 17. Растворяющая способность и растворимость нефти и углеводородов

Нефть и жидкие нефтепродукты хорошо растворяют иод, серу, сернистые соединения, различные смолы, растительные и животные жиры. Это свойство широко используется в технике. Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает специальные бензиновые и лигроиновые фракции в качестве растворителей для различных отраслей промышленности. В резинотехнической промышленности для приготовления резинового клея применяется бензин «галоша». Для лакокрасочной промышленности в качестве летучих растворителей вырабатываются узкие лигроиновые фракции (уйит-спирит, нефта). Бензины-растворители используются также для извлечения растительных масел, чистки одежды и других целей.

Следует отметить, что из индивидуальных углеводородов лучшими растворителями жиров и масел являются низкомолекулярные ароматические: бензол, толуол, ксилолы. Однако вследствие повышенной токсичности применение их ограничено.

Нефть растворяет также различные газы: воздух, окись углерода, углекислый газ, сероводород, метан, этан, пропан, бутан и др. Поэтому сырая нефть подвергается общей дегазации, а низкипящие фракции и продукты переработки — физической стабилизации, в процессе которой происходит отделение газообразных углеводородов.

В воде ни нефть, ни углеводороды практически не растворяются. Их взаимная растворимость ничтожна и не превышает сотых долей процента. В тех случаях, когда при эксплуатации нефтепродуктов присутствие воды недопустимо даже в самых малых количествах, содержание воды контролируется специальными методами анализа.

Из углеводородов в воде в несколько больших количествах растворяются ароматические. Худшая растворимость у алканов

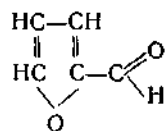
При увеличении молекулярного веса растворимость углеводородов в воде снижается.

Весьма нежелательные последствия наблюдаются даже при незначительном растворении влаги в моторных топливах. Карбюраторные и реактивные топлива особенно при повышенном содержании ароматических углеводородов, обладая свойством гигроскопичности, могут обогащаться влагой из воздуха. При понижении температуры часть воды начинает выделяться сначала в виде мельчайших капелек, и топливо мутнеет. При температуре ниже нуля вода замерзает, и мелкие кристаллики льда могут забить топливные фильтры. Для предотвращения этого опасного явления приходится добавлять, например, к реактивным топливам в виде присадок спирты, которые увеличивают растворимость воды в топливе при низких температурах.

Хорошими растворителями при обыкновенной температуре для нефти, ее фракций и жидких углеводородов являются: бензол, диэтиловый эфир, хлороформ, сероуглерод, четыреххлористый углерод. В этиловом и амиловом спиртах растворимы только низкокипящие фракции нефти.

Для технологии разделения углеводородных смесей, а также очистки высококипящих нефтяных фракций большое практическое значение получили так называемые селективные (избирательные) растворители.

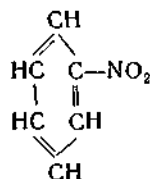
Так, например, ароматические углеводороды селективно растворяются в жидком сернистом ангидриде, фурфуроле, левулиновой кислоте, нитробензоле



фурфурол



левулиновая кислота



нитробензол

растворяющих углеводородов других классов. Смолистые вещества и полициклические ароматические углеводороды хорошо растворимы при обычных температурах в феноле, крезоле, фурфуроле, нитробензоле.

Решающее значение при применении селективных растворителей имеет температура. Любая система растворитель — растворяемое вещество характеризуется температурой, при которой и выше которой наступает полное растворение. Эта температура называется *критической температурой растворения* (КТР). Очевидно, если в смеси находятся вещества, растворяющиеся в данном растворителе при разных температурах, то появляется возможность их количественного разделения. В этом и состоит принцип применения селективных растворителей для очистки масел.

Действительно, если, например, одна группа компонентов масла (A) полностью растворяется в данном растворителе (P) при температуре T_1 , а остальные компоненты масла (B) начинают заметно растворяться только при значительно более высокой температуре T_2 , то ясно, что при смешении масла с растворителем P при температуре T_1 получатся два слоя. Один из них — это раствор веществ A в растворителе P (*раствор экстракта*), другой — чистые вещества B (*рафинат*). В этом идеальном случае после разделения слоев и отгонки растворителя P исходное масло будет количественно разделено на фракции A и B без всяких потерь и без изменения химического строения компонентов, входящих в состав A и B . На практике таких идеальных селективных растворителей не существует. Полного количественного разделения не достигается. Кроме того, рафинат всегда содержит некоторое количество растворителя и поэтому называется *раствором рафината*. Таким образом, отгонку растворителя приходится осуществлять от обеих частей: экстрактной и рафинатной. Как правило, все нежелательные компоненты нефтяных дистиллатов: смолистые вещества, кислородные и сернистые соединения, непредельные углеводороды, полициклические гибридные углеводороды с короткими боковыми цепями попадают в раствор экстракта. Это объясняется тем, что они в применяемых растворителях (нитробензоле, феноле, фурфуроле) имеют низкие КТР. В этих же растворителях парафины, малоциклические наftenовые, ароматические и гибридные углеводороды и в особенности с длинными цепями насыщенного характера обладают значительно более высокими КТР и поэтому попадают в раствор рафината.

Однако возможен и обратный случай, когда растворитель хорошо растворяет основную массу полезных компонентов при низких температурах и, наоборот, осаждает из раствора такие нежелательные примеси, как твердые углеводороды или смолы. К таким растворителям прежде всего относятся жидкий пропан, а также различные смеси: ацетон+бензол+толуол, дихлорэтан+бензол и др. Подобные растворители применяются в процессах деасфальтизации и депарафинизации.

Деасфальтизация — отделение смолисто-асфальтовых веществ от очищаемого продукта обыкновенно проводится с жидким пропаном. Жидкий пропан при 40—60° С полностью растворяет все углеводородные компоненты, включая и твердые, и, наоборот, осаждает смолы и асфальтены. Для сохранения пропана в жидком состоянии процесс деасфальтизации проводят под давлением 40 ат. **Депарафинизация** жидким пропаном ведется, наоборот, при низких температурах (от —30 до —40° С). При этих температурах твердые углеводороды выкристаллизовываются и благодаря их плохой растворимости в жидком пропане при низких температурах выпадают из раствора. Все остальные компоненты масла при этом растворяются в жидком пропане. После отфильтровывания парафина растворитель отгоняется от депарафинизированного масла.

В случае применения для депарафинизации смешанных растворителей роль их компонентов различна. Так, например, при депарафинизации с помощью смеси: ацетон+бензол+толуол назначение компонентов смеси следующее. Ацетон при низких температурах не растворяет парафина, что позволяет его отделять. Однако, так как растворяющая способность ацетона по отношению к остальным компонентам невелика, то для ее усиления добавляют бензол. Учитывая, что бензол легко застывает в смесь, для понижения температуры застывания прибавляют еще и толуол. В случае ведения процесса при температуре ниже -35°C применяется смесь ацетон+толуол.

Подробнее все вопросы, связанные с очисткой селективными растворителями, разбираются в учебниках по технологии нефти.

В аналитической практике при исследовании химического состава углеводородных смесей большое распространение получили критические температуры растворения углеводородов в анилине или так называемые *анилиновые*

точки (АТ). Анилиновые точки, как и вообще КТР, зависят от строения молекул исследуемых углеводородов и количественного соотношения растворителя и растворяемого вещества. Для данной пары веществ зависимость между соотношением их объемов и КТР выражается кривой (рис. 3). Применительно к анилину точка А на этой кривой называется *максимальной анилиновой точкой*. Однако при анализе бензинов обычно определяют *равнообъемные анилиновые точки*, так как для большинства углеводородов, кипящих до 200°C , максимум на кривой КТР отвечает примерно соотношению растворителя и растворяемого углеводорода 1:1.

В табл. 22 приведены значения анилиновых точек для углеводородов различных гомологических рядов и молекулярного веса. Данные этой таблицы показывают, что по мере увеличения молекулярного веса в гомологических рядах анилиновые точки углеводородов возрастают. Наиболее важным является то обстоятельство, что для углеводородов близкого молекулярного веса, но различного строения разница в значениях анилиновых точек весьма значительна. Самые низкие анилиновые точки у ароматических углеводородов. Далее следуют алкены, цикланы и самые высокие анилиновые точки у алканов. Такая большая разница в анилиновых точках и послужила основанием для создания аналитической методики определения группового химического состава углеводородных смесей (см. стр. 128).

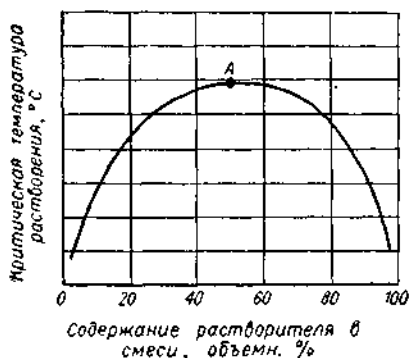


Рис. 3. Общий вид кривой КТР.

Таблица 22

Англиновые точки (АТ) углеводородов различных классов и различного молекулярного веса

Число углеродных атомов в молекуле	Алканы	АТ, °С	Цикланы	АТ, °С	Алкены	АТ, °С	Ароматические углеводороды	АТ, °С
C ₅	Пентан	71,7	Циклопентан	16,6	Пентен-1	19,6	—	—
C ₆	Гексан	69,1	Метициклопентан Циклогексан	34 31	Гексен-1	22,7	Бензол	< -30
C ₇	Гептан	70,0	1,2-Диметициклопентан Метициклогексан	47,8 41	Гептен-1	27	Толуол	< -30
C ₈	Октан	72	1,2,3-Триметициклопентан 1,3-Диметициклогексан	57,8 51,7	Октен-1	32,4	м- и п-Ксилолы о-Ксилол	< -30 < -20
C ₉	Нонан	74,9	Бутициклопентан Пропилициклогексан 1,2,4-Триметициклогексан	50,5 50 59	Нонен-1	38,6	Мезитилен и про- пилбензол Кумол	< -30 < -15
C ₁₀	Декадан	89,5	Октициклогексан	74,7	Тетрадецен-1	59,8	Фенилтолан	< -20
C ₂₀	Гексакосан	116	11-Циклопентилгептэйкозан 3-Циклогексилэйкозан	106 107,7	—	—	Фенилэйкозан	61

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

§ 18. Детонация топлива в двигателях с принудительным воспламенением

Авиационные, автомобильные и тракторные поршневые двигатели внутреннего сгорания с принудительным воспламенением от искры работают по четырехтактному циклу. В первом такте — всасывание — топливно-воздушная рабочая смесь заполняет цилиндр двигателя и нагревается к концу такта в двигателях, работающих на бензине до $80-130^{\circ}\text{C}$, и до $140-205^{\circ}\text{C}$ в керосиновых двигателях. Во втором такте — сжатие — давление смеси возрастает до $10-12$ бар*, а температура — до $150-350^{\circ}\text{C}$. В конце хода сжатия с некоторым опережением смесь воспламеняется от электрической искры. Хотя время сгорания топлива очень мало — тысячные доли секунды, но оно все же сгорает постепенно, по мере продвижения фронта пламени по камере сгорания. Фронтом пламени называется тонкий слой газа, в котором протекает реакция горения. При *нормальном сгорании* фронт пламени распространяется со скоростью $20-30$ м/сек. Температура сгорания достигает $2200-2800^{\circ}\text{C}$, а давление газов сравнительно плавно возрастает до $30-50$ бар в автомобильных двигателях и до 80 бар в авиационных. В третьем такте (рабочий ход) реализуется энергия сжатых продуктов сгорания и во время четвертого такта цилиндр двигателя освобождается от продуктов сгорания.

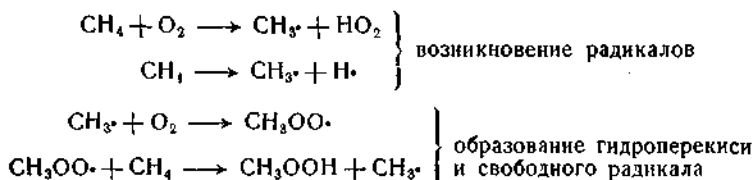
В поршневых авиационных и автомобильных двигателях в качестве топлива применяются бензины, а в тракторных — керосины. Важнейшее эксплуатационное требование к этим видам моторных топлив — обеспечение *нормального бездетонационного сгорания* в двигателях, для которых эти топлива предназначены.

* Бар = 10^5 н/м²

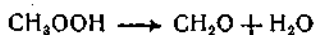
Детонацией называется особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе. При детонации только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция топливного заряда (до 15—20%), находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате скорость распространения пламени возрастает до 1500—2500 м/сек, а давление нарастает не плавно, резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводит к вибрации и вызывает характерный металлический стук, являющийся главным внешним признаком детонационного сгорания. Другие внешние признаки детонации: появление в выхлопных газах клубов черного дыма, а также резкое повышение температуры стенок цилиндра. Детонация — явление очень вредное. На детонационных режимах мощность двигателя падает, удельный расход топлива возрастает, работа двигателя становится жесткой и неровной. Кроме того, детонация вызывает прогорание и коробление поршней и выхлопных клапанов, перегрев и вывод из строя электрических свечей и другие неполадки. Износ двигателя ускоряется, а межремонтные сроки укорачиваются. При длительной работе в режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях.

Явление детонации находит объяснение в кинетических и химических особенностях реакций окисления и сгорания углеводородов топлива. Эти реакции очень сложны, протекают по радикальноцепному механизму и в сильной степени зависят от температуры. Уже во время всасывания и сжатия происходит как бы предварительная химическая подготовка топливной смеси к сгоранию. Углеводороды топлива вступают в реакции окисления кислородом воздуха. Первыми промежуточными продуктами являются гидроперекиси (ROOH). Это нестойкие, высокоактивные вещества. Они разлагаются с образованием свободных радикалов, вовлекают в реакцию все новые и новые молекулы углеводородов. Следовательно, реакции окисления идут с самоускорением. Возникают новые активные центры, развиваются новые цепи реакций.

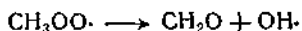
В качестве примера рассмотрим схему окисления метана



При повышении температуры гидроперекиси разлагаются с образованием альдегидов:



Разложение перекисного радикала также приводит к образованию альдегида и гидроксильного радикала:



Накапливающиеся в реакционной смеси радикалы $\text{CH}_3\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ и др. очень активны и автокатализируют дальнейшее окисление исходного углеводорода.

Очевидно, что более высокомолекулярные углеводороды топлива окисляются легче, и реакции сопровождаются распадом углеводородной цепи.

После воспламенения рабочей смеси от искры цепные реакции предпламенного окисления резко ускоряются в связи с повышением температуры и давления. Концентрация перекисей в рабочей смеси перед фронтом пламени возрастает, и появляется так называемое *холодное пламя*. Холодным пламенем называется своеобразное свечение реакционной смеси в результате возбуждения реагирующих молекул от тепла, выделяющегося при реакции окисления, и взрывного разложения накопившихся перекисей. В результате распространения холодного пламени в рабочей смеси продолжает возрастать количество перекисей, альдегидов, свободных радикалов. Такая активизация смеси приводит к образованию вторичного холодного пламени. Температура повышается еще выше. В несгоревшей части смеси возрастает концентрация окиси углерода и различных активных частиц. В реакции окисления вовлекаются больше половины молекул не сгоревшей смеси. В результате последняя часть топливного заряда вместе с образовавшейся окисью углерода мгновенно самовоспламеняются. Холодное пламя превращается в горячее, что и приводит к образованию детонационной волны и скачкообразному подъему давления. Следовательно, короче говоря, детонационное сгорание последней части топливного заряда происходит вследствие накопления до определенной предельной концентрации высокоактивных частиц, которые реагируют со скоростью взрыва, в результате вся несгоревшая часть горючей смеси мгновенно самовоспламеняется (теория Соколика). Очевидно, чем выше скорость образования перекисей в данной рабочей смеси, тем скорее возникает взрывное сгорание, тем раньше нормальное распространение фронта пламени перейдет в детонационное и последствия детонации скажутся сильнее. Отсюда следует, что основным фактором, от которого зависит возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива, так как известно, что склонность к окислению у углеводородов различного строения при сравнимых условиях резко различна. Если в топливе преобладают углеводороды, не образующие в условиях предпламенного окисления значительного количества перекисей, то взрывного распада не произойдет, смесь не перенасытится активными частицами, и сгорание будет проходить с обычными скоростями, без детонации.

Наряду с химическим составом топлива, на развитие детонации значительное влияние оказывают конструкция самого двигателя и режим его эксплуатации. Не вдаваясь в подробности, отметим только, что в наибольшей степени способствуют детонации увеличение степени сжатия и повышение давления наддува, так как в обоих этих случаях растут температуры и давления. А это, как мы видели, будет способствовать накоплению и разложению перекисей. Степень сжатия (ϵ) характеризуется отношением полного объема цилиндра двигателя к объему камеры сгорания. Чем выше степень сжатия, тем больше термический коэффициент полезного действия двигателей, в которых сгорание происходит при постоянном объеме:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\epsilon^{K-1}}$$

где K — показатель адиабаты c_p/c_v .

В современных автомобильных двигателях $\epsilon=6,5-8$ и имеется тенденция к ее увеличению, так как это приведет к дальнейшему повышению литровой мощности и экономичности двигателей.

Наддувом называется принудительное питание двигателя воздухом. С помощью наддува в поршневых авиационных двигателях компенсируют нехватку воздуха, связанную с понижением давления в высших слоях атмосферы. Этим же путем форсируют двигатели для достижения наибольшей мощности при взлете и в других необходимых случаях. Ясно, что при увеличении в цилиндре двигателя количества воздуха можно подать и больше топлива. Литровая мощность при этом возрастает, причем тем больше, чем выше давление наддува.

Итак, возникло противоречие между необходимостью улучшать конструкцию двигателей с принудительным зажиганием и невозможностью эксплуатации таких двигателей без детонации. Это противоречие разрешается дальнейшим улучшением качества топлива и применением антидетонаторов.

Значительное влияние на детонацию имеет состав воздушно-топливной смеси, который характеризуется коэффициентом избытка воздуха α :

$$\alpha = \frac{L}{L_0}$$

где L — действительное количество воздуха, поступающего в двигатель (в кг);

L_0 — теоретически необходимое количество воздуха для полного сгорания 1 кг топлива (в кг).

Для предельных углеводородов и бензина $L_0=15$ кг, а для ароматических $L_0=13,5$ кг.

При обогащении смеси топливом ($\alpha < 1$), как и при сильном обеднении ($\alpha > 1$) детонация снижается. Наибольшая склонность к детонации проявляется при α 0,95—1,05, т. е. на смесях, близ-

ных к теоретическому соотношению топлива и воздуха. На практике богатыми смесями называют смеси при α 0,6—0,8 и бедными при α 0,9—1,1.

Поршневые авиадвигатели с искровым зажиганием при взлете форсируют режим с помощью наддува. Для подавления могущей возникнуть при этом детонации приходится обогащать рабочую смесь, хотя это и связано с перерасходом топлива. Автомобильные двигатели и авиационные при работе на крейсерском режиме эксплуатируются на бедных смесях.

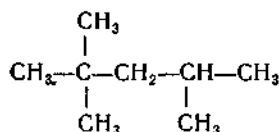
При увеличении угла опережения зажигания детонация увеличивается, так как при этом удлиняется предпламенный период окисления топлива. На детонацию оказывают влияние также конструкция камеры сгорания, число оборотов, отложения нагаров в цилиндре двигателя и другие факторы.

Оценка детонационной стойкости (ДС) или антидетонационных свойств углеводородов и топлив проводится на стационарных одноцилиндровых двигателях. В основе всех методов оценки ДС лежит принцип сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных топлив. В качестве основного эталонного топлива выбран 2,2,4-триметилпентан или *эталонный изооктан*, а за меру детонационной стойкости *октановое число*.

Октановым числом называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному (по объему) содержанию изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с нормальным гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания



гептан



2, 2, 4-триметилпентан
(эталонный изооктан)

Октановое число самого изооктана принято равным 100, а нормального гептана — 0. Следовательно, если испытуемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей, например, из 70% изооктана и 30% гептана, то его октановое число равно 70. Октановое число — нормируемый показатель детонационной стойкости автомобильных бензинов, тракторных керосинов и лигроинов, а также авиационных бензинов при работе на бедных смесях и без применения наддува.

Октановые числа определяются на специальных испытательных установках при строго стандартных условиях. Имеется несколько методов определения октановых чисел, отличающихся друг от друга режимом испытания. В Советском Союзе оценка

топлив ведется по «моторному» и «исследовательскому» методам. Октановые числа бензинов, определенные по «исследовательскому» методу, всегда на несколько единиц выше. Поэтому, когда приводятся данные по октановым числам, всегда надо оговаривать метод их определения.

Для оценки ДС авиационных бензинов при работе двигателей на богатых смесях и с применением наддува нормируемым показателем является *сортность* топлива.

Сортность топлива на богатой смеси — это характеристика, показывающая величину мощности двигателя (в процентах) при работе на испытуемом топливе по сравнению с мощностью, полученной на эталонном изоктане, сортность которого принимается за 100.

Например, если бензин оценивается сортностью 115, это означает, что при работе на испытательной установке в условиях наддува и на богатой смеси этот бензин обеспечил максимальную мощность, на 15% более высокую, чем при работе на чистом изоктане.

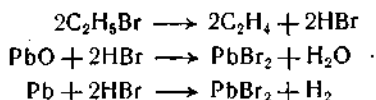
Оценка ДС авиационных топлив по двум показателям — октановому числу и сортности — необходима ввиду различия в условиях сгорания топлива на богатых смесях и с применением наддува по сравнению с работой двигателя без наддува и на бедных смесях. Практика показала, что топлива, имеющие близкие октановые числа, но различный химический состав, могут оказывать резко различными по ДС в условиях форсированного режима авиадвигателя.

Одним из путей повышения детонационной стойкости топлива для двигателей с зажиганием от искры является применение *антидетонаторов*.

Антидетонаторы — это вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0,5% с целью значительного улучшения антидетонационных свойств.

Достаточно эффективным, применяемым во всех странах, антидетонатором является тетраэтилсвинец — $Pb(C_2H_5)_4$, или, сокращенно, ТЭС, который уже при 200—250°С легко распадается на свинец и свободные радикалы (этил). Согласно теории Соколика наличие свободных радикалов в топливно-воздушной среде замедляет образование перекисей в предпламенный период. Это приводит к снижению их концентрации перед фронтом пламени, и, следовательно, переход нормального сгорания в детонационное затрудняется. В свою очередь, и атомарный свинец уже при более высоких температурах, т. е. на более поздней стадии процесса горения, дезактивирует различные частицы, образующиеся при бурном распаде перекисей. Это также приводит к ослаблению детонации. В чистом виде ТЭС применять нельзя, так как на клапанах, свечах и стенках цилиндра накапливается свинец и окис свинца, что конечно нарушает работу двигателя. Для удаления свинцовистого нагара к ТЭС добавляют так называемые *выноски* — различные галогеналкилы. При термическом разло

вещи последние выделяют галогенводород или галоген. Они об-
рабатывают со свинцом и окисью свинца соли, которые при высоких
температурах двигателя находятся в парообразном состоянии

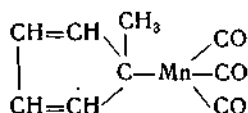


Эти соли вместе с выхлопными газами благодаря своей лету-
щести выводятся из цилиндра двигателя. В качестве выносителей
применяются дибромэтан, бромистый этил, α -монохлорнафталин,
дибромпропан. Смесь ТЭС и выносителей называется *этиловой*
жидкостью. В Советском Союзе сейчас выпускается этиловая жид-
кость П-2 следующего состава (в вес. %):

ТЭС	55
Дибромпропан	34,5
α -Монохлорнафталин	5,5
Краситель (красный)	0,1

ТЭС, а следовательно, и этиловая жидкость очень ядовиты;
при обращении с ней и содержащими ее «этилированными» бен-
зинами необходимо соблюдать специальные правила предосторо-
жности. Чтобы легко отличать этилированные бензины, этило-
вая жидкость подкрашивается. Добавляется этиловая жидкость
к бензинам в количестве от 1,5 до 4 мл на 1 кг топлива. Добавле-
ние этиловой жидкости свыше 4 мл/1 кг уже не приводит к даль-
нейшему повышению октановых чисел, но вызывает усиленное
отложение свинцовистого нагара; следовательно, не только бес-
полезно, но и вредно.

Сравнительно недавно в качестве нового антидетонатора был
широко испытан и начал применяться на практике метилцикло-
пентадиентрикарбонил марганца $(CO)_3MnC_5H_4CH_3$. Он получил
сокращенное название МЦТМ. Его строение:



МЦТМ — маловязкая жидкость светло-янтарного цвета. Хо-
рошо растворяется в углеводородах и органических растворите-
лях и не растворим в воде. Токсичность МЦТМ значительно мень-
шая, чем у ТЭС, и в этом его главное преимущество. Бензин, со-
держащий МЦТМ, практически не токсичнее чистого бензина.
Антидетонационный эффект от добавления МЦТМ в ряде случаев
выше, чем от добавления ТЭС. При совместном использовании
ТЭС и МЦТМ их антидетонационное действие суммируется. Ма-
ксимальный эффект отмечен при добавлении значительного коли-
чества ТЭС и малых количеств МЦТМ — порядка 0,05—0,25 г на

1 кг топлива. К недостаткам нового антидетонатора, пока еще полностью не преодоленным, относятся: во-первых, его высокая стоимость и, во-вторых, способность отлагать нагар на свечах. При высоких температурах это ведет к резкому снижению сопротивлению изолятора свечи и появлению перебоев в работе двигателя.

§ 19. Детонационная стойкость углеводородов и топлив

Изучение детонационной стойкости индивидуальных углеводородов (ДС) позволило установить зависимость этого важного свойства от химического строения углеводородов и имело большое значение для подбора и создания различных сортов горючего для разнообразных двигателей.

При изучении ДС углеводородов и топлив выясняют их поведение на бедных и богатых смесях, т. е. определяют октановые числа и сортность. Кроме того, устанавливается их восприимчивость к ТЭС. Приемистость к ТЭС оценивается числом единиц, на которое увеличивается октановое число испытуемого топлива при добавлении определенного количества ТЭС по сравнению с октановым числом этого топлива в чистом виде, т. е. без антидетонатора.

На основе имеющегося обширного экспериментального материала, частично представленного в табл. 23, можно сделать ряд выводов о ДС углеводородов отдельных классов.

Алканы нормального строения. Только метан, этан, пропан, бутаны имеют высокие октановые числа (порядка 100). Начиная с пентана, углеводороды этого ряда характеризуются очень низкой ДС как на бедных, так и на богатых смесях. Существует почти линейная зависимость ДС от молекулярного веса. Чем выше молекулярный вес, тем ниже ДС. Приемистость к ТЭС этих углеводородов, наоборот, достаточно велика и может достигать 20—25 единиц октанового числа.

Алканы разветвленного строения (изопарафины). Разветвление молекул предельного ряда резко повышает их ДС. Так, например, у октана октановое число — 20, а у 2,2,4-триметилпентана +100. Наибольшие октановые числа и сортность отмечают для изомеров с парными метильными группами у одного углеродного атома (неогексан, триптан, эталонный изеооктан), а также у других триметильных изомеров октана.

Приемистость к ТЭС у разветвленных алканов также достаточно велика.

Благодаря своим высоким антидетонационным свойствам, проявляющимся при работе как на бедных, так и на богатых смесях, изопарафины $C_5—C_8$ весьма желательные компоненты бензинов.

Алкены (моноолефины). Появление двойной связи в молекулах углеводородов нормального строения вызывает значительное повышение ДС по сравнению с соответствующими предельными

Таблица 23
Октановые числа и сортность углеводородов

Углеводород	Октановое число, мотор- ный метод (без ТЭС)	Сортность с 2 мл этило- вой жидкости на 1 л топлива
Алканы		
Бутан	92	150
Изобутан	99	160
Пентан	62	2
2-Метилбутан	90	142
Гексан	26	-100
2-Метилпентан	74	66
2,2-Диметилбутан (неогексан)	93	152
2,3-Диметилбутан	94	205
Гептан	0	-200
2,2-Диметилпентан	89	143
2,3-Триметилбутан (триптан)	104	255
Октан	-20	-220
2,3-Диметилгексан	79	102
2,3,4-Триметилпентан	96	193
2,2,4-Триметилпентан (эталонный изооктан)	100	154
2,2,3-Триметилпентан	> 100	238
Алкены		
Пентен-1	77	115
2-Метилбутен-1	—	170
Гексен-1	63	—
2,3-Диметилбутен-1	81	—
Октен-1	35	—
Октен-2	56	-161
Октен-3	68	—
Октен-4	74	—
2,2,4-Триметилпентен-2	55	139
2,2,4-Триметилпентен-1	86	262
Цикланы		
Циклопентан	87	315
Метилциклопентан	80	200
Этилциклопентан	61	—
Пропилциклопентан	28	—
Изопропилциклопентан	76	—
Циклогексан	77	188
Метилциклогексан	72	20
Этилциклогексан	45	-15
Декалин	38	-70
Ароматические углеводороды		
Бензол	106	220
Толуол	103	250
Этилбензол	98	250
н-Ксилол	103	265
м-Ксилол	103	265
п-Ксилол	100	-15
Пропилбензол	99	220
Изопропилбензол (кумол)	100	280
1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	> 100	330
н-Бутилбензол	—	270
н-Бутилбензол	—	365

углеводородами. На величину октанового числа оказывает влияние также местоположение двойной связи. Чем она ближе к центру молекулы, тем октановые числа выше. Разветвление молекул ведет к увеличению октановых чисел, но в меньшей степени, чем это отмечалось для алканов.

Приемистость к ТЭС непредельных углеводородов очень мала для таких углеводородов, как пентен-1, октен-2, 2, 2, 4-триметилпентен-1, равна нулю. Это объясняется, видимо, тем, что перекиси алкенов настолько неустойчивы, что легко разлагаются даже в отсутствие ТЭС.

Цикланы (нафтеновые углеводороды). Первые представители рядов циклопентана и циклогексана обладают хорошей ДС; особенно это относится к циклопентану. Их приемистость к ТЭС также достаточно высока. Эти углеводороды являются ценными составными частями бензинов. Наличие боковых цепей нормального строения в молекулах как циклопентановых, так и циклогексановых углеводородов, приводит к снижению их октанового числа. При этом, чем длиннее цепь, тем ниже октановые числа. Разветвление боковых цепей и увеличение их количества повышает ДС цикланов.

Ароматические углеводороды. Почти все простейшие ароматические углеводороды ряда бензола при работе на бедных и особенно на богатых смесях обладают большой стойкостью против детонации. Октановые числа их близки к 100 или даже выше, и сортность >200. Наличие боковых цепей, особенно разветвленных еще больше повышает ДС на богатой смеси. Исключение составляет только о-ксилол. Приемистость к ТЭС ароматических углеводородов при работе на бедных смесях очень низка. Это связано с тем обстоятельством, что, например, бензол в условиях предпламенного окисления вообще не образует перекисей. Ароматические углеводороды и ароматизованные бензины наряду с алканами разветвленного строения, — в настоящее время лучшие компоненты высокосортных бензинов. Именно на путях ароматизации будет решаться проблема обеспечения автомобильного парка высокооктановыми бензинами. Лучшие сорта авиационных бензинов также содержат значительное количество ароматических углеводородов. Следует, однако, отметить, что содержание ароматических углеводородов в авиатопливах ограничивается максимумом 40%; последнее обусловлено способностью «ароматизованного» топлива повышать общую температуру сгорания, что влечет за собой увеличение теплонапряженности двигателя. Кроме того, как уже отмечалось, повышается гигроскопичность бензинов.

Показатели детонационной стойкости бензинов являются их главными качественными характеристиками. Поэтому численные нормируемые значения этих показателей входят даже в маркировку сортов. Например, для автомобильных бензинов А-66, А-72, А-74, А-76 цифры обозначают октановое число по моторному методу. В обозначениях сортов авиационных бензинов входят об-

характеристики ДС; Б-100/130, Б-95/130, Б-91/115, в знаменателе указывается октановое число, а в числителе — сортность.

Современные автомобильные и авиационные бензины — сложные смеси продуктов прямой гонки, крекинга, каталитического риформинга, полимерных бензинов и высокооктановых изопарафиновых и ароматических добавок. Иначе говоря, их химический состав может быть достаточно разнообразным, что и оказывает решающее влияние на детонационные свойства. При компаундировании бензинов, т. е. смешении компонентов различного химического состава, необходимо учитывать, что октановые числа компонентов не всегда подчиняются правилу аддитивности. Это означает, что октановое число смеси может оказаться меньше или больше, чем среднеарифметическое, подсчитанное по октановым числам отдельных компонентов. Исследования этого вопроса показали, что углеводороды разных классов обладают различными смешительными характеристиками, которые получили название *октановых чисел смешения* — так называется расчетное октановое число, которое подсчитывается по результатам определения октанового числа смеси испытуемого топлива с каким-либо эталонным топливом с известным октановым числом. Расчет ведется по формуле:

$$x = \frac{100C - y(100 - a)}{a}$$

где x — октановое число смешения;

y — октановое число эталонного топлива;

a — содержание испытуемого топлива в смеси, %;

C — октановое число смеси.

Сравнения октановых чисел смешения с действительными октановыми числами различных углеводородов показали, что наибольшие отклонения между ними наблюдаются у непредельных и ароматических углеводородов. При этом оказалось, что октановые числа смешения непредельных углеводородов ниже действительных, а у ароматических, — наоборот, выше. Разница может достигать 5—10 единиц октанового числа.

§ 20. Воспламенительные свойства углеводородов и дизельных топлив

В двигателях внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, называемых дизелями, четырехтактный рабочий процесс протекает несколько иначе, чем в двигателях с зажиганием от искры. В дизельном двигателе в первых двух тактах засасывается и сжимается чистый воздух. Температура воздуха в конце хода сжатия достигает 550—650°С, а давление возрастает до 40 бар. В конце хода сжатия в сжатый и нагретый воздух впрыскивается в течение определенного времени под большим давлением порция топлива. Мельчайшие капельки топлива переходят в парообразное

состояние и распределяются в воздухе. Через определенный весьма незначительный момент времени топливо *самовоспламеняется* и полностью сгорает. Время между началом впрыска и воспламенением топлива называется *периодом задержки самовоспламенения*. В современных быстроходных двигателях этот период не более 0,002 сек. В результате сгорания топлива давление газов достигает 60—100 бар. Весьма важным для обеспечения плавной, нормальной работы двигателя является скорость нарастания давления газов. Из практики известно, что эта скорость не должна превышать 5 бар на 1° угла поворота коленчатого вала. В противном случае двигатель начинает стучать, работа его становится «жесткой», а нагрузка на подшипники чрезмерной. Появление стуков и жесткая работа двигателя тесно связаны с длительностью периода задержки самовоспламенения. Чем продолжительнее этот период, тем большее количество топлива успеет поступить в цилиндр двигателя. В результате — одновременное воспламенение повышенного количества топлива приводит к взрывному характеру сгорания, и давление газов будет нарастать скачкообразно.

В двух последующих тактах: рабочий ход и выхлоп происходит рабочее расширение газов и освобождение цилиндра двигателя от продуктов сгорания.

В качестве топлива для быстроходных дизелей применяются керосино-газойлевые фракции нефти. Для тихоходных и стационарных двигателей этого типа с малым числом оборотов применяется более тяжелое топливо, типа мазутов.

Наиболее существенное эксплуатационное свойство дизельных топлив — их способность быстро воспламеняться и плавно сгорать, что обеспечивает нормальное нарастание давления и мягкую работу двигателя без стуков. Воспламенительные свойства топлив зависят от их химического и фракционного состава. Очевидно, что это, в первую очередь, связано с температурой самовоспламенения компонентов топлива. Известно, например, что ароматические углеводороды имеют очень высокие температуры воспламенения (порядка 500—600° С). Ясно, что сильно ароматизованные продукты неприемлемы в качестве дизельного топлива. Наоборот, парафиновые углеводороды имеют самые низкие температуры самовоспламенения, и дизельные топлива из парафинистых нефтей обладают хорошими эксплуатационными свойствами. Как уже отмечено, плавная работа двигателя обеспечивается при минимальных периодах задержки самовоспламенения. На величину этого периода оказывает влияние не только температура самовоспламенения топлива, но и характер предпламенных процессов окисления. Чем скорее будут проходить реакции термического распада и окисления, чем больше в воздушно-топливной смеси успеет накопиться перекисей, альдегидов и других кислородсодержащих соединений с низкими температурами самовоспламенения, тем меньше будет период задержки самовоспламенения топлива.

Устойчивость топлива к окислению в предпламенный период также зависит от его химического состава. Легче всего распадаются и окисляются углеводороды с открытой цепью, труднее всего — ароматические.

Из сказанного ясно, что «стук» в дизелях и детонация в карбюраторных двигателях не имеют ничего общего и даже, наоборот, вызываются противоположными причинами.

Все, что способствует детонации, например повышение степени сжатия, обеднение смеси и ряд других факторов, ведущих к увеличению температуры и давления, в двигателях дизеля, наоборот, будет благоприятствовать скорейшему самовоспламенению топлива и снижать вероятность появления «стуков». Это же относится и к химическому и фракционному составам топлива. Углеводороды, обладающие наибольшей антидетонационной стойкостью, имеют высокие температуры самовоспламенения, сгорают с большим периодом задержки воспламенения и, тем самым, ответственны за жесткую работу двигателя.

Оценка воспламенительных свойств углеводородов и топлив, так же как и детонационной стойкости бензинов, проводится методом сравнения на лабораторных испытательных установках эталонными топливами.

По аналогии с октановыми числами для оценки моторных свойств дизельных топлив приняты *цетановые числа*.

Цетановым числом называется процентное содержание (по объему) цетана в смеси с α -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытуемому топливу, при сравнении топлив в стандартных условиях испытания.

Цетановое число самого цетана (гексадекана, $C_{16}H_{34}$) принято равным 100, а α -метилнафталина — 0. Определение цетановых чисел проводится на стандартной одноцилиндровой установке с дизельной головкой по так называемому методу совпадения вспышек*. Цетановые числа дизельных топлив нормируются в интервале 40—50 единиц.

Следует отметить, что цетановое число характеризует не только воспламенительные свойства. Оно имеет более широкое значение, так как с достаточной полнотой отражает и некоторые другие эксплуатационные качества дизельного топлива.

Чем выше цетановое число дизельного топлива, тем лучше его пусковые свойства, тем менее длителен период задержки самовоспламенения, больше полнота сгорания топлива, меньше задымленность выхлопных газов и склонность топлива к отложениям нагаров в камере сгорания и в форсунках.

Помимо цетанового числа для ориентировочной оценки воспламенительных свойств дизельных топлив можно применять так называемый *дизельный индекс* (ДИ). Этот показатель отражает

* Аппаратура и сущность методов моторных испытаний карбюраторных и дизельных топлив описывается в учебных пособиях по техническому анализу.

зависимость между воспламеняемостью топлива и некоторыми его физическими константами, а именно, плотностью и анилиновой точкой. Плотность и анилиновые точки, в свою очередь, зависят от химического состава топлива. Вспомним, что ароматические углеводороды, присутствие которых должно понижать дизельный индекс, обладают очень низкими анилиновыми точками и высокой плотностью. Дизельный индекс выражается формулой:

$$\text{ДИ} = 2,367 (AT + 17,8) \cdot \left(\frac{1,076}{\rho_4^{20} + 0,004} - 1 \right)$$

Из формулы видно, что чем выше анилиновая точка и ниже плотность топлива, тем выше дизельный индекс, т. е. тем лучше воспламенительные свойства топлива.

Для повышения цетановых чисел дизельных топлив предложены различные присадки. Если антидетонаторы призваны не допускать бурного развития процесса предпламенного окисления, то присадки к дизельным топливам, наоборот, преследуют обратную цель. Для ускорения предпламенного окисления и снижения периода задержки самовоспламенения топлив предложены различные органические перекиси и нитропроизводные углеводородов. Приемистость дизельных топлив, особенно полученных при прямой перегонке нефти, к этим присадкам достаточно велика и достигает 15—20 единиц цетанового числа. Среди присадок этого типа промышленное значение в США имеет амилнитрат. Качество отечественных дизельных топлив пока не вызывает необходимости массового применения присадок, улучшающих цетановое число.

Цетановые числа индивидуальных углеводородов, соответствующих по молекулярному весу возможным компонентам дизельного топлива приведены в табл. 24. Данные этой таблицы позволяют сделать некоторые выводы о влиянии строения и молекулярного веса углеводородов на их воспламенительные свойства.

Алканы. Углеводороды нормального строения обладают наибольшими цетановыми числами. Разветвление молекул приводит к ухудшению воспламенительных свойств, и чем больше боковых цепей, тем цетановые числа ниже. С повышением молекулярного веса углеводородов одинакового строения их цетановые числа возрастают (ср. № 6 и 11, 1 и 9).

Среди моноалкильных производных выделяются высокими цетановыми числами такие углеводороды как 9-гептилгептадекан (№ 19) и им подобные, т. е. имеющие разветвление в середине главной цепи. Углеводороды такой структуры, несмотря на высокий молекулярный вес, характеризуются и низкими температурами застывания.

Алкены. Введение двойной связи в молекулу понижает воспламенительные свойства. Углеводороды нормального строения обладают высокими цетановыми числами.

Таблица 24

Цетановые числа углеводородов (по А. Д. Петрову)

№ по пор.	Углеводороды	Цетановое число
Алканы (C_nH_{2n+2})		
	C_{12}	
1	Додекан	72,0
2	3-Этилдекан	46,5
3	4, 5-Диэтилоктан	20,2
4	2, 2, 4, 6, 6-Пентаметилгептан	8,8
	C_{13}	
5	2, 5-Диметилундекан	58,0
6	5-Бутилнонан	53,5
7	4-Пропилдекан	39,5
	C_{14}	
8	2, 7-Диметил-4, 5-диэтилоктан	39,5
	C_{16}	
9	Гексадекан (цетан)	100,0
10	7, 8-Диметилтетрадекан	40,5
	C_{17}	
11	7-Бутилтридекан	70,0
	C_{18}	
12	7, 8-Диэтилтетрадекан	67,5
13	9-Метилгептадекан	66,0
14	8-Пропилпентадекан	48,2
15	5, 6-Дибутилдекан	29,8
	C_{20}	
16	9, 10-Диметиллоктадекан	59,5
	C_{21}	
17	8-Гексилпентадекан	83,0
	C_{22}	
18	2, 9-Диметил-5, 6-диизоамилдекан	48,2
	C_{24}	
19	9-Гептилгептадекан	87,5
20	9, 10-Дипропиллоктадекан	47,3
Алкены (C_nH_{2n})		
	C_{14}	
21	Тетрадецен	79
	C_{16}	
22	5-Бутилдодецен-4	45,6
23	7, 10-Диметилгексадецен-8	43
24	8-Пропилпентадецен	28
	C_{21}	
25	8-Гексилпентадецен	47,3
	C_{24}	
26	10, 13-Диметилэйкозен	56

№ по пор.	Углеводороды	Цетановое число
<i>Цикланы (C_nH_{2n})</i>		
27	м-Метилдодещилциклогексан ($C_{19}H_{38}$)	70
28	Циклогексилметилдодещилметан ($C_{20}H_{40}$)	57
29	Циклогексилдиметилтридещилметан ($C_{22}H_{44}$)	44,7
30	Циклогексилпентадещилбутилметан ($C_{26}H_{52}$)	65,5
<i>Бицикланы (C_nH_{2n-2})</i>		
31	Декалин ($C_{10}H_{18}$)	48,2
32	трет-Бутилдекалин ($C_{14}H_{26}$)	23,6
33	втор-Бутилдекалин ($C_{14}H_{26}$)	33,7
34	Бутилдекалин ($C_{14}H_{26}$)	31,6
35	Метилдипропилдекалилметан ($C_{18}H_{34}$)	21
36	Октилдекалин ($C_{18}H_{34}$)	30,7
37	Диметилотилдекалилметан ($C_{21}H_{40}$)	36,8
<i>Гомологи тетралина (C_nH_{2n-8})</i>		
38	Диотилтетралин ($C_{26}H_{44}$)	25,4
39	трет-Бутилтетралин ($C_{13}H_{20}$)	16,6
40	Проилтетралин ($C_{13}H_{18}$)	7,9
<i>Гомологи бензола (C_nH_{2n-6})</i>		
41	Додещилбензол ($C_{18}H_{26}$)	58
42	Фенилнонилметилметан ($C_{17}H_{28}$)	50,8
43	1, 2, 4-Триметил-5-гексадещилбензол ($C_{28}H_{44}$)	42
44	Пропилоктилфенилметан ($C_{18}H_{30}$)	42,0
45	Фенилдигексилметан ($C_{19}H_{32}$)	40,3
46	Фенилдиметилпентадещилметан ($C_{21}H_{36}$)	39,5
47	Гептилбензол ($C_{13}H_{20}$)	35,0
48	Фенилметилгексилметан ($C_{14}H_{22}$)	32,5
49	Октилбензол ($C_{14}H_{22}$)	31,6
50	Гексилбензол ($C_{12}H_{18}$)	26,3
51	Фенилдиизобутилгептилметан ($C_{22}H_{38}$)	18,4
52	Фенилдибутилнонилметан ($C_{21}H_{36}$)	14,0
53	Ноилбензол ($C_{15}H_{24}$)	4,4

№ по пор.	Углеводороды	Цетановое число
<i>Гомологи нафталина (C_nH_{2n-12})</i>		
54	Октилнафталин ($C_{18}H_{14}$)	17,5
55	Диметилноктилнафтилметан ($C_{21}H_{16}$)	17,5
56	Метилдибутилнафтилметан ($C_{20}H_{16}$)	12,3
57	Дипропилнафтилметилметан ($C_{18}H_{14}$)	8,8
58	Бутилнафталин ($C_{14}H_{10}$)	6,2
59	β -трет-Бутилнафталин ($C_{14}H_{10}$)	3,5
60	α -Метилнафталин ($C_{11}H_8$)	0

Цикланы и бицикланы. Углеводороды этих классов занимают промежуточное положение по воспламенительным свойствам между алканами и ароматическими углеводородами. Увеличение числа колец снижает цетановые числа. При сочетании циклогексанового кольца с длинными мало разветвленными парафиновыми цепями получают структуры с высокими цетановыми числами.

Ароматические углеводороды. Самые низкие цетановые числа характерны для гомологов нафталина, т. е. для бициклических конденсированных углеводородов. Так как у моноалкилбензолов значительно более высокие цетановые числа, чем у соответствующих моноалкилнафталинов, то можно сделать вывод, что увеличение числа ароматических колец понижает воспламенительные свойства. Удлинение боковых цепей у ароматических углеводородов повышает их цетановые числа, так как в таких структурах уменьшается влияние ароматического кольца на воспламенительные свойства.

§ 21. Топливо для реактивных двигателей

В современной авиации уже почти не применяются поршневые двигатели. Исключение составляют лишь вертолеты и некоторые виды транспортных самолетов. Основным типом авиационного двигателя сейчас являются воздушные турбореактивные двигатели (ТРД). Процесс сгорания топлива в реактивных двигателях происходит в газоздушном потоке в камерах сгорания. Воздух в большом избытке подается компрессором, который работает от газовой турбины. Скорость потока воздуха достигает 40—60 м/сек. Часть воздуха подается в зону горения, а другая (большая) часть расходуется для охлаждения продуктов сгорания примерно до 900°С перед лопатками газовой турбины. Топливо, так же как и в дизелях, впрыскивается в сжатый воздух, но

поджигается электрической искрой. Особенностью рабочего процесса воздушного реактивного двигателя является непрерывность как подачи воздуха и топлива, так и сгорания топлива и образования струи горячих газов, т. е. протекание всех стадий процесса в едином потоке. Условно этот поток можно разбить на три зоны: 1) смесеобразования, 2) горения и 3) смешения продуктов сгорания с охлаждающим воздухом, где происходит и окончательное догорание топлива.

Продукты сгорания вместе с воздухом из зоны дожигания проходят через газовую турбину, отдавая ей часть своей кинетической энергии. Газовая турбина передает эту энергию воздушному компрессору. Затем отработанные горячие газы выбрасываются через сопло, чем и создается реактивная тяга, обеспечивающая высокие скорости полета. В современных форсированных ТРД газ после турбины попадает в форсажную камеру. В эту камеру впрыскивается дополнительное количество топлива. В результате сгорания этого добавочного количества в выходное сопло газ поступает с более высокой температурой и с большей скоростью. Это, конечно, увеличивает силу тяги. Сгорание испаренного в воздухе топлива происходит в результате распространения фронта пламени. Однако значительная часть топлива сгорает и за счет самовоспламенения, причем, чем больше эта часть, тем выше будет эффективность, т. е. полнота и скорость сгорания. Поэтому топлива с низкой температурой самовоспламенения и малым периодом задержки самовоспламенения лучше обеспечивают процесс сгорания в реактивных двигателях, чем топлива с низкими цетановыми числами.

В качестве топлива для реактивной авиации применяются различные дистиллаты прямой перегонки нефти: авиационные керосины с пределами кипения $150-280^{\circ}\text{C}$, широкая бензино-лигроино-керосиновая фракция ($60-280^{\circ}\text{C}$) и для наиболее скоростных самолетов, летающих на большой высоте, утяжеленный керосин ($195-315^{\circ}\text{C}$). Разберем вкратце основные требования к топливам для реактивной авиации и влияние химического состава на его качество. Прежде всего, оно должно беспрепятственно прокачиваться по системе топливоподдачи как при низких, так и при высоких температурах. Совершенно очевидно, что любые неполадки в подаче топлива весьма опасны. Для обеспечения этого требования необходимо, чтобы топливо не теряло текучести при температурах до -50°C и не выделяло кристаллов углеводородов и льда: наоборот, при высоких температурах (100°C и выше) оно не должно преждевременно интенсивно испаряться, что может повлечь за собой образование паровых пробок. Топливо не должно также выделять смол и других осадков, могущих засорить фильтры, клапаны и другую топливоподающую аппаратуру.

С точки зрения этих требований в топливе недопустимо содержание высокомолекулярных парафиновых углеводородов нормального строения, обладающих высокой температурой застывания, а

также непредельных углеводородов, склонных к образованию смол. Содержание ароматических углеводородов должно быть ограничено во избежание повышенной гигроскопичности топлива, что влечет за собой выпадение кристалликов льда, могущих забить топливные фильтры.

Основные требования к реактивным топливам относятся к его энергетическим характеристикам и в первую очередь к теплотворной способности, а также к плотности и полноте сгорания. Именно эти качества обеспечивают максимальную дальность и увеличение скорости полета. Действительно, чем больше теплота сгорания, тем больше выделяется энергии с единицы веса или объема, и скорость истечения газов из сопла будет больше, а следовательно, скорость полета и величина тяги увеличиваются, а расход топлива, наоборот, уменьшается. Что касается плотности, то ясно, что чем она выше, тем большее весовое количество топлива можно загрузить одновременно в ограниченные объемы баков самолета, а следовательно, увеличить дальность полета. Теплотворную способность (Q) можно рассчитывать на единицу веса и на единицу объема. Величина теплотворной способности углеводородов в сильной степени зависит от содержания водорода и от соотношения углерод : водород в молекуле. У цикланов и алканов для углеводородов различного молекулярного веса это соотношение постоянно. Поэтому их теплота сгорания мало зависит от молекулярного веса. У ароматических углеводородов с повышением молекулярного веса количество водорода увеличивается, а у алканов понижается. Соответственно и теплота сгорания с увеличением молекулярного веса у алканов несколько снижается, а у ароматических повышается. При расчете теплотворной способности на единицу веса наибольшие значения Q_v у алканов, близкие к ним величины у цикланов и наиболее низкие у ароматических углеводородов. Если же вести расчет на единицу объема, то получается обратная зависимость. У ароматических углеводородов теплота сгорания оказывается наибольшей. Это является следствием их относительно более высокой плотности. Приводим для сравнения усредненные данные по теплоте сгорания (Q_v) алканов, цикланов и ароматических углеводородов, выкипающих в пределах 80—300°С:

Углеводороды	Q_v , Дж/кг
Алканы	48 600—47 200
Цикланы	46 400
Моноциклические ароматические . .	42 000—44 750
Бициклические ароматические . . .	40 500

В стандартах на реактивное топливо, теплота сгорания ($Q_{низ}$) нормируется не ниже 42916 Дж/кг (10250 ккал/кг). Что касается полноты сгорания, то опыты показали, что ароматизованное топливо в этом отношении является наихудшим. Таким образом, мы видим, что хотя ароматические углеводороды обладают самыми

высокими плотностями и теплотами сгорания, рассчитанными на единицу объема, однако в целом по своим энергетическим показателям они являются наименее желательным компонентом в реактивном топливе.

С точки зрения самого процесса сгорания, ароматические углеводороды, обладающие наибольшими температурами самовоспламенения, также ухудшают качество реактивного топлива. Помимо указанного, к реактивным топливам предъявляются и другие серьезные требования. Они должны быть термически стабильными (т. е. не образовывать осадков и смол при нагревании), не давать нагара при сгорании и не вызывать коррозии. Наличие непредельных углеводородов и гетероорганических соединений ухудшает эти показатели топлива. Ароматические углеводороды, особенно бициклические и без боковых цепей, вызывают значительное нагарообразование.

Итак, по сумме всех требований к реактивным топливам можно сделать вывод о наиболее его желательном химическом составе. Высококачественное топливо нефтяного происхождения должно представлять собой смесь разветвленных алканов с цикланами разнообразной структуры, но с насыщенными боковыми цепями. Содержание ароматических углеводородов должно быть ограничено, а неуглеводородные компоненты — полностью отсутствовать. Можно ожидать, что в дальнейшем в состав реактивного топлива будут вовлекаться более высококипящие фракции, освобожденные от вредных примесей ароматических структур, а также сернистых, кислородных и азотистых соединений при помощи исчерпывающего гидрирования.

Следует иметь в виду, что в качестве топлив для воздушно-реактивных двигателей можно применять не только чистые нефтепродукты или специально синтезированные углеводороды с высокими теплотами сгорания. Теплоты сгорания углеводородных топлив ограничены сравнительно низкой теплотой сгорания самого углерода. Поэтому поиски новых видов топлив уже привели к созданию борводородного и металло-углеводородных топлив. Теплота сгорания борводородов в среднем в полтора раза выше, чем у углеводородов. Металло-углеводородные топлива представляют собой суспензию таких металлов, как магний, алюминий, бор в обычных нефтяных топливах, с содержанием металла до 50%. При сжигании таких суспензий температура сгорания резко возрастает, а тяга двигателя значительно увеличивается.

§ 22. Эксплуатационные свойства нефтяных масел

Основное назначение нефтяных масел заключается в снижении трения между твердыми поверхностями движущихся частей самых разнообразных механизмов, станков, двигателей, машин и предотвращении износа материала этих частей. Это достигается

тем, что сухое трение металлических поверхностей заменяется при наличии смазки трением слоев вязкой жидкости между собой. Сила сцепления между молекулами материала трущейся поверхности и молекулами смазки превышает силу взаимного сцепления молекул самого масла. Поэтому на поверхности металла образуется прочный слой смазочного материала, что и исключает возможность сухого трения и намного уменьшает механический износ деталей. С другой стороны, коэффициент жидкостного трения, т. е. трения между слоями вязкой жидкости в десятки раз меньше коэффициента сухого трения. Следовательно, при наличии хорошей смазки энергетические затраты на преодоление трения резко уменьшаются. Кроме того, смазочные масла играют роль охлаждающего агента. Большинство нефтяных масел выпускается в качестве смазочных материалов, а некоторое количество масел предназначается для специальных целей. К ним относятся масла для электрических устройств: трансформаторное, кабельное; гидромоторные жидкости; погложительные масла; парфюмерное масло и некоторые другие сорта. К этим несмазочным маслам предъявляются специфические требования, связанные с областью их применения.

Смазочные масла подразделяются соответственно их назначению на следующие группы: индустриальные — для различных механизмов, станков и машин; моторные — для двигателей внутреннего сгорания; турбинные; компрессорные; масла для паровых машин; трансмиссионные и осевые.

Смазочные масла и особенно те из них, которые предназначены для двигателей, турбин, компрессоров и паровых машин, во время эксплуатации находятся в самых разнообразных и порой очень напряженных условиях температуры, давления, влажности и т. п. Этим и определяются высокие и разнообразные требования к их качеству.

Основной характеристикой всех нефтяных масел является их *вязкость*. В зависимости от удельной нагрузки, характера и скорости движения трущихся поверхностей, а также температуры в узле трения, требования к вязкости смазочных масел весьма различны. Так, например, легкие дистиллатные индустриальные масла должны обладать вязкостью порядка 4—10 *сст* при 50°С, а наиболее вязкие остаточные масла для паровых машин и различных трансмиссионных передач 30—40 *сст* при 100°С.

Для масел, работающих в широком диапазоне температур (автомобильные, авиационные, масла для ТРД и др.), большое эксплуатационное значение имеет *вязкостно-температурная характеристика*.

Моторные масла должны обладать максимально возможной пологой кривой зависимости вязкости от температуры. При высоких температурах эти масла не должны сильно разжижаться, а при низких, наоборот, — не терять текучести. Поскольку моторные масла в процессе очистки подвергаются деасфальтизации и

депарафинизации, то их вязкостные свойства целиком зависят от строения и молекулярного веса полициклических нафтенных, ароматических и гибридных парафино-нафтенно-ароматических углеводородов. Наиболее крутой вязкостно-температурной кривой обладают полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями и, особенно, если число колец в молекуле более трех, а сами кольца неконденсированные. Наличие длинных боковых насыщенных цепей в молекулах циклических углеводородов улучшает этот важный показатель. Разветвление цепей уменьшает положительный эффект. Вообще следует признать, что высокомолекулярные углеводороды нефти не могут обеспечить высоких требований к их вязкостно-температурной характеристике. Особенно это относится к вязкостным свойствам при температурах ниже нуля. Поэтому широкое распространение начали получать в последнее время синтетические смазочные масла (см. гл. VIII). Значительное улучшение вязкостных свойств смазочных масел достигается также путем применения присадок, повышающих вязкость дистиллатных масел.

В тех случаях, когда масло работает при больших нагрузках и малых скоростях, даже высокая вязкость масла не может обеспечить режима жидкостной смазки. В этих условиях не удается получить стабильного смазывающего слоя определенной толщины, и масло может быть почти полностью выжато из-под трущихся поверхностей. Важнейшей характеристикой в таких условиях становится *маслянистость* или *смазывающая способность*. Этими терминами определяется способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой. Толщина этого слоя, по данным разных авторов, всего лишь 0,1—1,1 мк, т. е. не превышает 50—500 молекулярных слоев. Такой тип смазки получил название *граничной смазки*. Несмотря на ничтожную толщину такого слоя, износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением. Механизм граничной смазки до конца не выяснен. Считается, что износ материала при граничной смазке предотвращается по двум причинам. Во-первых, поверхностно-активные компоненты масла (чаще всего они добавляются в виде специальных присадок) физически адсорбируются на поверхности металла и создают ориентированный в поле металла очень тонкий слой молекул органических веществ. Во-вторых, компоненты масла, особенно кислого характера, вступая в химические реакции с металлом, образуют вещества типа солей (мыл), которые и играют роль пограничного смазывающего слоя. Тщательно очищенные масла обладают плохой «маслянистостью», так как при очистке из масла удаляются такие поверхностно-активные вещества, как фенолы, кислоты, смолы и др.

Ко многим сортам смазочных масел предъявляются жесткие требования к их прокачиваемости при низких температурах. Масла для холодильных машин, приборные, моторные и некоторые

другие должны по условиям эксплуатации не терять подвижности при температурах от -30 до -60°C . В технических нормах это качество масла контролируется определением их *температуры застывания*. Величина температуры застывания зависит от присутствия в маслах твердых парафинов и церезинов. При низких температурах они кристаллизуются. Создается кристаллическая сетка, в которой заключены жидкие углеводороды, и вся система теряет подвижность. «Застывание» масла при низких температурах может произойти и по другой причине. Высокомолекулярные углеводороды с высоким уровнем вязкости при низких температурах склонны к ассоциации молекул, а это, в свою очередь, влечет за собой резкое увеличение вязкости. Так, например, кинематическая вязкость авиамасла при $+50^{\circ}\text{C}$, равная 2 ст, повышается при 0°C до 130 ст, а при -25°C до 3500 ст. При такой большой вязкости масло теряет подвижность и для его прокачивания необходимо затратить очень большую энергию. С целью улучшения низкотемпературных свойств нефтяных и синтетических масел к ним добавляются специальные присадки, понижающие температуру застывания (депрессоры).

Важнейший качественный показатель нефтяных масел — их *химическая стабильность по отношению к кислороду воздуха*. Это относится к моторным, турбинным, компрессорным, трансформаторным и некоторым другим маслам, которые эксплуатируются в условиях циркуляционной смазки, т. е. многократно прокачиваются через узлы трения.

В рабочих условиях масло находится под воздействием ряда факторов, резко ускоряющих процессы окисления, а именно: повышенной температуры, каталитического влияния различных металлов, контакта с воздухом, аутокаталитического воздействия продуктов окисления. Окисление масла происходит либо во всем его объеме или, как говорят, в толстом слое, либо в тонком слое, когда масло прокачивается через цилиндрово-поршневые узлы трения. В последнем случае углеводороды масла находятся в особо тяжелых условиях температуры и контакта с кислородом воздуха и металлом. При этом говорят о термоокислительной стабильности масел.

Окисление компонентов масла — исключительно сложный процесс, развитие которого в различных направлениях определяется как конкретными условиями эксплуатации, так и химическим составом масла. Первичными продуктами окисления углеводородов являются гидроперекиси. Процесс развивается по радикально-цепному механизму, и таким образом его можно считать аутокаталитическим. Гидроперекиси в дальнейшем разлагаются и превращаются в другие кислородсодержащие соединения. В реакции окисления вовлекаются все новые и новые углеводороды масла. Некоторые продукты окисления распадаются с разрывом углеродной цепи. Одновременно развиваются и реакции конденсации и окислительной полимеризации. Состав продуктов превращения все

время изменяется и обогащается новыми веществами. В результате в зависимости от условий и химического состава масла в окисленном масле могут накапливаться следующие продукты: низкомолекулярные и высокомолекулярные кислоты, оксикислоты, спирты, альдегиды, кетоны, фенолы и другие вещества.

α -Оксикислоты конденсируются в лактоны или эстолиды

β -Оксикислоты легко переходят в ненасыщенные кислоты

γ - и δ -Оксикислоты конденсируются в циклические внутренние эфиры — лактиды

Окислительная полимеризация фенолов и других ароматических производных и конденсация альдегидов и кетонов приводят к накоплению смол, асфальтенов, асфальтогеновых кислот и карбенов.

1. Нафтеновые углеводороды легко вступают в реакции окисления при повышенных температурах. Окисление легче всего идет по месту присоединения боковых цепей или соприкосновения циклов, т. е. по месту третичного атома углерода. Наличие четвертичного атома углерода, особенно в конце боковой цепи, увеличивает стойкость углеводорода против окисления. Присоединение кислорода сопровождается разрывом кольца. Чем выше молекулярный вес и больше число циклов и чем короче и разветвленнее боковые цепи, тем легче идет окисление, главными продуктами которого являются кислоты и оксикислоты. Итак, наиболее стабильные по отношению к кислороду, а следовательно, в состав моторных масел и наиболее желательны, нафтенy с небольшим числом циклов и длинными боковыми цепями.

2. Ароматические углеводороды в целом менее склонны к окислению, чем нафтенy. Такие углеводороды, как нафталин, антрацен, фенантрен, практически не окисляются воздухом. По мере увеличения молекулярного веса и числа циклов стойкость к окислению уменьшается. Наличие боковых цепей резко увеличивает возможность окисления. Так же, как и у нафтенoвых углеводородов, легче всего окисление идет при наличии в цепи третичного атома углерода. Углеводороды с длинными боковыми цепями, особенно с концевым четвертичным атомом углерода, окисляются труднее. Системы с конденсированными бензольными кольцами более устойчивы, чем углеводороды рядов дифенил- и трифенилметана. Окисление идет, как правило, без разрыва ароматического кольца. Поэтому за счет окисления боковых цепей образуются в основном кислоты, а ароматические ядра окисляются до фенолов, фенокислот и ароматических кислот, которые в дальнейшем уплотняются в смолистые продукты.

3. Гибридные нафтенo-ароматические системы с боковыми парафиновыми цепями активно реагируют с кислородом и образуют за счет нафтенoвых колец и боковых цепей преимущественно кислые продукты окисления, а за счет ароматической части молекулы — продукты конденсации. При окислении углеводородов этого типа или смесей углеводородов различного строения в первую очередь действие кислорода направляется на боковые цепи, затем окисляются нафтенoвые кольца и уже под конец — ароматические.

4. При окислении смесей углеводородов ароматические углеводороды оказывают тормозящее действие на реакции окисления нафтенoв. Это объясняется тем, что продукты окисления ароматических углеводородов — фенолы — обладают антиокислительными функциями.

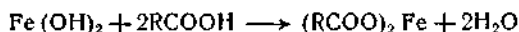
Таким образом, наилучший групповой состав масла с точки зрения его химической стабильности отвечает смеси малоциклических нафтенoвых, ароматических и гибридных углеводородов с длинными боковыми насыщенными цепями.

Влияние на стабильность масел сернистых соединений изучено недостаточно. Однако имеющиеся данные указывают, что при содержании сернистых соединений порядка 20—30% стабильность масла ухудшается.

Накопление в масле различных продуктов окисления вызывает весьма вредные последствия. Вкратце они сводятся к следующему:

1. Низкомолекулярные кислоты интенсивно корродируют металлы и особенно цветные (свинец, кадмий и др.).

2. Высокомолекулярные кислоты в присутствии кислорода и воды реагируют с образующимся в этих условиях гидратом закиси железа:



Соли высших кислот плохо растворяются в маслах, выпадают в осадок и в виде шлама накапливаются на смазываемых

поверхностях и в циркуляционной масляной системе. Кроме того, эти соли катализируют первичные реакции окисления.

3. Накопление кислот, а также воды в трансформаторном масле крайне отрицательно отражается на его основной эксплуатационной характеристике — пробивном напряжении, так как при этом растет его электропроводность.

4. Высокомолекулярные продукты реакций (смолы, асфальтены, карбены) отлагаются в маслоподающей системе, засоряют ее и являются одной из причин нагарообразования в цилиндрах двигателей и компрессоров. Нагары в двигателях весьма осложняют их нормальную работу, а в компрессорах могут быть даже причиной взрыва. Накопление углистых отложений на стенках цилиндра, поршнях, кольцах, клапанах и т. д., возможно, происходит не только за счет продуктов окисления, но и в результате чисто термических превращений полициклических углеводородов и смолистых веществ.

5. Оксикислоты и продукты из конденсации: лактиды, эстолиды и другие также очень плохо растворяются в углеводородах. Поэтому они либо образуют углистые отложения типа нагара, либо откладываются на различных частях поршневой группы двигателя в виде тонкого и весьма прочного слоя, напоминающего по внешнему виду лаковое покрытие. На менее горячих частях оксикислоты дают липкие отложения. Образование лаковых пленок — результат окисления масел в тонком слое. Отложение лака вызывает пригорание поршневых колец и перегрев деталей, на которых образовались эти отложения. Все это приводит к уменьшению мощности двигателя, быстрейшему его износу и увеличивает расход масла.

Даже лучшие нефтяные масла после тщательной комбинированной очистки не обладают достаточной химической и термической стабильностью в условиях работы поршневых двигателей. Поэтому такое большое значение придается в настоящее время различным присадкам, способным улучшать многие качественные показатели и эксплуатационные свойства масел. К моторным и другим маслам добавляют антиокислительные присадки, тормозящие процесс окисления; антикоррозионные, — защищающие металл от вредного воздействия кислых продуктов окисления; так называемые моющие присадки, способствующие диспергированию нагара и смыванию различных отложений с поверхности поршней и цилиндров циркулирующим потоком масла.

Для предварительной оценки склонности масел к окислению и выделению осадков предложены различные методы. В основном они сводятся к ускоренному окислению масел воздухом или кислородом в бомбах или стеклянных приборах при 120—200° С. После окисления определяют кислотное число и процент осадка. Показатели химической стабильности по этим методам служат для оценки турбинных, компрессорных, трансформаторных и некоторых других масел. Моторные свойства масла для двигателей

внутреннего стгорания определяются специальными методами, которые в какой-то мере отражают их поведение в двигателях. Нормируемыми показателями являются: термоокислительная стабильность по методу Папок и моющие свойства в условных баллах, определяемые при испытании масла на одноцилиндровых двигателях*.

* Описание методики испытания дается в руководствах по техническому анализу.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТИ

§ 23. Методы разделения компонентов нефти

Основной принцип исследования химического состава нефти заключается в том, что, комбинируя разнообразные физические и физико-химические способы разделения веществ, достигают вначале постепенного упрощения состава отдельных фракций исходной нефти. Химическая природа и молекулярное строение отдельных компонентов нефти при этом не должны изменяться. Полученные фракции затем анализируются химическими, физическими, спектроскопическими и другими методами. В результате такого исследования в зависимости от молекулярного веса и сложности смеси в выделенных фракциях в конечном итоге удастся установить:

- 1) содержание отдельных групп углеводородов или других компонентов нефти;
- 2) относительное распределение структурных элементов гибридных молекул в смесях высокомолекулярных углеводородов (в масляных фракциях);
- 3) в предельном случае — содержание отдельных индивидуальных компонентов.

Компонентный состав удастся в настоящее время установить только при детальном исследовании газов и легких бензиновых фракций.

Ввиду сложности химического состава нефти для разделения ее на более или менее однородные группы и фракции применяются самые разнообразные методы: перегонка и ректификация, адсорбция — десорбция, экстракция, кристаллизация, получение твердых комплексных соединений и некоторые другие.

В отдельных случаях, например при анализе газов или несложных жидких смесей углеводородов, методы разделения могут

служить непосредственно для идентификации или для количественного определения отдельных компонентов смеси. Это прежде всего относится к газо-жидкостной хроматографии и низкотемпературной ректификации газов.

Ниже дается общая характеристика способов разделения.

Дистилляционные методы. *Перегонка под атмосферным давлением и под вакуумом.* Простая перегонка не может дать удовлетворительного разделения жидкостей с близкими температурами кипения. Поэтому она применяется только для грубого разделения на широкие фракции. Так, например, при химическом групповом анализе бензины и керосины разделяются на стандартные фракции 60—95°, 95—122°, 122—150°С и т. д. перегонкой с дефлегматором. Разгонка при температурах выше 300°С проводится под вакуумом во избежание термического разложения высокомолекулярных углеводородов. С этой же целью применяют разгонку с водяным паром или в струе инертного газа, чаще всего азота.

Ректификация. Перегонка с ректификацией — самый распространенный способ точного фракционирования по температурам кипения. Принцип работы лабораторных ректификационных установок заключается в том, что пары жидкости из колбы или куба отводятся не в конденсатор, как при простой перегонке, а поступают в ректификационную колонку, чаще всего насадочного типа (рис. 4). Поднимаясь по колонке, пары достигают верха и оттуда поступают в дефлегматор-конденсатор, где они конденсируются. Полученный конденсат частично отбирается через холодильник в приемник, но большая его часть вновь попадает в колонку, стекая по насадке сверху вниз. Эта часть конденсата называется флегмой. Таким образом, в колонке образуются два потока: нагретые пары движутся по колонке снизу вверх, а охлажденная жидкая флегма — сверху вниз. Между жидкой и паровой фазами по всей высоте колонки происходит интенсивный теплообмен. В результате нагретые пары испаряют из жидкой фазы наиболее летучие компоненты, а более холодная флегма конденсирует из паров наименее летучие составные части. При этом теплота

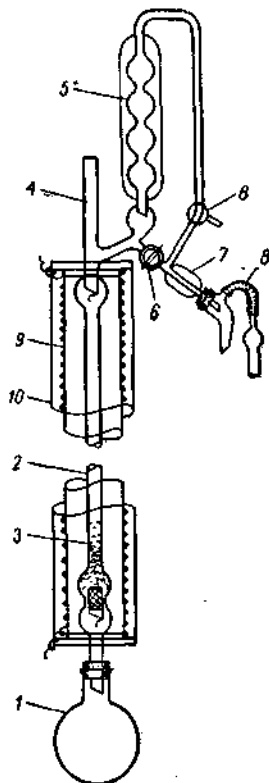


Рис. 4. Установка для лабораторной ректификации жидких продуктов:

1 — колба; 2 — ректифицирующая часть колонки; 3 — насадка; 4 — трубка для термометра; 5 — конденсатор-дефлегматор; 6 — краны; 7 — холодильник; 8 — отводная трубка с хлоркальциевой трубкой; 9 — муфта с электрообогревом; 10 — изолирующая муфта.

конденсации нижележащего слоя используется для испарения жидкости вышележащего слоя. Следовательно, жидкость и пар в результате многократного повторения процессов испарения и конденсации все время обмениваются компонентами. Этот процесс можно уподобить последовательному повторению процесса простой перегонки с загрузкой в колбу каждый раз отгона от предыдущей перегонки. Очевидно, что при разгонке бинарной смеси в результате ректификации пар наверху колонки, а следовательно, и отбираемый конденсат, будет сильно обогащен низкокипящим компонентом, а пар внизу колонки, а следовательно, и жидкость в колбе, наоборот, — высококипящим. При ректификации многокомпонентной смеси, например бензина, отбор можно производить через любые интервалы температуры (через 10, 5 и 1 и даже 0,5°С) и получать, таким образом, узкие фракции с небольшим количеством компонентов. Четкость погоноразделения лабораторных ректификационных колонок зависит от многих факторов. Большое значение имеют материал и форма насадки, которая должна обладать сильно развитой поверхностью, на ней и происходит соприкосновение паров с флегмой. Чем лучше качество насадки, тем меньше высота, эквивалентная одной теоретической тарелке (ВЭТТ). С этой величиной, понятно, связана и высота колонки. Не менее важное значение имеет правильно выбранное флегмовое число, т. е. отношение объема флегмы к объему отбора за одинаковый промежуток времени, а также скорость отбора дистиллата. Четкость ректификации зависит, кроме того, от диаметра колонки и других конструктивных особенностей, а также от соблюдения адиабатичности по всей высоте колонки, т. е., иначе говоря, от тщательности тепловой изоляции.

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

Лабораторные ректификационные установки применяются для самых различных целей. На них можно разгонять при низких температурах с помощью жидкого азота или твердой углекислоты смеси газообразных углеводородов. При атмосферном давлении ректифицируются смеси, выкипающие в интервале 30—200°С. И, наконец, под вакуумом разгоняют на узкие фракции высококипящие погоны нефти.

Азеотропная и экстрактивная перегонка. Азеотропными, или постоянно кипящими смесями называются такие смеси двух взаимнорастворимых жидкостей с определенной молярной concentra-

ций, температура кипения которых либо ниже температуры кипения низкокипящего компонента, либо выше температуры кипения высококипящего компонента. Иначе говоря, это — смеси с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля. Путем обычной перегонки или ректификации азеотроп разделить невозможно. На практике чаще всего приходится встречаться с азеотропами, которые образуют ароматические углеводороды с алканами и цикланами. Однако разделение таких смесей возможно, если к ним добавить третий растворимый в воде неуглеводородный компонент. В присутствии этого добавленного вещества первоначальные компоненты азеотропа будут по разному менять свои упругости паров при нагревании или, что то же, иметь разные температуры кипения. Здесь возможны два случая. Первый случай, когда добавленное вещество менее летуче, чем компоненты азеотропа. При перегонке оно останется в жидкой фазе, образуя новый азеотроп с более высококипящим компонентом первоначального азеотропа. Тогда низкокипящий компонент отгоняют в чистом виде. Такой вид перегонки получил название *экстрактивной*. В лабораторных условиях экстрактивная перегонка применяется редко. Второй случай — когда добавленное вещество имеет близкую температуру кипения с низкокипящим компонентом азеотропа и дает с ним новый азеотроп с минимальной температурой кипения. При перегонке тогда новый азеотроп окажется в отгоне, а чистый высококипящий компонент первоначального азеотропа — в остатке. Этот вид перегонки получил название *азеотропной*. В обоих случаях добавленный неуглеводородный компонент в дальнейшем отмывается водой, и таким путем первоначальная нераздельнокипящая смесь разделяется на два индивидуальных чистых компонента. В качестве добавок при азеотропной перегонке углеводородных смесей применяются различные спирты, кислоты, ацетон, гликоли и их эфиры.

Молекулярная перегонка или перегонка в глубоком вакууме. Этот вид перегонки предназначен для разделения наиболее высокомолекулярных веществ, которые при обычной вакуумной перегонке даже под разрежением до $0,1 \text{ мм рт. ст.}$ термически разлагаются. Молекулярная перегонка проводится под очень низким давлением (порядка до $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$). В таких условиях, т. е. почти в полной пустоте, молекулы исходной жидкости свободно испаряются с поверхности при температурах ниже их температуры кипения. Средняя длина пробега молекулы до столкновения ее с другими молекулами при таком вакууме достигает 1 — 5 см. Следовательно, если в приборе для перегонки расстояние между испарителем и конденсатором не будет превышать этой величины, то возможен последовательный отбор конденсата. Разделение высокомолекулярных нефтяных веществ на фракции при молекулярной перегонке происходит не по температурам кипения, а по величине молекулярного веса, так как их упругости пара

пропорциональны молекулярному весу. Разделительная способность этого метода фракционирования зависит от относительных скоростей испарения молекул, находящихся в исходном продукте. На рис. 5 показан простейший прибор для молекулярной перегонки.

Адсорбционные методы. Метод адсорбции-десорбции в последние 15—20 лет стал наряду с ректификацией доминирующим приемом при исследовании состава нефти и ее отдельных узких и широких фракций. Сущность метода заключается в том, что отдельные компоненты смеси могут избирательно последовательно и с различной энергией сорбироваться на том или ином сорбенте и таким путем отделяться от общей смеси. В дальнейшем при де-

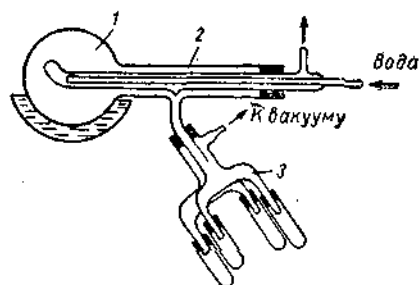


Рис. 5. Прибор для молекулярной перегонки:

1 — колба; 2 — конденсатор; 3 — приемник.

сорбции, осуществляемой тем или иным путем, эти компоненты выделяются в неизменном состоянии в виде отдельных фракций и могут исследоваться отдельно. Очевидно, что десорбция происходит в порядке, обратном адсорбции. Легче всего удаляются с поверхности адсорбента компоненты, обладающие наименьшей адсорбционной способностью. В наиболее простом варианте этот метод применяется уже давно при анализе нефтей, различных неф-

тяных остатков и масел на содержание нейтральных смол (см. стр. 61). При групповом химическом анализе бензинов и лигроинов Тарасов еще в 1926 г. показал, что фильтрование пробы через силикагель позволяет полностью отделять ароматические углеводороды от смеси алканов и цикланов. Современные адсорбционные приемы исследования и разделения базируются на *хроматографическом методе*, предложенном еще в 1903 г. русским ботаником Цветом.

Хроматография. Цвет установил, что при пропускании через столбик адсорбента экстрактов хлорофилла наблюдается образование окрашенных зон на адсорбенте и показал возможность разделения смесей органических веществ. Поэтому свой метод Цвет и назвал *адсорбционной хроматографией*, т. е. разделением веществ на твердых адсорбентах по окраске (хромос — цвет). В настоящее время этот метод применяется при разделении самых разнообразных смесей и чаще всего неокрашенных, но термин «хроматография» все же сохранился. Существует много разновидностей хроматографического метода. При исследовании нефти, газа, нефтепродуктов и смесей углеводородов в основном применяются следующие виды хроматографии:

- 1) газо-адсорбционная;
- 2) хроматермография;

- 3) жидкостная адсорбционная:
вытеснительная, или проявительная,
элюэнтная, или промывная;
- 4) газо-жидкостная, или распределительная.

Газо-адсорбционная хроматография применяется для анализа газов. Основана на адсорбции газообразных компонентов смеси на твердых поглотителях. Последовательная десорбция компонентов исходного газа осуществляется потоком инертного газа-носителя, например углекислоты или гелия. Анализ проводится на ручных и автоматических приборах — хроматографах*.

Хроматермография — отличается от газо-адсорбционной хроматографии тем, что десорбция проводится при постепенно повышающейся температуре. Этим методом удается отделить от газовой смеси минимальные количества примесей.

Жидкостная адсорбционная хроматография — метод разделения жидких смесей с применением твердых адсорбентов, чаще всего различных марок силикагеля. По типу десорбция делится, в свою очередь, на вытеснительную и элюэнтную. Разделение проводят в колонках различной конструкции, в которых находится адсорбент. Исследуемую жидкость вводят в колонку. Вязкие продукты предварительно растворяют в пентане или другом растворителе. Для ускорения прохождения по колонке пробы и адсорбентов применяют давление инертного газа. В процессе адсорбции выделяется тепло. Под влиянием этого тепла и каталитического воздействия самого адсорбента возможно развитие таких химических реакций с адсорбированными веществами, как окисление и полимеризация. Во избежание этого колонку следует охлаждать.

При *вытеснительной хроматографии* десорбция осуществляется путем промывки адсорбционной колонны каким-либо органическим растворителем, адсорбционная способность которого значительно выше, чем у любого компонента исследуемой смеси. В качестве таких вытеснителей применяют спирты, кетоны, эфиры, хлорорганические растворители, бензол, толуол и др. Возможно и последовательное применение различных десорбентов, особенно при хроматографировании высокомолекулярных продуктов. Так как проявитель (вытеснитель) обладает большой адсорбционной способностью, то он вытесняет с поверхности адсорбента последовательно все компоненты исследуемой смеси в порядке, обратном их энергии адсорбции.

При *элюэнтной хроматографии* десорбция проводится путем промывки колонки большим количеством растворителя с низкой адсорбционной способностью. В качестве таких промывателей применяются: пентан, гексан, гептан, петролейный эфир. При промывке происходит постепенное передвижение адсорбционных слоев

* Описание хроматографов имеется в учебных пособиях по техническому и газовому анализу.

сверху вниз по колонке. Естественно, что в первую очередь вместе с растворителем будет вытеснен из колонки компонент, адсорбированный в нижних зонах, т. е. обладающий наименьшим адсорбционным сродством к адсорбенту, а затем уже все остальные. Итак, при обоих методах десорбции на выходе из колонки можно отбирать определенные порции жидкости. Отбор ведут либо по объему, либо через определенные промежутки времени. Контроль за свойствами, а следовательно, и составом отбираемых фракций ведут чаще всего по показателю преломления. Для более четкого разделения десорбируемых групп углеводородов применяют также флуоресцентные индикаторы. Эти индикаторы, вводимые вместе с пробой, позволяют по окраске видеть прямо в колонке границы адсорбционных зон.

В результате многочисленных работ можно считать установленным, что при адсорбции на силикагеле отдельные группы компонентов нефти и нефтепродуктов адсорбируются в следующем порядке, начиная с наиболее поверхностно-активных веществ:

Смолистые вещества

Соединения

азотсодержащие

кислородные

сернистые

Ароматические углеводороды

полициклические

трициклические

бициклические

моноциклические

Диолефины

Циклоолефины

Алифатические моноолефины ($\gamma > \beta > \alpha$ -формы)

Нафтеновые углеводороды

Парафиновые углеводороды

Жидкостная адсорбционная хроматография широко применяется при исследовании состава бензинов, керосинов, газойлей, а также масел и других высокомолекулярных погонов нефти. Для углеводородных смесей близкого молекулярного веса этот метод применим и для количественного группового анализа.

Газо-жидкостная (распределительная) хроматография. Этот метод принципиально отличается от адсорбционной хроматографии. Отличие заключается в том, что в качестве неподвижной фазы в разделительной колонке применяется не твердый адсорбент, а какая-либо нелетучая жидкость, нанесенная на инертный крупнопористый носитель, не обладающий адсорбционными свойствами: кирпич, кизельгур, диатомит и т. п. Предложено очень много жидкостей для распределительной хроматографии. К ним относятся вазелин, силиконовое масло, разнообразные сложные эфиры, полиэтиленгликоль и многие другие — всего более ста. Для анализа смесей того или иного состава подбираются специфиче-

ские жидкие среды. Для ввода в колонку пробы (через дозатор) и для последовательного вытеснения из нее компонентов анализируемой смеси применяется газ-носитель (азот, воздух, водород, аргон, гелий и другие газы). Отсюда и название газо-жидкостная хроматография. Проба, внесенная в колонку, растворяется в пленке жидкой неподвижной фазы и распределяется в ней по зонам. Газ-носитель увлекает с собой компоненты смеси из этих зон и последовательно выносит их из колонки. Разделение в этом методе достигается благодаря тому, что отдельные компоненты сорбированной смеси имеют различные упругости пара над жидкой неподвижной фазой. Очевидно, что газ-носитель в первую очередь будет захватывать с собой вещества с наибольшей упругостью пара. На выходе из колонки газ-носитель попадает в детектор, который непрерывно фиксирует какой-либо физический параметр газа. В обычных хроматографах таким параметром является теплопроводность. В новейших особо чувствительных хроматографах используются ионизационные детекторы, работающие под воздействием β -частиц. Сигналы детектора поступают затем на записывающее устройство, которое чертит хроматограмму в координатах время выхода — показания самописца, отображающие изменения в величине измеряемого параметра. Получаемые при этом на хроматограмме пики соответствуют отдельным компонентам смеси (рис. 6). Газо-жидкостная хроматография очень широко используется для анализа газов и различных смесей неорганических и органических веществ, включая и фракции нефти, нефтепродуктов и другие углеводородные смеси. Этим методом можно анализировать минимальные количества вещества и находить примеси в газах в количествах порядка $1 \cdot 10^{-4}\%$. Для разделения нефтепродуктов на фракции в целях их дальнейшего исследования этот метод не применяется.

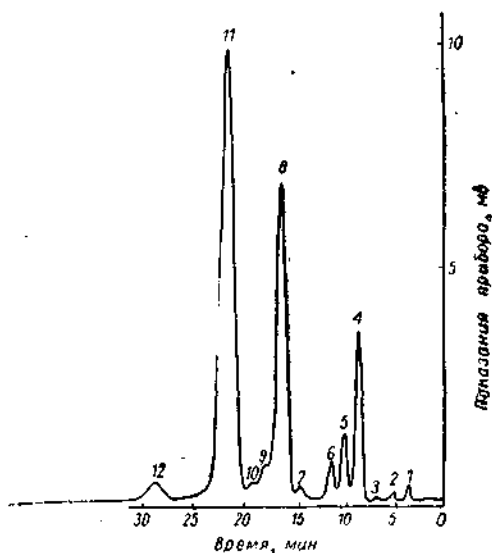


Рис. 6. Хроматограмма разделения смеси углеводородов C_5 на эфире триэтилглицоля и n -масляной кислоты (ТЭГНМ); газ-носитель — гелий (по данным Дементьевой и других исследователей):

1 — n -бутан; 2 — бутен-1; 3 — *транс*-бутен-2; 4 — *изо*-пентан; 5 — 3-метилбутен-1; 6 — n -пентан; 7 — пентен-1; 8 — пентен-2; 9 — *транс*-пентен-2; 10 — *цис*-пентен-2; 11 — 2-метилбутен-2; 12 — *изо*пропен.

Адсорбция на молекулярных ситах. Некоторые природные и искусственные алюмосиликаты (цеолиты) обладают чрезвычайно

тонкопористой структурой. Межионные расстояния в их кристаллической решетке образуют каналы с диаметрами в 4, 5, 9 и 10 Å ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$), т. е. поры цеолитов имеют молекулярные размеры. После обезвоживания цеолиты являются прекрасными избирательными адсорбентами, так как они обладают «просеивающими свойствами». Так, цеолит $4\text{A}[\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}]$ обычно поглощает только те молекулы, поперечные размеры которых не превышают 4 Å (например, H_2O , NH_3 , H_2S , CO_2 , C_2H_6). Поэтому цеолиты и получили название молекулярных сит. Цеолит марки 5А — лучший адсорбент для алканов нормального строения. Этим путем их можно отделять от изоалканов и от углеводородов других классов. В последнее время молекулярные сита стали применяться не только с целью анализа, но и в производстве: для осушки газов и жидкостей, для очистки водорода, этилена и других газов от примесей, для выделения нормальных алканов из бензинов.

Экстракционные методы. На применение селективных растворителей для разделения смолистых веществ и для выделения ароматических углеводородов уже указывалось выше. При исследовании высокомолекулярных погонов нефти большую пользу приносит метод *дробной экстракции*. Сущность его заключается в том, что в одном и том же растворителе, например в ацетоне или жидком пропане, при разной температуре растворяются вещества с различной критической температурой растворения. Следовательно, если осуществлять дробную экстракцию, т. е. отбирать экстракты последовательно при разных температурах, начиная с низких и кончая оптимальной для данного растворителя, то после отгонки растворителя можно получить ряд фракций. В каждой из отобранных фракций сконцентрируются вещества с близкими критическими температурами растворения. Очевидно, что таким путем будут сгруппированы вещества более или менее одинакового строения и их будет легче исследовать другими методами. Известно, что Россини с сотрудниками, комбинируя разгонку под вакуумом и дробную экстракцию ацетоном, разделил один образец масла на 600 узких фракций. Каждая такая фракция практически состояла из молекул очень близкого молекулярного веса и строения.

Кристаллизация. Этот метод применяется для отделения веществ с высокими температурами плавления, т. е. твердых углеводородов, растворенных в нефти. Наилучшие результаты получаются при работе с узкими фракциями и при значительной концентрации твердых веществ. Кристаллизацию проводят путем вымораживания из растворов в подходящем растворителе. Растворитель по возможности должен являться одновременно и осадителем для отделяемых кристаллизацией веществ. Во всяком случае, он должен растворять высокоплавкие компоненты значительно хуже, чем низкоплавкие. Применение растворителя снижает вязкость продукта, которая при низких температурах может ока-

заться настолько большой, что это будет препятствовать кристаллизации. В качестве растворителей применяются жидкий пропан, хлорпроизводные углеводородов, серный эфир, смесь спирта и эфира, смесь этилового и изоамилового спирта, ацетон-толуоловая смесь и многие другие. Путем многократной перекристаллизации из растворителя удастся достичь высокой степени чистоты твердых веществ.

При исследовании парафинов и церезинов применяется *дробная кристаллизация*. При дробной кристаллизации из одной и той же порции исследуемого твердого нефтепродукта отбираются фильтрованием фракции при постепенно понижающейся температуре (через 10°С). Этим методом группируются твердые углеводороды с близкими температурами плавления.

Образование комплексов с мочевиной. Мочевина $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, или карбамид, обладает интересной способностью образовывать твердые молекулярные соединения с алканами (и их производными) нормального строения. Это было открыто в 1940 г. Бенгеном. При образовании комплекса мочевины кристаллизуется в виде гексагональной призмы с диаметром внутреннего канала 5—6 Å. При смешении мочевины или метанольного раствора с продуктами, содержащими нормальные алканы, молекулы последних благодаря своим малым поперечным размерам внедряются в эти каналы. Этот процесс несколько напоминает адсорбцию на молекулярных ситах, поры которых имеют аналогичные размеры. Образующиеся кристаллические соединения получили название «*комплексов включения*» или «*аддуктов*». Аддукты нормальных алканов с мочевиной легко разлагаются при обработке водой, избытком растворителя и при нагревании. Следовательно, мочевины может быть регенерирована, а алканы выделяются в чистом виде. Этот способ отделения нормальных алканов в настоящее время широко используется как в целях анализа, так и при промышленной депарафинизации средних фракций нефти.

§ 24. Определение химического состава светлых нефтепродуктов

Задачи химического исследования бензиновых, лигроиновых, керосиновых и газойлевых фракций и соответствующих товарных нефтепродуктов различны. В более простых случаях требуется определить содержание какой-либо одной группы веществ (например, непредельных или ароматических углеводородов), значительно чаще необходим количественный анализ для установления группового химического состава, т. е. последовательное определение непредельных, ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Здесь следует оговориться, что при исследовании дистиллатов и нефтепродуктов, получаемых прямой перегонкой или в процессах, идущих под давлением водорода, задача несколько упрощается, так как эти продукты не содержат ненасыщенных

углеводородов. Однако в продуктах крекинга, пиролиза, полимеризации газов непредельные углеводороды различного строения (см. § 29) являются одним из основных групповых компонентов.

Определение непредельных углеводородов

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

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

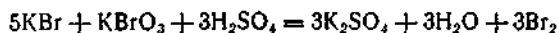
$$N = \frac{\text{бромное число} \cdot M}{160} = \frac{\text{иодное число} \cdot M}{254}$$

где 160 и 254 — молекулярные веса брома и иода.

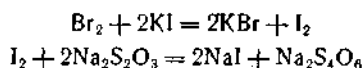
Точность определения бромных и иодных чисел зависит от множества факторов, влияющих на полноту реакции присоединения:



С другой стороны, наряду с целевой реакцией присоединения возможно развитие побочных реакций замещения и разложения дибромпроизводных. Эти реакции характеризуются выделением галондводорода. К реакциям замещения склонны, например, алкены разветвленного строения. Предложено много различных вариантов определения бромных и иодных чисел. Они различаются между собой главным образом по способу введения галоида в реакцию присоединения, т. е. по составу основного реагента. В методе Маргошеса применяется раствор иода в этиловом спирте. В довольно распространенном бромид — броматном методе бром выделяется из раствора солей KBr и $KBrO_3$ в кислой среде



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



Расчет бромного числа ведется по формуле:

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

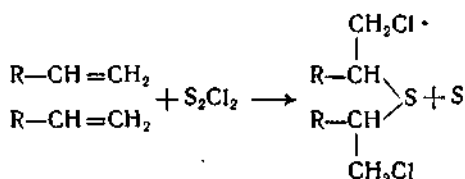
где 0,07992 — количество граммов брома, эквивалентное 1 мм 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

$v_1 - v_2$ — разница между числом миллилитров тиосульфата натрия, пошедших на титрование при холостом и целевом опытах;

n — нормальность раствора тиосульфата натрия;

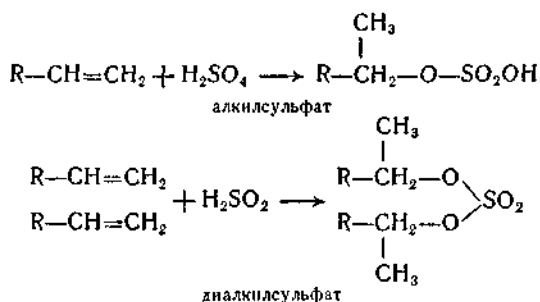
a — навеска продукта в г.

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



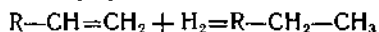
С алканами, цикланами и ароматическими углеводородами полухлористая сера не реагирует. По методу Наметкина бензин обрабатывается в специальном приборе полухлористой серой. Затем все непрореагировавшие углеводороды отгоняются с паром и после отделения от воды взвешиваются. Этим методом достаточно точно определяется количество алкенов и одновременно достигается отделение от них предельно-ароматической части для дальнейшего анализа. С серной кислотой не ниже 86%-ной концентрации

непредельные углеводороды образуют кислые и средние эфиры:



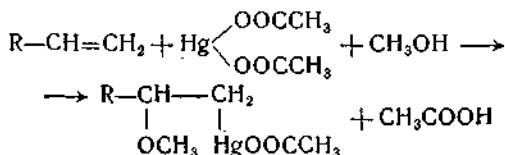
Кроме того, часть алкенов вступает в реакцию полимеризации. Обработка серной кислотой применяется в некоторых схемах группового анализа для совместного отделения непредельных и ароматических углеводородов от предельной части.

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



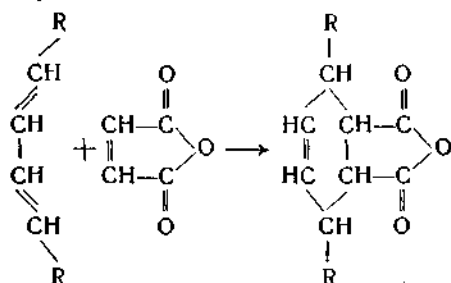
Эта реакция каталитическая. Предлагалось много различных катализаторов и условий процесса гидрирования. По данным Дорогочинского наибольшая полнота селективного гидрирования непредельных углеводородов в присутствии ароматических (также склонных к этой реакции) достигается над промышленным алюмо-кобальт-молибденовым катализатором при 380°C и давлении водорода 50 ат. Применение катализаторов, содержащих Pt или Pd, позволяет проводить эту реакцию при комнатной температуре и низком давлении водорода. Интересный и точный метод количественного определения непредельных соединений предложен недавно Брауном. Гидрирование в этом методе ведется при 25°C над катализатором (платина на угле), а водород получается из боргидрида натрия (NaBH_4) действием на него HCl . По мере расходования водорода предусмотрена автоматическая подача NaBH_4 в реактор.

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



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

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



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

Определение ароматических углеводородов

Физические константы ароматических углеводородов значительно отличаются по абсолютной величине от констант предельных

* Сводка методов, см., например, В. Т. Скляр, Е. В. Лебедев, В. А. Закупра, Высшие моноолефины, Киев, 1964.

углеводородов. Это положено в основу многих методов определения количественного содержания ароматических углеводородов в бензиновых и керосиновых фракциях, не содержащих непредельных углеводородов. Наибольшее распространение имеет метод *анилиновых точек* (см. § 17). Ароматические углеводороды имеют самые низкие анилиновые точки. Следовательно, удаление их из смеси вызывает повышение анилиновой точки пропорционально их количественному содержанию. Это дает возможность подсчитать содержание ароматических углеводородов в вес. % (А) по простой формуле:

$$A = K_A (T_2 - T_1)$$

где T_1 — анилиновая точка исходной фракции, °С;

T_2 — анилиновая точка деароматизированной фракции, °С;

K_A — коэффициент, показывающий, какое количество ароматических углеводородов (в вес. %) данной фракции соответствует понижению анилиновой точки смеси предельных углеводородов на 1°С.

Таблица 25

Коэффициенты K_A для определения ароматических углеводородов методом анилиновых точек

1. Бензиновые фракции (по Маслову и Коноплиной)

Концентрация ароматических углеводородов в смеси, %	Фракция, °С				
	60—95	95—122	122—150	150—175	175—200
до 20	1,20	1,22	1,30	1,40	1,46
20—40	1,18	1,20	1,22	1,30	1,40

2. Керосино-газойлевые фракции (по ГрозНИИ)

Величина депрессии максимальной анилиновой точки, °С	Фракция, °С		
	200—250	250—300	300—350
2	1,76	1,94	2,10
10	1,68	1,82	1,95
20	1,57	1,68	1,79
30	1,49	1,58	1,66
40	1,42	1,48	1,54

Коэффициент K_A зависит от природы и молекулярного веса ароматических углеводородов и их процентного содержания в смеси.

При химическом групповом анализе поэтому принято предварительно разгонять бензин на бензольную (60—95°С), толуольную (95—122°С), ксилольную (122—150°С) и остаточные фракции (150—175°, 175—200°С), а керосины и высшие — на 50 градусные фракции. Расчетные коэффициенты K_A определены именно для этих фракций (табл. 25).

Ароматические углеводороды удаляют, пропуская фракции через колонку с силикагелем. Ароматические углеводороды легче всего адсорбируются, и первые 3—5 мл продукта, необходимые для определения второй анилиновой точки, получают полностью деароматизованными. Определение анилиновых точек для фракций до 200°С проводится методом равных объемов в приборе, изображенном на рис. 7. Не менее точный, но более простой метод определения ароматических углеводородов в бензиновых фракциях предложен в 1961 г. Иоффе и Баталиным. Способ состоит в точном измерении в исследуемой фракции показателей преломления для красной (n_C) и голубой (n_F) линий водорода на рефрактометрах Шульфриха. По результатам измерения подсчитывается так называемый *дисперсиометрический коэффициент* (D_{FC}):

$$D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,040} \cdot 10^4$$

Этот коэффициент для насыщенных углеводородов ($D_{FC \text{ нас}}$) имеет постоянное значение и для бензольной фракции принимается равным 193,9, а для всех остальных 194,4. Для ароматических углеводородов он имеет резко отличные и большие значения (табл. 26). Дисперсиометрический коэффициент хорошо подчиняется правилу аддитивности (смешения). Это дает возможность рассчитывать содержание ароматических углеводородов, в вес.%, (А) по формуле, отображающей линейную зависимость D_{FC}

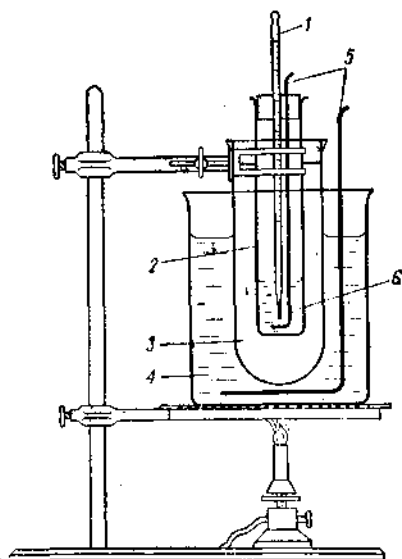


Рис. 7. Прибор для определения анилиновых точек:

1 — термометр; 2 — внутренняя пробирка; 3 — внешняя пробирка; 4 — жидкостная баня; 5 — мешалка; 6 — смесь анилина с испытуемым продуктом.

исследуемой смеси от концентрации ароматических углеводородов:

$$A = \frac{D_{FC} - D_{FC \text{ нас}}}{D_{FC \text{ ар}} - D_{FC \text{ нас}}} \cdot 100$$

Для удобства расчета вводится постоянный для каждой фракции коэффициент K_0

$$K_0 = \frac{100}{D_{FC \text{ ар}} - D_{FC \text{ нас}}}$$

тогда

$$A = K_0 (D_{FC} - D_{FC \text{ нас}})$$

Значения $D_{FC \text{ ар}}$ и K_0 приведены в табл. 26. Метод дает хорошие результаты для малосернистых насыщенных бензинов.

Таблица 26

Средние значения расчетных коэффициентов K_0 и величин $D_{FC \text{ аром}}$ бензиновых фракций

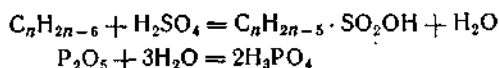
Фракция, °C	$D_{FC \text{ аром}}$	K_0	Фракция, °C	$D_{FC \text{ аром}}$	K_0
60—95	365,9	0,583	150—175	336,0	0,706
95—122	354,5	0,624	175—200	326,0	0,756
122—150	344,0	0,668	150—200	331	0,732

Под руководством Тилчиева был разработан криоскопический метод определения ароматических углеводородов во фракциях любого молекулярного веса. Этот способ аналогичен криоскопическому методу определения молекулярного веса (§ 14) и заключается в следующем. К циклогексану добавляют ~3% анализируемой фракции и определяют температуру замерзания с точностью до 0,01°С (t_1). Температура замерзания чистого циклогексана (t). Понижение температуры замерзания в соответствии с законом Рауля $\Delta t_1 = t_1 - t$ соответствует молярной концентрации добавленной фракции в циклогексане. Затем раствор обрабатывают равным объемом дымящей серной кислоты для полного удаления ароматических углеводородов. После нейтрализации 10%-ным водным раствором NaOH и промывки водой раствор сушат над CaCl_2 и вновь определяют его температуру замерзания (t_2). Так как после удаления ароматических углеводородов концентрация добавленного вещества в циклогексане уменьшается, то температура замерзания раствора несколько повышается ($t_2 > t_1$). Это изменение температуры замерзания раствора после деароматизации, равное $\Delta t_2 = t_2 - t_1$, соответствует, очевидно, искомому содержанию ароматических углеводородов X (в мол.%) в анализируемой

фракции. Действительно, можно составить пропорцию и из нее определить X .

$$\begin{array}{l} \Delta t_1 \dots\dots\dots 100\% \\ \Delta t_2 \dots\dots\dots X \end{array} \quad \text{и} \quad X = \frac{100 \Delta t_2}{\Delta t_1}$$

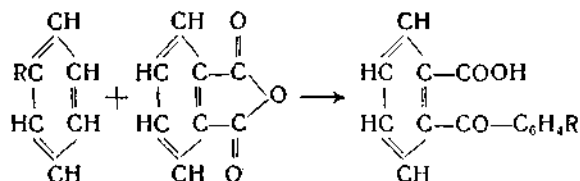
Для удаления ароматических углеводородов из масляных фракций применяется смесь 30 г P_2O_5 на 100 мл 99%-ной H_2SO_4 . Фосфорный ангидрид необходим для связывания выделяющейся при сульфировании воды



Так как иначе при значительном количестве ароматических углеводородов выделяющаяся вода снизит концентрацию серной кислоты и количественное удаление ароматических углеводородов будет затруднено. Криоскопическим методом можно определять также суммарное содержание непредельных и ароматических углеводородов в керосино-газойлевых фракциях. Их совместное удаление проводится также раствором фосфорного ангидрида в серной кислоте.

Этот метод дает возможность определять ароматические углеводороды при любом их содержании в исследуемой фракции. Для анализа достаточно иметь 0,5 мл фракции.

Для выделения ароматических углеводородов из узких фракций применяют жидкостную адсорбционную хроматографию, селективные растворители (жидкий сернистый ангидрид, леволиновая кислота и др.), химические методы (сульфирование). Выделенные тем или иным путем ароматические углеводороды далее идентифицируются в виде различных кристаллических производных. Чаще всего для этого пользуются пикриновой кислотой [тринитрофенол — $C_6H_2OH(NO_2)_3$], с которой ароматические углеводороды образуют комплексы — двойные молекулярные соединения. Вполне устойчивые пикраты образует нафталин и его гомологи. С фталевым ангидридом ароматические углеводороды образуют арилфенилкетонкарбоновые кислоты:



После перекристаллизации определяют температуру плавления этих производных. Так как температуры плавления кристаллических производных многих ароматических углеводородов известны, то, сравнивая с ними температуры плавления полученных продуктов, можно делать выводы о структуре исследуемых углеводородов.

дов. Большое распространение в последнее время нашли также спектральные методы идентификации ароматических углеводородов и особенно спектры поглощения в инфракрасной области.

Определение нафтеновых и парафиновых углеводородов

Содержание насыщенных углеводородов после удаления из смеси непредельных и ароматических соединений определяют количественно в так называемом предельном остатке. Для установления суммарного содержания нафтенов в смеси с парафиновыми углеводородами используется различие физических констант этих углеводородов. Примерно с одинаковым успехом с точки зрения точности анализа применяют данные по плотностям, анилиновым точкам, показателям преломления и удельным рефракциям. Так как все эти величины для нафтенно-парафиновых смесей подчиняются правилу аддитивности, то содержание нафтеновых углеводородов (H_1) в объемных процентах в предельном остатке легко подсчитывается по общей формуле:

$$H_1 = \frac{a - a_1}{a_2 - a_1} \cdot 100$$

где a , a_1 , a_2 — соответственно значения констант для исследуемой смеси, для парафиновых и нафтеновых углеводородов (или respectively циклопентановых и циклогексановых данной фракции).

При использовании удельной рефракции результаты получают в вес.%. Как видно из формулы, кроме экспериментального определения физической константы смеси (a) необходимо также знать a_1 и a_2 для исследуемой фракции. Иоффе и Баталин* в 1964 г. на основании анализа работ по исследованию химического состава бензиновых фракций из 77 нефтей рекомендовали средневзвешенные величины a_1 и a_2 для стандартных бензиновых фракций (табл. 27). Средневзвешенные величины физических констант высчитаны, исходя из среднего содержания индивидуальных нафтеновых и парафиновых углеводородов во фракциях 60°—95° и 95°—122°С, выделенных из 77 нефтей (см. табл. 6 и 10) и наиболее точных табличных данных по физическим константам чистых углеводородов. Для других фракций расчет проводился по возможности аналогичным путем. До этой работы, как правило, во всех статьях и учебных пособиях приводились и использовались среднеарифметические величины физических констант для известных углеводородов данного типа, кипящих в интервале температур стандартных фракций. Нет сомнения, что применение средневзвешенных величин повышает достоверность анализа на содержание насыщенных углеводородов. Однако авторы предупреждают, что стандартные фракции необходимо полу-

чать ректификацией предельного остатка, а не путем разгонки с дефлегматором исходного бензина.

Таблица 27

Средние значения физических констант метановых и нафтеных углеводородов стандартных фракций бензинов прямой гонки (по Иоффе и Баталину)

Фракция, °C	Углеводороды	Физические константы			
		ρ_4^{20}	n_D^{20}	$AT, ^\circ C$	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$
40—60	Метановые	0,6575	1,3729	75,0	0,3464
	Циклопентан	0,74538	1,40645	32,6	0,32985
60—95	Метановые	0,6700	1,3800	71,3	0,3457
	Циклопентановые	0,7492	1,4106	42,5	0,3311
	Циклогексан	0,77855	1,42623	29,58	0,3292
	Нафтеновые	0,7581	1,4153	38,0	0,3305
95—122	Метановые	0,6960	1,3935	72,3	0,3433
	Циклопентановые	0,7585	1,4161	54,6	0,3309
	Циклогексановые	0,7728	1,4250	45,4	0,3309
	Нафтеновые	0,7690	1,4225	46,7	0,3309
122—150	Метановые	0,7100	1,4010	73,5	0,3422
	Циклопентановые	0,7779	1,4258	57,4	0,3292
	Циклогексановые	0,7812	1,4302	51,1	0,3308
	Нафтеновые	0,7795	1,4280	54,2	0,3300
150—175	Метановые	0,7320	1,4125	77,8	0,3403
	Циклопентановые	0,7842	1,4315	61,5	0,3304
	Циклогексановые	0,8012	1,4402	55,0	0,3291
	транс-Гидридан	0,86268	1,46363	32,2	0,3196
	Нафтеновые	0,7960	1,4370	57,0	0,3291
175—200	Метановые	0,7410	1,4173	80,6	0,3396
	Циклопентановые	0,8000	1,4374	64,4	0,3278
	Циклогексановые	0,8087	1,4459	58,0	0,3297
	транс-Декалин	0,8697	1,4693	37,7	0,3204
	Нафтеновые	0,8135	1,4450	58,1	0,3272

Для перевода объемных процентов в весовые надо определить плотность предельного остатка, воспользоваться данными табл. 27 по средним плотностям нафтеных и произвести подсчет по формуле:

$$\text{вес. \% } H_1 = \text{объемн. \% } H_1 \cdot \frac{\rho_{\text{нафт}}}{\rho_{\text{смеси}}}$$

Для упрощения расчетов можно пользоваться графиком, составленным Иоффе и Баталиным (рис. 8). Содержание нафтеных углеводородов в предельном остатке в вес. % (H_1) затем пересчитывается на их содержание в исходной фракции (H) с

учетом содержания в вес. % непредельных (N) и ароматических (A) углеводородов

$$H = H_1 \frac{100 - (N + A)}{100}$$

В обычной лабораторной практике чаще всего применяется метод анилиновых точек. Для расчетов принимается анилиновая точка (T_2), определенная после удаления ароматических углеводородов (стр. 128)

$$H_1 \text{ объемн. \%} = \frac{A \cdot T_{\text{мет}} - T_2}{A \cdot T_{\text{мет}} - A \cdot T_{\text{нафт}}} \cdot 100$$

$$H_1 \text{ вес. \%} = H_1 \text{ объемн. \%} + \Delta\rho \text{ (по кривой рис. 8)}$$

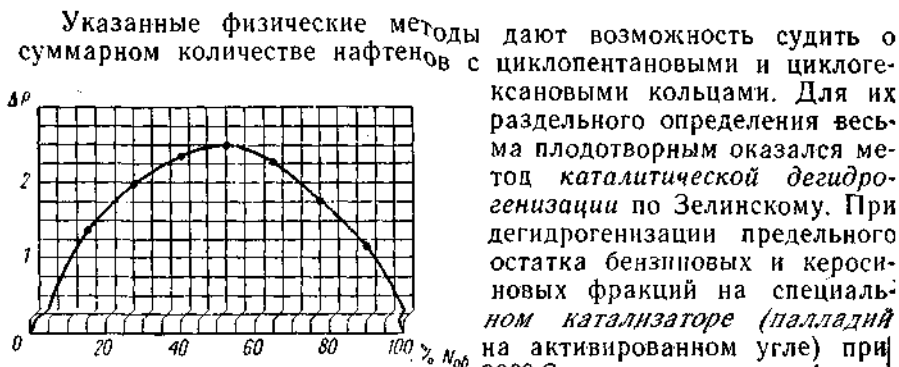


Рис. 8. Кривая для пересчета состава предельного остатка, выраженного в объемн. %, в вес. %. Содержание нафтенов, вес. % = содержание нафтенов, объемн. % + $\Delta\rho$.

при исследовании советских нефтей. Количество образовавшихся ароматических углеводородов определяется вышеописанными методами. Сами ароматические углеводороды могут быть выделены хроматографически и подробно исследованы. При анализе узких фракций могут быть получены их пикраты. По всем этим данным можно делать заключение о строении шестичленных нафтенов. По разности между общим содержанием нафтенов и только шестичленных судят о количестве нафтенов с циклопентановым кольцом. Содержание пятичленных нафтенов возможно установить и прямым анализом физических методов после дегидрогенизации и выделения образовавшихся ароматических углеводородов. Значения a_2 (см. стр. 132) из табл. 27 при этом надо брать, конечно, для циклопентановых углеводородов. При детализированных исследованиях предельные остатки подвергают четкой ректификации и в узких фракциях нафтеновые углеводороды идентифицируются спектральными методами и по физическим константам.

Суммарное содержание парафиновых углеводородов (Π) в бензино-керосиновых фракциях при групповом анализе определяется по разности

$$\text{вес. \% } \Pi = 100 - (N + A + H)$$

Во фракциях выше 300°C содержание твердых парафинов определяется непосредственно методом вымораживания.

Идентификация парафиновых углеводородов в узких бензиновых фракциях проводится по спектрам комбинационного рассеяния. Для выделения и количественного определения парафиновых углеводородов нормального строения широко используется обработка мочевиной в метанольном растворе. Аддукты с мочевиной образуют алканы, начиная с гексана. Однако количественное значение этот метод имеет только при анализе керосиновых и высших фракций, т. е. для углеводородов, начиная с додекана. Методика выделения нормальных алканов довольно проста. Исследуемый продукт при комнатной температуре перемешивается с метанольным раствором мочевины (в течение 50—60 мин). При исследовании состава твердых парафинов навеска парафина предварительно растворяется в бензоле при 30°C . Перемешивание с метанольным раствором мочевины продолжают 1,5—2 ч. Соотношение молей мочевины и алкана, необходимое для образования комплекса включения, должно быть не меньше высчитанного по формуле:

$$\text{молн } \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 0,653n + 1,51$$

где n — среднее число атомов углерода в молекуле алкана. Исходя из этого соотношения и предполагаемого количества алкана в исследуемом продукте, устанавливают необходимое количество мочевины. Затем полученный комплекс отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера и хорошо промывают изооктаном, пентаном или бензолом. Разложение в делительной воронке комплекса проводят горячей водой. Мочевина растворяется в воде, а выделившиеся алканы экстрагируют эфиром или бензолом. После отгонки растворителя их взвешивают. Если выделение алканов проводилось из широких фракций, то путем ректификации в вакууме (а для высокомолекулярных смесей методом молекулярной перегонки) их можно разделить на индивидуальные углеводороды. Для количественного определения содержания нормальных алканов в бензинах предложено* применять молекулярные сита типа 5 А. Анализ проводится в колонке, снабженной электрообогревом (рис. 9). О количестве алканов судят по привесу колонки после их поглощения молекулярными ситами. Освобождение пор адсорбента для следующего анализа (регенерация) проводится в токе абсолютно сухого водорода при 375°C в течение 1 ч.

* Л. Н. Квитковский, Е. В. Грушецкая, Химия и технология топлив и масел, № 3, 61 (1962).

Проба в количестве 0,2—1,5 см³ вводится шприцем в предварительно взвешенную колонку, после чего колонка с пробой вновь взвешивается. Поглощение алканов проводится в токе водорода (1 пузырек в 2 сек) при температуре, на 10—20° С превышающей

температуру конца кипения исследуемой фракции. Следовательно, поглощение происходит в паровой фазе. Нагрев колонки регулируют так, чтобы время от начала опыта до достижения рабочей температуры составляло 15—20 мин. При рабочей температуре колонку выдерживают 5 минут. После охлаждения колонку снова взвешивают. Во время взвешивания верхний конец колонки и конец пароотводной трубки 9 закрывают резиновыми колпачками.

Групповой химический анализ бензиновых и керосиновых фракций

На основе методов, разработанных для определения отдельных классов и групп углеводородов, можно применять различные схемы группового химического анализа фракций, кипящих до 300° С. Вне зависимости от состава и происхождения продукта, первый этап анализа — удаление неуглеводородных компонентов. Это достигается последовательной обработкой 70%-ным раствором серной кислоты (отмывка азотистых оснований), 10%-ным раствором щелочи (удаление нафтеновых кислот и фенолов), раствором гипохлорита натрия (для удаления сернистых соединений) и в заключение — водой. Иногда практикуется после этого перегонка над натрием. Затем следует фракционная перегонка на фракции: 60—95°; 95—122°; 122—150°; 150—175°; 175—200°; 200—250°; 250—300° С. При перегонке или ректификации учитывается количественный выход фракции (в вес. %). Все дальнейшие анализы проводятся с каждой фракцией отдельно.

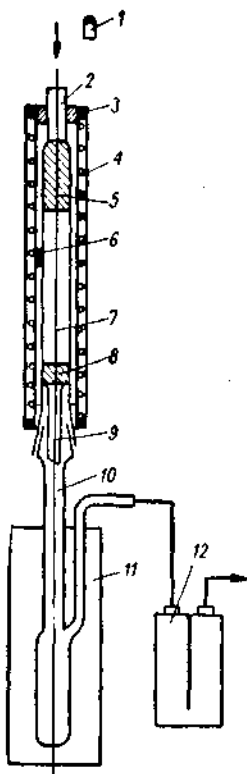


Рис. 9. Прибор для определения содержания *n*-алканов в бензиновых фракциях:

- 1 — колпачок; 2 — колонка;
- 3 — тампон из асбеста;
- 4 — обогреватель; 5, 6 — хромовая насадка; 7 — термомпара; 8 — молекулярные сита; 9 — пароотводящая трубка; 10 — ловушка; 11 — охлаждающая баня; 12 — склянка Тищенко.

Групповой химический анализ фракций, не содержащих непредельных углеводородов

В наиболее простом случае анализ сводится к последовательному определению ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов методом анилиновых точек, хотя для раздельного определения этих классов углеводородов вполне возможно применение

ние и других описанных выше физических методов. Во всех случаях удаление ароматических углеводородов для получения предельного остатка рекомендуется проводить фильтрованием через колонку с силикагелем.

Более сложная схема анализа предусматривает отдельное определение шестичленных и пятичленных нафтенов, а также нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов. По этой схеме анализ предлагается проводить в такой последовательности:

- 1) определение ароматических углеводородов любым методом;
- 2) удаление ароматических углеводородов фильтрованием через силикагель или обработкой 100%-ной серной кислотой (в последнем случае необходима последующая щелочная и водная промывка и осушка фракции хлористым кальцием);
- 3) установление суммарного содержания нафтенных углеводородов любым методом;
- 4) каталитическая дегидрогенизация шестичленных нафтен до ароматических углеводородов *;
- 5) определение и отделение образовавшихся ароматических углеводородов любыми методами;
- 6) определение пятичленных нафтен по разности или прямым методом с использованием физических констант;
- 7) анализ на содержание парафиновых углеводородов нормального строения с помощью молекулярных сит или мочевины;
- 8) подсчет (по разности) содержания парафиновых углеводородов разветвленного строения.

Групповой химический анализ фракций, содержащих непредельные углеводороды

Обычная схема анализа крекинг-бензинов предусматривает определение непредельных углеводородов по бромному или иодному числу, а суммы непредельных и ароматических — сернокислотным или криоскопическим методом. По разности узнается содержание ароматических углеводородов. В предельном остатке нафтен и парафиновые углеводороды определяются любым физическим методом. В других схемах предусматривается применение более точных методов анализа и отдельное последовательное определение всех групп углеводородов. Рассмотрим для примера следующую схему:

- 1) определение и отделение диолефинов с помощью маленового ангидрида;
- 2) определение непредельных углеводородов методом гидрирования (в отдельной пробе);
- 3) определение и отделение суммы непредельных и ароматических углеводородов сернокислотным методом;
- 4) определение ароматических углеводородов по разности;
- 5) определение в предельном остатке шести- и пятичленных нафтен, а также нормальных и разветвленных алканов.

* Аппаратуру и методику проведения дегидрогенизации см. А. Ф. Платэ, «Краткое руководство к практикуму по химии нефти», 1960.

В результате анализа по любой схеме получают данные о количественном содержании групп углеводов в отдельных фракциях. Для пересчета этих данных на исходный анализируемый продукт применяется следующая формула:

$$X = \frac{ax_1 + bx_2 + cx_3 + \dots}{100}$$

где X — содержание данной группы углеводов в исходном продукте, вес. %;

x_1, x_2, x_3 — содержание данной группы углеводов в отдельных фракциях, вес. %;

a, b, c — выход данной фракции при разгонке исходного продукта, вес. %.

В последнее время групповой состав бензиновых, лигроиновых и керосиновых фракций весьма успешно определяют также методами газо-жидкостной и жидкостной адсорбционной хроматографии.

Хмельницкий, Зимина, Полякова * детально разработали масс-спектрометрический метод группового анализа бензинов.

Индивидуальный компонентный состав бензинов устанавливается комбинированным методом исследования (см. стр. 19). Работами ВНИИНП ** установлена возможность анализа индивидуального углеводородного состава фракций бензина прямой гонки с концом кипения 122°С методом газо-жидкостной хроматографии. Анализ проводился на колонке длиной 8 м. В качестве жидкой фазы применена апиэзоновая смазка, нанесенная на илзенский диатомовый кирпич. Газ-носитель водород. Для фракции до 60°С, температура, при которой работала хроматографическая колонка, была 60°С, для фракции 60—95° температура поднималась до 80°С, а для фракции 95—122° температура достигала 100°С. Работа проводилась на хроматографе с детектором по теплопроводности. Аналогичные работы проводятся Дементьевой во ВНИИНефтехиме ^{3*}.

§ 25. Методы исследования масляных фракций нефти

Химический состав фракций нефти, выкипающих выше 300°С, очень сложен. Помимо высокомолекулярных (в основном гибридных) углеводов в масляных фракциях присутствуют кислородные, сернистые и смолистые вещества, а также твердые парафины. Комбинируя различные способы разделения, прежде всего

* Химия и технология топлив и масел, № 6 (1961), № 8 (1962).

** Н. И. Лулова, А. И. Тарасов, А. К. Федосова, С. А. Леонтьева, В. А. Квасова, Химия и технология топлив и масел, № 12, 21 (1963).

^{3*} Методы исследования продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза, Госоптехиздат, 1962.

обычно отделяют твердые парафины и смолистые вещества. Дальнейшее разделение на более узкие фракции возможно путем вакуумной разгонки, адсорбции на различных сорбентах и другими методами. Полученные тем или иным путем узкие фракции подвергают затем детальному исследованию. Определяют их элементарный состав, молекулярный вес, плотность, показатель преломления, вязкость, анилиновую точку, температуру застывания. Рассчитывают удельную рефракцию, интерцепт рефракции. По молекулярному весу и элементарному составу выводят эмпирические формулы углеводородных рядов (C_nH_{2n-x}).

По всем этим данным, а также путем сравнения с физическими константами синтезированных индивидуальных углеводородов в ряде случаев удается установить типы молекул и примерные соотношения их в исследуемой фракции.

В последнее время для детального изучения масляных фракций стали применять также масс-спектроскопию и спектроскопию в ультрафиолетовой области. Такие детализированные исследования весьма трудоемки. Более доступными являются методы группового анализа. Однако само понятие о групповом анализе для масляных фракций отличается от аналогичного понятия для бензино-керосиновых фракций. Как уже неоднократно подчеркивалось, в высокомолекулярных погонах нефти преобладают смешанные гибридные углеводороды с разным числом колец и самых различных гомологических рядов. Именно поэтому в последнее время отказались от широко распространенного ранее метода анилиновых точек определения ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов, в котором удаление «ароматических» углеводородов проводилось серной кислотой. Принципиальный недостаток этого метода — отнесение к ароматическим всех сульфидирующихся углеводородов, в которых доля ароматического кольца может быть очень невелика. Кроме того, весьма приблизительны и расчетные коэффициенты. Четкое разделение компонентов масляных фракций на группы углеводородов с общей эмпирической формулой пока еще неразрешимая задача. Кроме того, исследование химического состава масел находится еще на таком уровне, что не реальна даже сама постановка этого вопроса, так как точно не известно, какие именно группы высокомолекулярных углеводородов присутствуют в нефти. Поэтому, когда говорят о групповом составе масляных фракций, то имеют в виду лишь те группы углеводородов с более или менее общими свойствами, которые на современном этапе удается концентрировать и отделять друг от друга путем избирательной адсорбции на некоторых адсорбентах. О количественном соотношении этих групп судят при помощи *хроматографического метода анализа*. Совершенно иной принцип суждения о химическом составе масляных фракций положен в основу *структурно-группового* или *кольцевого* анализа, о котором речь будет ниже.

Хроматографический анализ масел

Для анализа масляных фракций применяется жидкостная адсорбционная хроматография. В качестве сорбентов используется силикагель марки АСК, активная окись алюминия и активированный уголь. На силикагеле метано-нафтенная часть хорошо отделяется от ароматических углеводородов, а последние — от смолистых веществ. Следует здесь же отметить, что фракция «ароматических» углеводородов названа так здесь и дальше лишь для краткости. На самом деле имеется в виду, что в эту группу попадают такие углеводороды, которые имеют хотя бы одно ароматическое кольцо. Конечно, в этой же группе находятся и чисто ароматические углеводороды рядов нафталина, антрацена и др. На окиси алюминия более четко удается разделить друг от друга ароматические углеводороды различной цикличности. Сернистые соединения сорбируются в основном вместе с ароматическими фракциями. На активированном угле из метано-нафтенной фракции можно дополнительно отделить нормальные парафиновые углеводороды.

Десорбция отдельных групп компонентов масляных фракций проводится последовательно:

- 1) растворителем типа легкого деароматизованного бензина для отмывки метано-нафтенной фракции;
- 2) бензолом для десорбции «ароматических» углеводородов;
- 3) спирто-бензолом или ацетоном для десорбции смолистых веществ.

Контроль за составом десорбируемых фракций ведется по показателям преломления и по формолитовой реакции на ароматические углеводороды. Адсорбцию на разных сорбентах обыкновенно проводят последовательно. Вначале на силикагеле получают метано-нафтенную и суммарную ароматическую фракции. Затем ароматические углеводороды разделяют на фракции легких, средних и тяжелых (моно-, би- и трициклических) ароматических углеводородов на колонке с окисью алюминия. При необходимости метано-нафтенная фракция хроматографируется на активированном угле для отделения нормальных алканов. Дриацкая и Жмыхова* предложили проводить хроматографический анализ масел на колонках с двойным сорбентом: силикагель + окись алюминия. Соотношение сорбентов 1:1. Окись алюминия загружается в нижнюю часть колонки, а силикагель — в верхнюю. При анализе масляных фракций, выкипающих выше 350°С, десорбцию предложено проводить вначале алкилатной фракции 50—80°С, а затем последовательно дробным растворителем, состоящим из смеси бензола с алкилатной фракцией с содержанием бензола 5, 10, 15, 20, 25% и в конце чистым бензолом. Такая методика улучшает

* Химия и технология топлив и масел № 7, 9 (1962).

разделение ароматических углеводородов и отделение их от смолистых веществ. Этот метод дал хорошие результаты разделения моноциклических и бициклических ароматических углеводородов. Сернистые соединения при этом в основном концентрировались с тяжелыми ароматическими углеводородами.

В общем виде методика хроматографического анализа вкратце заключается в следующем*. В колонку высотой 2,5—3 м и диаметром 10—20 мм засыпают регенерированный или свежий силикагель марки АСК. Для полного смачивания силикагеля в колонку заливают растворитель (гептан, легкий бензин с н. кип. 80°С или алкилатную фракцию 60—80°С), а затем вводят раствор навески анализируемого масла в том же растворителе. Количество масла не должно превышать 10—15% от веса силикагеля. Соотношение навески масла к растворителю в зависимости от вязкости варьирует от 1:3 до 1:10. Когда весь раствор масла войдет в колонку, досыпают немножко силикагеля, закрывают кран на выходе из колонки и оставляют раствор на 16—20 ч. На следующий день начинают отбор десорбируемых фракций. Вначале силикагель промывают тем же растворителем. Скорость отбора не должна превышать 2 мл/мин. При этом из колонки вытесняются углеводороды, практически не содержащие бензольных колец. Отбор метаново-нафтенной фракции ведут до тех пор, пока показатель преломления раствора на выходе из колонки не станет равным показателю преломления чистого растворителя. После этого досыпают еще немного свежего силикагеля и заливают в колонку бензол. Снова отбирают фракции и проверяют показатель преломления. Отбор прекращают, когда из колонки будет вытекать чистый бензол. После этого в том же порядке десорбируют смолы ацетоном или спирто-бензольной смесью. Иногда для этого весь силикагель из колонки переносят в аппарат Сокслета, где и проводится экстракция смолистых веществ. От всех отобранных фракций отгоняют растворитель вначале под атмосферным давлением в токе инертного газа, а в конце под вакуумом, но при температуре не выше 100°С. Все выделенные фракции взвешивают и в них снова определяют показатели преломления. По показателям преломления фракции группируют и по полученным данным строят адсорбтограмму. К метаново-нафтенной фракции относят все фракции с показателем преломления до 1,49, к моноциклическим (легкие ароматические) — от 1,49 до 1,51, к бициклическим (средние ароматические) — от 1,51 до 1,53 и, наконец, к трициклическим (высшие ароматические) с показателем преломления > 1,53. Все полученные фракции могут затем анализироваться другими методами и в частности кольцевым или структурно-групповым, данные которого будут хорошо дополнять и расширять данные хроматографического анализа. Распределение фракций на

* Д. О. Гольдберг, Контроль производства масел и парафинов, 1964.

группы часто проводят не по показателям преломления, а по величине удельной дисперсии

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4$$

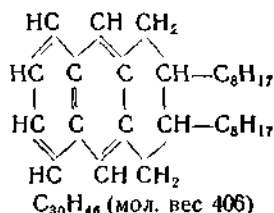
где n_F и n_C показатели преломления для соответствующих длин волн.

Для указанных выше четырех фракций отбираются порции десорбированных компонентов со следующими значениями удельной дисперсии: 1) до 100; 2) от 102 до 125; 3) от 125 до 160 и 4) выше 160.

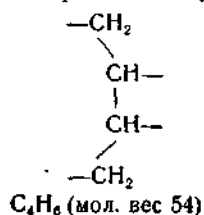
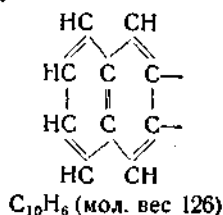
Как уже указывалось, предложены и другие модификации хроматографического группового анализа масел, например на колонках с двойным сорбентом и др.

Структурно-групповой анализ масел

Идея структурно-группового, или кольцевого анализа состоит в том, что разнообразная смесь гибридных углеводородов исследуемой фракции представляется как бы в виде *одной усредненной молекулы*, свойства которой определяются соотношением нафтеновых и бензольных циклов и парафиновых цепей. Иначе говоря, на основании структурно-группового анализа можно судить лишь об относительном содержании отдельных структурных элементов (ароматических, нафтеновых колец, парафиновых цепей), но не о количестве отдельных групп углеводородов в исследуемой фракции. Процентное же содержание колец и парафиновых цепей можно выражать либо по весу соответствующих групп атомов, либо по количеству углеродных атомов, приходящихся на отдельные части молекулы. Покажем это на примере углеводорода известного строения. Например, молекула 2,3-диоктилтетрагидроантрацена



состоит из двух ароматических колец, одного нафтенового кольца и двух боковых цепей или содержит следующие радикалы:



Относя сумму атомных весов углерода и водорода в данной структурной группе к молекулярному весу всей молекулы, устанавливаем процентное содержание ароматических и нафтеновых колец и боковых парафиновых цепей (I). Разделив число углеродных атомов в радикале на число углеродных атомов в молекуле, определяем долю углерода, приходящегося на ароматическую, нафтеновую и парафиновую структуры (II). Для нашего примера имеем:

I	II
$\frac{126 \times 100}{406} = 31\%$	$\frac{10 \times 100}{30} = 33,3\%$
$\frac{54 \times 10}{406} = 13,3\%$	$\frac{4 \times 100}{30} = 13,3\%$
$\frac{226 \times 100}{406} = 55,7\%$	$\frac{16 \times 100}{30} = 53,4\%$

Чаще для расчетов принимают способ II.

Так называемый *прямой метод* структурно-группового анализа предложен Ватерманом с сотрудниками в 1932 г. и является основой для всех последующих модификаций этого метода. Сущность его заключается в том, что соотношение структурных элементов в «усредненной молекуле» исследуемой фракции устанавливается по *содержанию водорода и углерода и молекулярному весу* этой фракции *до и после гидрирования ароматических колец до нафтеновых*.

Разберем этот основной принцип на конкретном примере.

Как известно, по молекулярному весу и данным элементарного анализа можно легко определить эмпирическую формулу органического вещества. Применяя обычный метод расчета, устанавливают в данном случае эмпирическую формулу «усредненной молекулы» масла. Например, средний молекулярный вес исследуемой фракции — 500, а содержание водорода по анализу — 13% и углерода — 87%. Находим прежде всего простейшую формулу, учитывая атомные веса углерода (12,01) и водорода (1,008)

$$\begin{array}{rcl} \frac{87}{12,01} = 7,244 & \frac{13}{1,008} = 12,897 \\ \frac{7,244}{7,244} = 1 & \frac{12,897}{7,244} = 1,78 \end{array}$$

Итак, на один атом углерода приходится 1,78 атомов водорода. Молекулярный вес простейшей формулы $\text{C}_n\text{H}_{1,78n}$ 13,804. Зная молекулярный вес масла, находим число углеродных атомов в молекуле (n) из уравнения

$$nC + 1,78n \cdot \text{H} = 500$$

откуда

$$n = \frac{500}{C + 1,78H} = \frac{500}{13,804} = 36,2$$

Подставив значение n в установленную ранее формулу $C_nH_{1,78n}$, находим эмпирическую формулу «усредненной молекулы» масла $C_{36,2}H_{64,4}$, выражающую средний состав масла до гидрирования. Если теперь провести гидрирование масла, то содержание водорода в нем увеличится соответственно числу углеродных атомов, входящих в ароматическую структуру, так как при исчерпывающем гидрировании к каждому атому углерода ароматического кольца присоединяется один атом водорода. Предположим, что наше масло после гидрирования имеет следующий элементарный состав и молекулярный вес:

$$C \approx 86\%; \quad H \approx 14\%; \quad M = 505,7$$

Тогда, произведя аналогичный расчет, найдем, что средний состав гидрированного масла выразится формулой $C_{36,2}H_{70,2}$.

Прирост числа атомов водорода в результате гидрирования составит:

$$m' - m = 70,2 - 64,4 = 5,8$$

Это означает что в «усредненной молекуле» нашего масла среднее число атомов углерода в ароматических кольцах равно 5,8. Разделив эту величину на общее число углеродных атомов в молекуле, получаем (в %) долю углеродных атомов, приходящихся на ароматическую структуру (C_A)

$$C_A = \frac{5,8}{36,2} \cdot 100 = 16\%$$

В общем виде формула для расчета C_A по содержанию водорода и молекулярному весу после гидрирования (H' и M') и до гидрирования (H и M) имеет вид:

$$C_A = 1191 \frac{(M'H' - MH)}{M(100 - H)} \%$$

После гидрирования предполагаемая «усредненная молекула» масла содержит только нафтеновые кольца и боковые парафиновые цепи. При этом надо иметь в виду, что общее число колец в такой гидрированной молекуле складывается из числа нафтеновых колец, первоначально содержавшихся в молекуле, и числа нафтеновых колец, вновь образовавшихся в результате гидрирования ароматических колец. Обозначая через K_0 общее среднее число колец, можно написать для любого насыщенного углеводорода (C_nH_m) уравнение:

$$m = 2n + 2 - 2K_0$$

так как замыкание прямой цепи в кольцо всегда приводит к потере двух атомов водорода. Между содержанием водорода (H'), молекулярным весом (M') и средним числом колец (K_0) имеется следующее соотношение

$$K_0 = 1 + \frac{M'(14,37 - H')}{172,6}$$

Для установления доли углерода, приходящейся на n ные кольца (C_K) далее используется зависимость между n с нием водорода и молекулярным весом для насыщенных угл родов различных гомологических рядов (C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-4} и т. д.). Эта зависимость имеет прямолинейный хара в координатах $\%H - \frac{1}{M} \cdot 10^3$ (рис. 10). Как видно из рисунка,

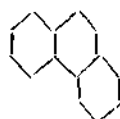
чем больше число колец в молекуле углеводорода, тем меньше в ней процентное содержание водорода. Что же касается зависи мости между содержанием водорода и молекулярным весом, то для разных гомологических рядов она различна. Для алканов (C_nH_{2n+2}) с увеличением молекулярного веса содержание водо рода уменьшается, у моноциклических нафтенных (C_nH_{2n}) содер жание водорода не зависит от молекулярного веса и имеет по стоянное значение. Наконец, для нафтенных структур с числом колец более одного (независимо от характера их соединения в молекуле) содержание водорода растет с увеличением молеку лярного веса. Это и понятно, так как увеличение молекулярного веса в данном гомологическом ряду происходит за счет увеличе ния числа углеродных атомов в боковых парафиновых цепях, в которых доля водорода больше. Прямая для парафиновых угле водородов соответствует 0% C_K и лежит на графике выше всех остальных. Самая нижняя кривая, соединяющая точки для кон денсированных шестичленных колец без боковых цепей соответ ствует 100% C_K . Таким образом, зная H' и M' прямо по графику определяют C_K в %.

Необходимо, однако, отметить, что подсчет процента C_K этим путем правомерен только в том случае, если все кольца в нашей «усредненной молекуле» шестичленные и ката-конденсированные.

Ката-конденсированные полициклические шестичленные систе мы имеют либо линейное (I) либо ангулярное строение (II)



I



II

Нетрудно увидеть, что при такой конденсации каждое новое (вто рое, третье и т. д.) кольцо вносит в молекулу четыре углеродных атома, что и положено в основу соответствующих расчетных фор мул. Хотя в нефтях безусловно содержатся полициклические угле водороды и другого строения, но в структурно-групповом анализе условно все полициклические углеводороды принимаются за ката-конденсированные. Это допущение исходит из того, что по числу углеродных атомов, приходящихся в среднем на одно кольцо, ката-конденсированные шестичленные структуры занимают среднее положение среди всех полициклических систем. Действительно,

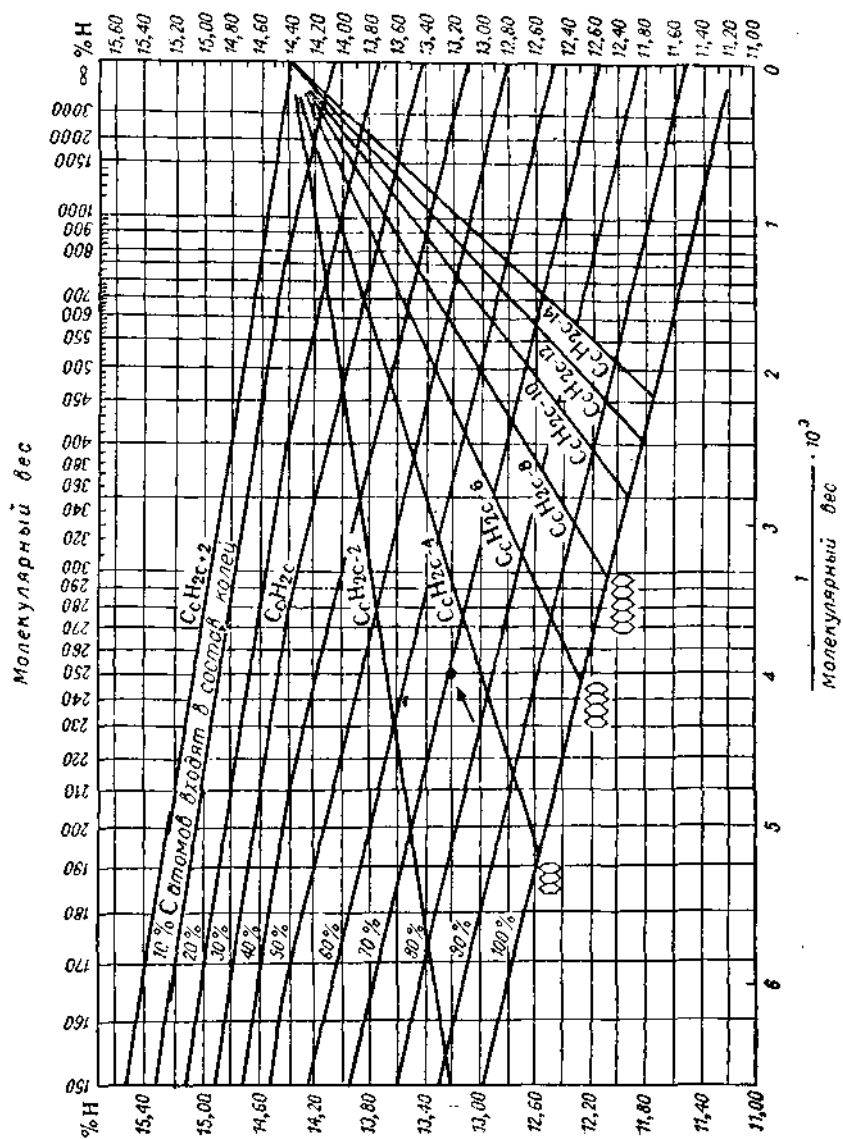
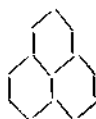


Рис. 10. Кривая зависимости % C_K от молекулярного веса и содержания водорода.

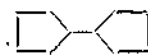
рассматривая, например, *пери*-конденсированные (III) и неконденсированные (IV) системы



III



или



IV

видно, что первые содержат меньшее, а вторые — большее число углеродных атомов, приходящихся в среднем на одно кольцо. Однако, это допущение может привести к значительным ошибкам; в этом заключается один из недостатков кольцевого анализа.

Итак, мы подсчитали C_A и C_K . По разности теперь узнается C_H , т. е. % углеродных атомов, приходящихся на нафтеновые кольца в исходной негидрированной «усредненной молекуле»

$$C_H = C_K - C_A$$

Зная же C_A и C_H , опять по разности находим долю углеродных атомов, приходящуюся на парафиновую часть «усредненной молекулы» (C_P)

$$C_P = 100 - (C_A + C_H) = 100 - C_K$$

Возвращаясь к рассматриваемому нами примеру, находим (рис. 10), что $C_K = 29\%$. Тогда $C_H = C_K - C_A = 29 - 16 = 13\%$ и $C_P = 100 - 29 = 71\%$. Подставляя в формулу для K_O значения H' и M' , находим

$$K_O = 1 + \frac{505,7 (14,37 - 14)}{172,6} = 2,08$$

Итак, для проведения анализа по *прямому методу* необходимо, во-первых, осуществление исчерпывающего гидрирования ароматических колец, не сопровождающегося крекингом и другими превращениями, и, во-вторых, очень точное определение элементарного состава до и после гидрирования. Обе эти операции: гидрирование и элементарный анализ на практике трудновыполнимы и весьма трудоемки. Поэтому, начиная с 1932 г. многими исследователями ищутся упрощенные методы структурно-группового анализа, в которых гидрирование и элементарный анализ заменяются определением различных физических констант, знание которых позволяет производить необходимые расчеты, исходя из закономерностей прямого метода и фактических свойств большого числа масляных фракций, полученных из самых разнообразных нефтей. В настоящее время значительным распространением пользуется метод Тадема, получивший название метода $n-d-M^*$.

* Теоретические основы этого метода и других вариантов структурно-группового анализа подробно изложены в книге голландских химиков К. Ван-Неса и Х. Ван-Вестена «Состав масляных фракций нефти и их анализ», 1954 г.; там же приводится серия номограмм, значительно упрощающих расчеты.

В основу этого метода положена открытая Тадема линейная зависимость между долей углерода в кольчатых структурах (C_A , C_H , C_K) и показателем преломления, плотностью и величиной обратной молекулярному весу, согласно уравнению:

$$\%C = \frac{a}{M} + b \Delta d + c \Delta n$$

Здесь

M — молекулярный вес;

Δd — разность между плотностью масла и гипотетического «предельного» парафина, т. е. парафинового углеводорода с цепью бесконечной длины, находящегося в жидком состоянии;

Δn — то же для показателя преломления *;

a , b , c — константы, высчитываемые на основании данных, полученных при изучении масляных фракций различных нефтей.

Для числа колец (K_A , K_H , K_O) выведено аналогичное уравнение

$$K = a' + b' M \Delta d + c' M \Delta n$$

где a' , b' , c' — константы, имеющие числовые значения отличающиеся от значений a , b , c .

На основании большой расчетной работы были составлены формулы для подсчетов результатов анализа (табл. 28). Так как определение физических констант для вязких масел при 20°С затруднительно, то все формулы дублируются и для констант, определенных при 70°С. Кроме того, оказалось, что в зависимости от содержания C_A , K_A и т. д. необходимо применять два ряда формул для низкого и высокого содержания того или иного структурного элемента. Для упрощения расчетов вначале необходимо подсчитывать факторы V , W , X и Y , а затем, в зависимости от их значения, применять ту или иную формулу. При определении C_K вводится поправка на процентное содержание серы (S). Таким образом, для выполнения анализа необходимо экспериментально определить молекулярный вес, плотность и показатель преломления и проделать все расчеты или воспользоваться номограммами. Метод $n-d-M$, конечно, менее точен, чем «прямой метод». Не рекомендуется применять этот метод для фракций, богатых ароматическими компонентами, а также содержащих серу в количестве более 2% и кислород более 0,5%. Для таких продуктов точность метода значительно ухудшается. Для ароматических фракций и экстрактов лучшие результаты показывает метод Хезельвуда. Для анализа по этому методу также необходимо знание величин n , d и M , но в основу расчетов ** положен коэффициент, названный

* Для «предельного» парафина были взяты следующие физические константы: $n_D^{20} = 1,4750$; $n_D^{70} = 1,4600$; $d^{20} = 0,8510$; $d^{70} = 0,8280$.

** Расчетные формулы приведены в книге Д. О. Гольдберг, «Контроль производства масел и парафинов», Издательство «Химия», 1964.

Таблица 28
Расчетные формулы для метода $n-d-M$

Определения при 20° С		Определения при 70°	
Вначале вычисляют			
$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$ $X = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280)$ $W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750)$ $Y = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600)$			
% C _A	Если $v > 0$ % C _A = $430v + 3660 \frac{1}{M}$ Если $v < 0$ % C _A = $670v + 3660 \frac{1}{M}$	% C _A	Если $X > 0$ % C _A = $410X + 3660 \frac{1}{M}$ Если $X < 0$ % C _A = $720X + 3660 \frac{1}{M}$
% C _K	Если $W > 0$ % C _K = $820W - 3S + 10\,000 \frac{1}{M}$ Если $W < 0$ % C _K = $1\,440W - 3S + 10\,600 \frac{1}{M}$	% C _K	Если $Y > 0$ % C _K = $775Y - 3S + 11\,500 \frac{1}{M}$ Если $Y < 0$ % C _K = $1\,400Y - 3S + 12\,100 \frac{1}{M}$
% C _H	% C _H = % C _K - % C _A	% C _H	% C _H = % C _K - % C _A
% C _П	% C _П = 100 - % C _K	% C _П	% C _П = 100 - % C _K
K _A	Если $V > 0$ K _A = $0,44 + 0,055MV$ Если $V < 0$ K _A = $0,44 + 0,080MV$	K _A	Если $X > 0$ K _A = $0,41 + 0,055MX$ Если $X < 0$ K _A = $0,41 + 0,080MX$
K _O	Если $W > 0$ K _O = $1,33 + 0,146M (W - 0,005S)$ Если $W < 0$ K _O = $1,33 + 0,180M (W - 0,005S)$	K _O	Если $Y > 0$ K _O = $1,55 + 0,146M (Y - 0,005S)$ Если $Y < 0$ K _O = $1,55 + 0,180M (Y - 0,005S)$
K _H	K _H = K _O - K _A	K _H	K _H = K _O - K _A

автором «интерцент плотности», равный произведению $M\Delta di$, где

$$\Delta di = \left(d_4^{20} - \frac{n_D^{20}}{2} \right) - 0,1135$$

Новый метод расчета структурно-группового состава по экспериментальным значениям n , d и M предложен Гилязетдиновым*. Метод получил название $G-L$, так как этими буквами автор обозначил две новые аддитивные функции для углеводородов и других органических соединений. Эти функции

$$G = \frac{M(d_4^{20} - 0,8513)}{d_4^{20}} + 23,6$$

$$L = \frac{M(n_D^{20} - 1,4752)}{(n_D^{20})^2} + 4,51$$

В работе выведены как все необходимые расчетные формулы, так и поправки на содержание непредельных связей в парафиновых цепях и на содержание серы, кислорода и азота. По данным автора метод более точен, чем $n-d-M$ и имеет более широкую область применения.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что наиболее полное суждение о составе высокомолекулярной части нефти, масляных фракций и других тяжелых нефтепродуктов можно получить при сочетании хроматографии, структурно-группового анализа и спектральных методов исследования. В частности, отдельный структурно-групповой анализ метано-нафтенных и ароматических фракций, полученных адсорбцией на силикагеле или окиси алюминия, может дать сведения о распределении парафиновых цепей в нафтенных и ароматических структурах.

* Химия и технология топлив и масел № 8, 42 (1959).

ХИМИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ПИРОЛИЗА

§ 26. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики реакций углеводородов

Термические и каталитические процессы переработки нефти, за исключением прямой перегонки сопровождаются глубокой химической перестройкой молекул исходного сырья. Анализ условий, благоприятствующих проведению целевых реакций и подавлению нежелательных побочных превращений, и, тем более, регулирование и управление этими реакциями базируются на исследовании термодинамических и кинетических закономерностей изучаемых процессов. Главными вопросами, которые при этом возникают, являются: термодинамическая вероятность реакций в определенных условиях, степень превращения исходного сырья при достижении равновесия, т. е. выход продуктов реакции и скорость реакции.

Термодинамическая вероятность процесса, определяется величиной изменения свободной энергии (изобарного потенциала) системы в результате реакции

$$\Delta Z = Z_{\text{кон}} - Z_{\text{нач}}$$

Напомним, что свободной энергией или изобарно-изотермическим потенциалом при постоянном давлении (Z) называется та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу. Свободная энергия связана с другими основными термодинамическими функциями энтальпией (H) и энтропией (S) согласно уравнению

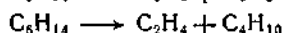
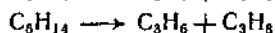
$$Z = H - TS$$

и соответственно для изменения свободной энергии (ΔZ)

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S$$

где T — абсолютная температура.

Заметим, что изменение энтальпии (ΔH), если реакция протекает при постоянном давлении, представляет собой тепловой эффект реакции, взятый с обратным знаком. Что же касается произведения $T\Delta S$, то из термодинамики известно, что оно отображает ту часть внутренней энергии системы, которая не может быть превращена в работу. Если при выбранных условиях давления и температуры реакция будет самопроизвольно протекать слева направо, то запас свободной энергии будет уменьшаться, так как часть ее превращается в работу. ΔZ при этом будет иметь знак минус, что указывает на убыль свободной энергии. При достижении равновесия Z конечной системы будет равняться Z начальной системы и $\Delta Z = 0$. Ясно теперь, что при положительных значениях ΔZ , т. е. при возрастании запаса свободной энергии в результате процесса равновесие смещается в сторону образования исходных продуктов и чем больше величина ΔZ со знаком плюс, тем все менее осуществимой становится прямая реакция. Итак, знак при ΔZ указывает на термодинамическую вероятность прямой реакции. Чем больше абсолютное значение отрицательной величины ΔZ , тем глубже может идти реакция и тем больше будут равновесные концентрации продуктов реакции. При сравнении возможных параллельных реакций



термодинамически наиболее вероятной (и соответственно с более высокой концентрацией конечных продуктов) окажется та реакция, для которой изменение свободной энергии наиболее отрицательно. По величине ΔZ может быть рассчитана также константа равновесия (K_p), согласно уравнению:

$$-\Delta Z = RT \ln K_p = 4,57T \lg K_p$$

и

$$\lg K_p = -\frac{\Delta Z}{4,57T}$$

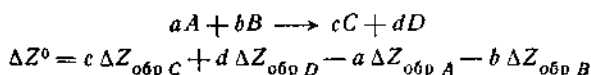
Так как величина газовой постоянной R равна 1987 кал/моль, то ΔZ в этом уравнении выражена в кал/моль. Константа равновесия, как известно, представляет собой отношение произведения концентраций (или парциальных давлений) конечных веществ к произведению равновесных концентраций начальных веществ.

Для реакции типа $A \rightarrow B + C$

$$K_p = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A}; \quad K_c = \frac{[b] \cdot [c]}{[a]},$$

где P_a, P_B, P_C — равновесные парциальные давления;
 $[a], [b], [c]$ — равновесные молярные концентрации.

Зная константу равновесия, легко подсчитать и достижимые выходы продуктов реакции. Абсолютные значения свободной энергии различных веществ не известны, но подсчет $\Delta Z = Z_{\text{кон}} - Z_{\text{нач}}$ вполне возможен, если воспользоваться табличными данными для так называемых $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ начальных и конечных продуктов, с учетом стехиометрических коэффициентов реакции. Так, для реакции



$\Delta Z_{\text{обр}}^0$ для конечных продуктов берутся со знаком плюс, так как они получаются в ходе реакции, а для исходных веществ со знаком минус, так как они наоборот утрачиваются. Символом $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ обозначается изменение свободной энергии, характеризующее образование данного вещества из элементов, находящихся в стандартном состоянии. Сокращенно $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ называется «свободная энергия образования». Под стандартным состоянием элемента понимается его обычная стабильная форма при 25°С. Для углерода это будет графит, а для водорода — двухатомный газ (H_2).

В термодинамических таблицах абсолютные значения $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ углеводородов и других индивидуальных веществ приводятся в ккал/моль для стандартных условий. За стандартные условия приняты температура 298,16° К и парциальное давление вещества, равное 1 ат*. Изменения свободной энергии (ΔZ), а следовательно, и константы равновесия химических реакций в большой степени зависят от температуры. Для обычных в химической технологии интервалов температур эта зависимость приближенно имеет линейный характер

$$\Delta Z_T = A + BT$$

Для определения коэффициентов A и B необходимо иметь данные по $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ реагирующих веществ при разных температурах, чтобы можно было составить два уравнения. Зависимость $\Delta Z_{\text{обр}}^0$ от температуры устанавливается из уравнения:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

Так, например, для метана

$$\Delta Z_{\text{обр}}^0 \text{ CH}_4 = -21\,470 + 26,0 T \text{ кал/г-моль}$$

* Для обозначения термодинамических функций веществ, находящихся при стандартных условиях ставится наверху небольшой ноль ($\Delta Z_{\text{обр}}^0$, H^0 , S^0). Температура (в °К) обозначается цифрами внизу, например ΔH_{298}^0 .

отсюда можно определить $\Delta Z_{\text{обp}}^0$ для метана при любой температуре. Для алканов ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) в зависимости от числа углеродных атомов (n) уравнение имеет вид:

$$\Delta Z_{\text{обp}}^0 \text{C}_n\text{H}_{2n+2} = -11\,260 + 6\,440n + 225,6T$$

а для моноолефинов и моноциклических нафтендов:

$$\Delta Z_{\text{обp}}^0 \text{C}_n\text{H}_{2n} = 18\,940 - 6\,440 - 33,8T + 25,6nT$$

В термодинамических таблицах приводятся данные по $\Delta Z_{\text{обp}}^0$ при различных температурах*. Зная $\Delta Z_{\text{обp}}^0$ компонентов реакционной смеси для двух разных температур, можно определить ΔZ исследуемой реакции для обеих температур, а затем, решая систему двух уравнений, найти значения коэффициентов A и B

$$\begin{cases} \Delta Z_{T_1} = A + BT_1 \\ \Delta Z_{T_2} = A + BT_2 \end{cases}$$

$$\Delta Z_{T_2} - \Delta Z_{T_1} = B(T_2 - T_1)$$

и

$$B = \frac{\Delta Z_{T_2} - \Delta Z_{T_1}}{T_2 - T_1}$$

Зная B , находят подстановкой и коэффициент A . Этим путем можно составлять уравнения, характеризующие влияние температуры на состояние равновесия и на термодинамическую вероятность любых реакций углеводородов нефти, для которых имеются данные по $\Delta Z_{\text{обp}}^0$.

Анализ этих уравнений показывает, что на практике могут быть два случая. Для экзотермических реакций, идущих с выделением тепла, согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры сверх определенного предела приведет к смещению равновесия справа налево. Термодинамическая вероятность прямой реакции начнет уменьшаться по мере увеличения положительных значений ΔZ . Графически этот случай представлен на рис. 12, а. Большинство реакций синтеза (гидрирование, алкилирование, полимеризация и т. п.) отвечают этому случаю и поэтому с термодинамической точки зрения являются принципиально *низкотемпературными*. Чем ниже температура, тем более отрицательно для них ΔZ . Эндотермические реакции, идущие с поглощением тепла, наоборот, можно назвать принципиально *высокотемпературными*. К ним, например, относятся все реакции распада углеводородов. При температуре выше определенного предела равновесие этих реакций сдвигается слева направо. По мере возрастания отрицательных значений ΔZ термодинамическая вероятность реакции увеличивается (12, б). Пересечение прямой оси абсцисс в обоих слу-

* А. А. Введенский, «Термодинамические расчеты нефтехимических процессов», Гостоптехиздат, 1960.

чаях, представленных на рис. 11, соответствует $\Delta Z=0$. Очевидно, что температура, отвечающая $\Delta Z=0$, является температурным пределом термодинамической вероятности реакции. Для реакций с положительным тепловым эффектом (рис. 12, а) при температурах ниже температурного предела ΔZ будет меньше нуля, а константа равновесия больше единицы. Для реакций с отрицательным тепловым эффектом (рис. 12, б) $\Delta Z < 0$, а $K_p > 1$ будут при температурах выше температурного предела.

В табл. 29 приведены данные по $\Delta Z_{обp}^0$ при разных температурах для некоторых углеводородов. Свободная энергия образования молекулы водорода H_2 (газ) равна 0.

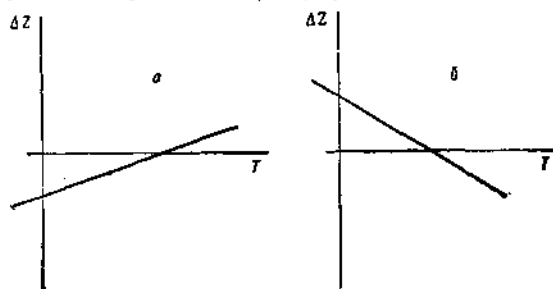
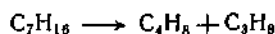


Рис. 11. Зависимость изменения свободной энергии от температуры для экзотермических (а) и эндотермических (б) реакций.

Проанализируем для примера влияние температуры на термодинамическую вероятность реакции распада гептана на бутилен и пропан:



Определим, вначале пользуясь данными табл. 29, ΔZ реакции при комнатной температуре $25^\circ C$ ($298,16^\circ K$)

$$\Delta Z_{298} = \Delta Z_{обp}^0 C_4H_8 + \Delta Z_{обp}^0 C_3H_6 - \Delta Z_{обp}^0 C_7H_{16}$$

$$\Delta Z_{298} = 17,09 + (-5,614) - 1,94 = +9,436 \text{ ккал/моль} = 9436 \text{ кал/моль}$$

Как видно из знака при ΔZ , реакция при комнатной температуре не пойдет. Чтобы найти нижний температурный предел термодинамической вероятности этой реакции, находим таким же путем $\Delta Z_{800} = -7550 \text{ кал/моль}$ и составляем два уравнения с двумя неизвестными

$$\begin{aligned} \Delta Z_{298} &= A + B \cdot 298 = 9436 \\ \Delta Z_{800} &= A + B \cdot 800 = -7550 \end{aligned}$$

$$-502B = 16986$$

$$B = -\frac{16986}{502} = -33,83$$

и находим A

$$-7550 = A - 33,83 \cdot 800$$

$$A = 19514$$

Таблица 29

Свободная энергия образования ($\Delta Z_{обр}^0$) некоторых углеводородов при разных температурах в ккал/моль (данные России и др.)

Углеводород	Температура °K			
	298,16	500	800	1200
Метан	-12,140	-7,841	-0,55	9,85
Этан	-7,860	1,168	15,92	36,45
Пропан	-5,614	8,230	30,45	61,01
Бутан	-4,10	14,54	44,21	84,84
Изобутан	-5,00	14,39	45,12	87,16
Пентан	-2,00	21,51	58,77	109,63
Гексан	-0,07	28,30	73,08	134,11
Гептан	1,94	35,14	87,45	158,66
Октан	3,95	42,02	101,90	183,33
Декан	7,97	55,79	130,80	232,66
Тетрадекан	16,00	83,31	188,61	331,34
Этилен	16,282	19,245	24,490	32,09
Пропилен	14,990	22,450	34,81	52,15
Бутилен-1	17,09	29,55	49,45	76,74
Изобутилен	13,88	26,78	47,49	76,06
Пентен-1	18,96	36,22	63,58	100,93
Гексен-1	20,94	43,08	78,02	125,61
Гептен-1	22,95	49,96	92,47	150,28
Октен-1	24,96	58,64	106,92	174,95
Децен-1	28,98	70,61	135,82	224,28
Циклопентан	9,23	29,25	61,40	105,43
Циклогексан	7,59	34,07	75,96	132,58
Метилциклопентан	8,55	33,00	71,93	125,08
Бензол	30,989	39,242	52,838	71,79
Толуол	29,228	41,811	62,236	90,50
Кумол	32,738	55,46	91,48	140,7
Ацетилен	50,000	47,196	43,178	38,089
Дивинил	36,01	43,05	54,48	70,30

Итак, зависимость ΔZ от температуры для исследуемой реакции подчиняется уравнению:

$$\Delta Z = 19514 - 33,83T$$

Полагаем теперь $\Delta Z = 0$ и находим соответствующую ей температуру

$$T = \frac{19514}{33,83} = 577^\circ \text{K} \text{ или } 304^\circ \text{C.}$$

Следовательно, при температурах выше 304°C реакция распада гептана становится термодинамически вероятной. Подсчитаем теперь константы равновесия при разных температурах из выражения:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta Z}{4,57T}$$

Все полученные данные можно свести воедино следующим образом:

$T, ^\circ\text{C}$	ΔZ ккал/моль	$\lg K_p$	K_p
25	+9,436	-6,93	$1,2 \cdot 10^{-8}$
304	0	0	1
527	-7,55	2,06	114,8

Для нашего случая константа равновесия

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{C}_7\text{H}_{16}}}$$

или учитывая, что

$$P_{\text{C}_3\text{H}_8} = P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \quad K_p = \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_8}^2}{P_{\text{C}_7\text{H}_{16}}}$$

Для подсчета равновесных концентраций примем за X — мольную долю гептана, прореагировавшую к моменту установления равновесия. Тогда можно считать, что в равновесной смеси в соответствии с уравнением химической реакции находится X моль бутена, X моль пропана и $1-X$ моль гептана, а всего

$$1 - X + X + X = 1 + X$$

Выразим парциальные давления через мольную долю

$$P_{\text{C}_3\text{H}_8} = P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{X}{1+X}; \quad P_{\text{C}_7\text{H}_{16}} = \frac{1-X}{1+X}$$

подставим эти значения в выражение для

$$K_p = \frac{\left(\frac{X}{1+X}\right)^2}{\frac{1-X}{1+X}} = \frac{X^2}{1-X^2}$$

Откуда

$$X = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 1}}$$

Найдя X , определим и парциальные давления бутена, пропана и гептана, т. е., иначе говоря, равновесные концентрации продуктов реакции. Подсчет показывает, что при 25°C равновесные концентрации продуктов распада ничтожно малы (по 0,011% C_3H_8 и C_4H_{10}). При 304°C в смеси находится 41% C_3H_8 , 41% C_4H_{10} и 18% C_7H_{16} . Наконец, при 527°C распад гептана проходит почти целиком, а равновесные концентрации C_3H_8 и C_4H_{10} достигают 49,92%.

Для реакций, идущих с увеличением или уменьшением объема, на состояние равновесия оказывает влияние не только температура, но и давление. Приблизительно зависимость ΔZ от давления p выражается уравнением:

$$\Delta Z_p = \Delta Z_0 \pm RT \ln p = \Delta Z_0 \pm 4,57 \lg pT$$

где ΔZ_0 — изменение свободной энергии при 1 ат. Качественно этот вопрос решается исходя из принципа Ле-Шателье. Повышение

давления способствует реакциям гидрирования, алкилирования, полимеризации и другим, идущим с уменьшением объема ($-RT \ln p$), наоборот, для реакций, протекающих с увеличением объема (реакции распада, дегидрирования и др.), термодинамическая вероятность увеличивается с понижением давления ($+RT \ln p$). Для реакций изомеризации и других, протекающих без изменения объема, давление не оказывает влияния на величину ΔZ и K_p . Итак, термодинамический анализ позволяет выяснять направление обратимой реакции при различных условиях, дает возможность подсчитать теоретические равновесные концентрации продуктов реакции, исходя из константы равновесия.

Однако для выяснения возможности практического осуществления процесса термодинамическое исследование необходимо дополнить кинетическим, т. е. выяснить также, какова скорость реакции.

Как известно, скорость химической реакции измеряется количеством вещества, реагирующего в единицу времени. Напомним, что большинство химических реакций относятся к реакциям первого и второго порядка. К реакциям первого порядка (мономолекулярным) относятся: распад, изомеризация, дегидрирование, а реакциям второго порядка (бимолекулярным): алкилирование, гидрирование, полимеризация и др. Скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ

$$-\frac{dC}{d\tau} = KC^n$$

где K — константа скорости реакции;

n — порядок реакции;

C — концентрация;

τ — время реакции.

Константа скорости реакции (K) численно равна скорости реакции, с которой реагирует 1 моль вещества. Значение (K) определяется интегрированием уравнения скорости реакции.

Для реакции первого порядка:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

где C_0 — первоначальная концентрация исходного вещества;

C — то же к моменту времени τ .

Для реакций второго порядка

$$K = \frac{1}{\tau C_0} \cdot \frac{C_0 - C}{C}$$

Величина $\frac{C_0 - C}{C}$ называется глубиной превращения. Зная K и C можно подсчитывать скорости реакции. Например, для реакции распада вещества A скорость реакции

$$r_A = K_C \cdot C_A$$

где K_c — константа скорости реакции при постоянном объеме. Для веществ, находящихся в газообразном состоянии, концентрации можно заменить парциальным давлением. Тогда

$$r_A = K_p \cdot p_A$$

Здесь: K_p — константа скорости реакции при постоянном давлении;

p_A — парциальное давление вещества A .

Если n_A — число молей компонента A , а V — объем газовой смеси, то по законам идеального газа можно написать

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}$$

Следовательно,

$$K_p = \frac{K_c}{RT}$$

Давление не влияет на скорость мономолекулярных реакций, поскольку каждая молекула в них реагирует самостоятельно. Для бимолекулярных реакций повышение давления увеличивает возможность столкновения реагирующих молекул и поэтому увеличивает скорость реакции. Большинство реакций углеводородов нефти характеризуется небольшими скоростями. Поэтому достижение равновесных концентраций конечных продуктов в ряде случаев затруднено. Для увеличения скорости реакции приходится повышать температуру и применять катализаторы (см. § 31). Скорость любой химической реакции увеличивается с повышением температуры, причем для большинства реакций при повышении температуры на 10° она увеличивается в 2—4 раза. Относительное увеличение константы скорости реакции при повышении температуры на 10° называется *температурным коэффициентом* скорости реакции (γ)

$$\gamma = \frac{K_t + 10}{K_t}$$

Повышение температуры увеличивает энергию реагирующих молекул. Из химической кинетики известно, что любая химическая реакция характеризуется определенной энергией активации, равной энергии, которую необходимо затратить для разрушения связей в молекуле. Только активированные молекулы и могут вступать в химические превращения. Энергия активации характеризует не вещество, а именно данную химическую реакцию в смысле зависимости ее скорости от температуры. На практике часто бывают случаи, когда в ущерб термодинамической вероятности и величине константы равновесия приходится повышать температуру для увеличения скорости реакции.

§ 27. Химизм и механизм термических превращений углеводородов различного строения

Понятие о крекинге и пиролизе. Первичная переработка нефти путем перегонки без разложения позволяет получать разнообразные топливные продукты: бензины, керосины, топлива для реактивных двигателей и для дизелей. Однако количество и качество продуктов, получаемых при перегонке, лимитируется содержанием в данной нефти соответствующих фракций и их химическим составом. Поэтому наряду с прямой перегонкой в нефтеперерабатывающей промышленности получили очень широкое развитие процессы вторичной переработки газов, различных дистиллатов и нефтяных остатков. Среди многочисленных современных процессов нефтепереработки, главным образом каталитических, еще сохраняют свое значение и чисто термические методы деструктивной переработки: крекинг, коксование, пиролиз.

Под воздействием высоких температур, порядка $480-700^{\circ}\text{C}$, углеводороды нефти расщепляются на мелкие осколки, что позволяет получать газ и бензин из более высококипящих видов сырья. Однако, как мы увидим ниже, распад углеводородов является далеко не единственным направлением в химическом превращении нефтяного сырья при высоких температурах. Распаду сопутствуют многочисленные другие реакции, в том числе и такие, как полимеризация и конденсация, ведущие к накоплению высокомолекулярных конечных продуктов, включая смолистые вещества и кокс. Поэтому, хотя слово «крекинг» * и означает расщепление, но под крекингом надо понимать весь сложный комплекс химических процессов распада и синтеза углеводородов, происходящих под действием тепла. Крекинг проводится при $500-550^{\circ}\text{C}$. Цель крекинга — получение добавочного количества светлых топливных нефтепродуктов. Необходимо отметить, что основная масса крекинг-бензина получается в настоящее время на установках каталитического крекинга. Особенности крекинга в присутствии катализатора рассмотрены в гл. VI. Коксование или сухая перегонка нефтяных высокомолекулярных остатков является разновидностью крекинга, осуществляемого при температурах до 500°C . Основная цель процесса — получение нефтяного кокса, но и в этом процессе образуются низкомолекулярные осколки. Исторически пиролиз ** или пирогенетическое разложение нефти, является первым вторичным процессом. Проводится пиролиз при наиболее высоких температурах (700°C и выше) и низких давлениях. Еще в 1875 г. инженер Летний одним из первых начал изучать разложение в трубках масляных фракций при высоких температурах. Первоначально процесс пиролиза разрабатывался и осуществлялся для

* От английского глагола to crack — расщеплять.

** От греческого слова «pyr» — огонь.

получения ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов, необходимых для производства взрывчатых и разнообразных химических продуктов. В настоящее время основное назначение пиролиза — получение газообразного непредельного сырья для химической переработки. Сырьем для пиролиза теперь служат не только нефтяные фракции, но и, главным образом, предельные газы.

Крекинг и пиролиз углеводородного сырья — весьма сложный химический процесс. На направление и глубину превращений влияют такие факторы, как: температура, давление, время пребывания сырья в зоне высоких температур. Индивидуальные компоненты сырья могут реагировать в различных направлениях, но с разной скоростью и неодинаковой термодинамической вероятностью. Даже в пределах одного гомологического ряда вещества с различным молекулярным весом в одних и тех же условиях дают различные продукты превращения. Сырьем для крекинга и пиролиза являются нефтяные фракции: керосиновые, газойлевые, соляровые и даже мазуты, представляющие собой смеси огромного числа индивидуальных компонентов. Совершенно очевидно, что предсказать или проследить судьбу каждого компонента сырья при воздействии высоких температур невозможно. Поэтому на практике о результатах процесса судят обычно по выходам целевых продуктов: газа и бензина и по их групповому или в лучшем случае компонентному составу. Однако многочисленные исследования по крекингу и пиролизу отдельных представителей углеводородов позволяют делать выводы о характерных для данного класса типах реакций. По сумме наших знаний о химизме термических превращений углеводородов можно заключить, что при температуре крекинга и пиролиза протекают следующие основные реакции:

распад	деструктивная конденсация олефинов
дегидрирование	конденсация моноолефинов с диолефинами с образованием циклических структур
полимеризация	конденсация ароматических углеводородов
циклизация непредельных	реакции глубокого уплотнения до кокса
деалкилирование	
(отрыв боковых цепей)	
дециклизация	
(раскрытие насыщенных колец)	

• Сравнительно меньше выражены реакции изомеризации и алкилирования.

Главное влияние на развитие тех или иных реакций имеет температура процесса. Поэтому состав и выходы конечных продуктов в основном зависят от температуры и в известной степени от давления. Ниже будет показано, какие из перечисленных реакций характерны для углеводородов разных классов и каково влияние температуры на степень их развития.

С кинетической точки зрения реакции крекинга в основном подчиняются уравнению первого порядка и характеризуются энергиями активации порядка 50—70 ккал/моль. Что касается механизма

крекинга, то отметим прежде всего, что наряду с параллельными реакциями, в которых одно и то же исходное вещество реагирует одновременно по разным направлениям, значительное число реакций носит последовательный, или консекитивный характер, т. е. исходное вещество распадается на осколки, а те, в свою очередь, реагируют дальше. Для многих углеводородов, особенно низкомолекулярных, реакции крекинга и пиролиза имеют *цепной характер*.

Цепными называются такие сложные реакции, которые состоят из ряда последовательных или параллельных стадий. При этом образование конечного стабильного продукта сопровождается выделением энергии, достаточной для активации исходных молекул. В результате цепной ряд превращений повторяется вновь. При определенных условиях наступает обрыв цепи, которая в зависимости от условий реакций может снова возникнуть.

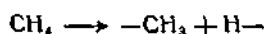
Энергия связей. Преобладающим основным типом превращения при крекинге и пиролизе является распад углеводородов. Склонность различных углеводородов к распаду или, наоборот, к термической устойчивости тесно связаны с величиной энергии, которую необходимо затратить для разрыва (диссоциации) связи между атомами в молекулах. Энергия связи имеет размерность *ккал/моль* и знак, показывающий, возникает ли или уничтожается связь. При соединении атомов в молекулу происходит переход в более устойчивое состояние; тепло при этом выделяется, и энергия образования связи положительна. Наоборот, для диссоциации связи в молекуле требуется затратить тепло, и энергия разрыва связи отрицательна. В табл. 30 приводятся усредненные данные

Таблица 30

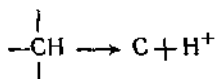
Энергия образования связей

Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль	Связь	Энергия связи, ккал/моль
H—H . . .	103,0	C _{ар} —C _{ар}	97,2	C _{ал} —H . .	93,6
C _{ал} —C _{ал}	71,1	C=C . .	123,0	C _{ар} —H . .	101,7
C _{ал} —C _{ар}	79,4	C≡C . .	161,0		

по энергиям связи между атомами углерода и углерода с водородом в углеводородах различного строения. Более детальное исследование вопроса об энергиях связи показывает, что на ее величину большое влияние оказывает не только принадлежность к тому или иному гомологическому ряду, но и строение молекулы и местоположение данной связи в молекуле, т. е., иначе говоря, как связь C—C, так и связи C—H в молекулах не однозначны. Так, например, для отрыва первого атома водорода от молекулы метана



необходимо затратить 102,0 ккал/моль, а для отрыва последнего атома водорода



только 80,0 ккал/моль. По данным Воеводского, отрыв атома водорода от этана, пропана, бутана и 2,2-диметилпропана требует затраты 97—94 ккал/моль, если диссоциация происходит по месту RCH_2-H и 92—90 ккал/моль, если отрыв водорода происходит от вторичного углеродного атома $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{H}$ и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{H}$.

Таким образом, энергия связи $\text{C}_{\text{алиф}}-\text{H}$, 93,6 ккал/моль (табл. 30), является усредненной величиной для углеводородов с прямой цепью.

Из изложенного следует, что в реакциях углеводородов отрыв водорода всегда легче происходит от третичного атома углерода

$-\text{CH}$, несколько труднее от вторичного $-\text{CH}_2$, еще труднее от первичного $-\text{CH}_3$. Наименьшая вероятность отрыва водорода характерна для метана.

Величина энергии диссоциации связи $\text{C}-\text{C}$ в ряду углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ значительно ослабляется по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле. Так, для этана она 84,2 ккал/моль, для бутана 81,7 ккал/моль, а для 2,2,3,3-тетраметилбутана при разрыве посередине главной углеродной цепи — 60,4 ккал/моль.

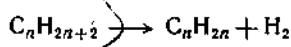
Основные типы углеводородов нефти можно расположить по термической стабильности в следующий возрастающий ряд:

нормальные алканы, разветвленные алканы, нафтены, ароматические, гибридные нафтено-ароматические и полициклические ароматические углеводороды

Химизм и механизм распада алканов. Термодинамические расчеты показывают, что углеводороды ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, начиная с пентана, при повышенных температурах склонны лишь к реакции распада по связи $\text{C}-\text{C}$, с образованием алкена и алкана:



Полученные предельные осколки вновь распадаются на алкен и алкан. Низкомолекулярные углеводороды: этан, пропан и бутаны могут также дегидрироваться



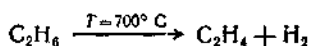
в результате в газах накапливается водород. Распад алканов может происходить по всем связям $\text{C}-\text{C}$. Место разрыва, а

следовательно, преимущественное образование тех или иных продуктов реакции, зависит от температуры и давления. Чем выше температура и ниже давление, тем место разрыва углеродной цепи все больше смещается к ее концу и значительно возрастает выход газообразных продуктов. При температуре порядка 450°С разрыв происходит посередине цепи. Повышение давления также сдвигает место разрыва к центру молекулы, так как по принципу Ле-Шателье под давлением должны преимущественно получаться продукты с наименьшей упругостью пара. Крекинг под давлением позволяет получать больше целевых жидких продуктов. При распаде молекулы на неравные по величине осколки углеводород с меньшим молекулярным весом получается предельным, а с большим — непредельным. Подсчитаем для примера, пользуясь данными табл. 29, каковы будут ΔZ некоторых реакций распада декана при 800°К и атмосферном давлении:

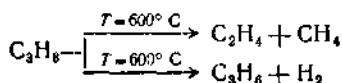
Реакция	ΔZ_{800} , ккал/моль
$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_5H_{12} + C_5H_{12}$	—8,45
$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_2H_6 + C_8H_{18}$	—7,96
$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_2H_4 + C_8H_{18}$	—4,41
$C_{10}H_{22} \longrightarrow C_{10}H_{20} + H_2$	+5,02

Как видно из этих данных, реакция дегидрирования не пойдет. При распаде в конце углеродной цепи должны образоваться этан и октен, а не этилен и октан. Наиболее вероятным в этих условиях оказался распад посередине углеродной цепи. Что касается скорости распада алканов, то она тем больше, чем выше молекулярный вес крекируемого углеводорода. Это вполне согласуется с приведенными ранее данными по энергиям диссоциации связей С—С в молекулах алканов. Это и понятно, поскольку чем меньше энергия активации, тем скорость реакции выше.

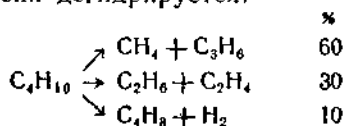
В ряду алканов метан является наиболее термически устойчивым, так как в нем отсутствуют связи С—С. Разложение метана на углерод и водород возможно при очень высоких температурах (порядка 1500°С). Поведение метана при температурах пиролиза будет рассмотрено в § 30. Распад этана, пропана и бутанов изучался многими исследователями. Для этана характерна реакция дегидрирования



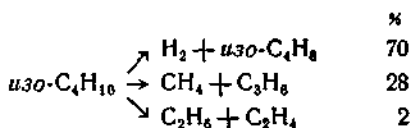
Пропан примерно в равной степени реагирует по двум направлениям



Бутан при 500—600°С распадается по всем связям С—С и в незначительной степени дегидрируется:



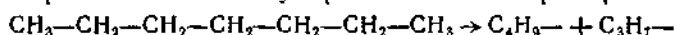
Изобутан, наоборот, в основном при этих температурах дегидрируется:



Для углеводородов с числом углеродных атомов более четырех, как уже указывалось, распад происходит, обычно, в центре углеродной цепи.

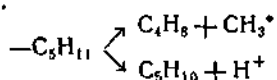
Написанные выше схемы химических реакций распада алканов не раскрывают еще всей сложности механизма процесса образования водорода, предельных и непредельных осколков. Большинство ученых считает, что распад алканов имеет *цепной характер* и подчиняется теории свободных радикалов, выдвинутой Ф. О. Райсом и С. К. Райсом. Кратко эта теория сводится к следующему.

1. Так как энергия диссоциации связи С—С меньше, чем для связи С—Н, то первичный распад под воздействием повышенной температуры происходит по связи С—С. В результате образуются радикалы различного молекулярного веса. Например:



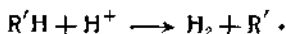
2. Доказано, что при температуре ~600°С и при атмосферном или пониженном давлении радикалы метил ($CH_3\cdot$) и этил ($C_2H_5\cdot$) способны к кратковременному самостоятельному существованию. При повышенных давлениях этой способностью обладают радикалы и большего молекулярного веса. Ненасыщенные вещества со свободной валентной связью, не распадающиеся мгновенно на более устойчивые соединения, называются *свободными радикалами*. К ним относится также и водородный атом ($H\cdot$).

3. Радикалы более высокого молекулярного веса, не обладающие в данных условиях хотя бы минимальной стабильностью, мгновенно снова распадаются с образованием устойчивого этиленового углеводорода и нового радикала, в том числе и водородного атома. Например:

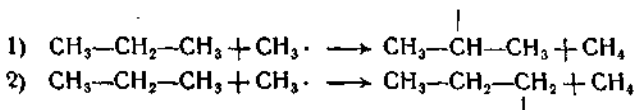


При этом, как видно, концентрация свободных радикалов в реакционной смеси повышается.

4. Свободные радикалы, сталкиваясь с молекулами исходного сырья, порождают цепную реакцию образования новых радикалов:

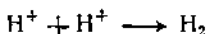
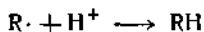
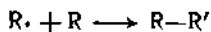


Единственным результатом соударения свободного радикала с молекулой сырья будет отрыв водорода от предельного углеводорода. С разной степенью вероятности этот отрыв будет происходить от третичных, вторичных и первичных атомов углерода, порождая радикалы различного строения. Например, при пиролизе пропана:



При 600°С вероятность реакции свободных радикалов с водородом по месту вторичных и первичных атомов углерода находится в соотношении 1:2. Время жизни свободных радикалов очень мало, порядка $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ сек, так как за это время они успевают встретиться с неразложенными молекулами сырья. Энергия активации этого типа реакций 10—20 ккал/моль, т. е. значительно ниже, чем для прямого распада алкана. Свободные радикалы при развитии цепной реакции вновь и вновь возникают, и, таким образом, очень большая часть исходных молекул алкана вовлекается в реакцию. Следовательно, основная масса продуктов реакции получается в результате развития именно цепной реакции через свободные радикалы, а не в результате прямого разрыва углеродной цепи. Эта реакция служит только началом длинного ряда превращений, как бы первичным толчком.

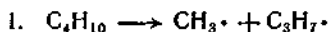
5. При достижении равновесия вероятность встречи свободных радикалов друг с другом становится не меньшей, чем вероятность их соударения с молекулами исходного сырья. Это приводит к обрыву цепи, так как при взаимодействии двух свободных радикалов образуются стабильные низкомолекулярные алканы или молекула водорода:



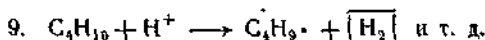
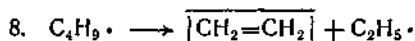
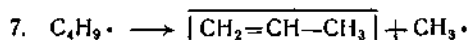
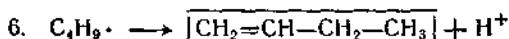
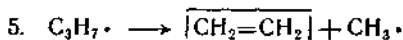
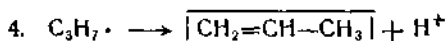
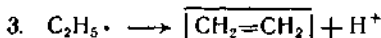
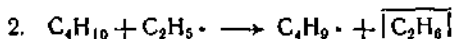
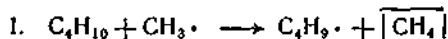
В конечном итоге в продуктах реакции накапливаются устойчивые при данной температуре предельные и непредельные углеводороды, а также молекулярный водород.

Рассмотрим для примера механизм распада нормального бутана при 460—560°С.

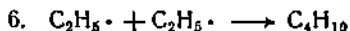
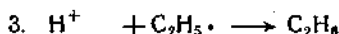
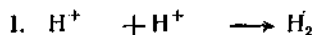
1. Первичный распад порождает радикалы — метил, этил и пропил:



2. Развитие цепной реакции идет по схеме:



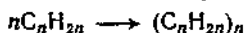
3. Обрыв цепи происходит при рекомбинации свободных радикалов



В рамки заключены конечные продукты реакции, получающиеся при развитии цепи. Итак, по теории должны получиться H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 и C_4H_8 , т. е. все те вещества, которые действительно получаются при крекинге бутана (см. стр. 165). Как видно из приведенного механизма реакций, дегидрирование бутана также происходит не в результате первичного распада бутана по связи $\text{C}-\text{H}$, а как следствие реакций свободных радикалов. В нашем примере мы приняли условно, что процесс идет при небольшой степени превращения, что позволило нам исключить возможные вторичные реакции. При углублении процесса (увеличение времени нахождения продуктов реакции в зоне высоких температур, повышение температуры) состав конечных продуктов может усложниться, а соотношение компонентов измениться.

Химизм термических превращений непредельных углеводородов. В сырье для крекинга ненасыщенные углеводороды отсутствуют, но роль их в химии крекинга очень велика, так как они всегда образуются при распаде углеводородов других классов. Для непредельных углеводородов характерно большое разнообразие химических превращений. На примере олефинов особенно легко проследить решающее влияние температуры на направление

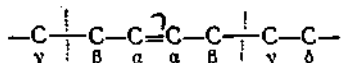
превращения. Низкие температуры и высокие давления стимулируют реакции уплотнения низкомолекулярных олефинов



Чем выше давление, тем глубже идет полимеризация. Согласно механизму реакции полимеризации (см. § 35), в конечных продуктах накапливаются непредельные углеводороды разветвленного строения. Однако при повышении температуры термодинамическая вероятность полимеризации резко падает, и равновесие смещается в обратную сторону. При температурах порядка 300—400°С, когда в зависимости от молекулярного веса алкенов термодинамически возможны и реакции полимеризации и распада, решающее значение приобретает скорость реакций. Энергия активации реакции полимеризации ниже энергии активации деградации. Поэтому скорость реакции уплотнения выше. В этих условиях на характер конечных продуктов оказывает большое влияние и продолжительность крекинга. Чем больше время пребывания сырья в зоне высоких температур, тем глубже идет распад продуктов уплотнения. В обычных условиях крекинга (температура порядка 500°С, давление до 70 ат) олефины, образовавшиеся при распаде предельных компонентов сырья или в результате уплотнения в начальный период крекинга низкомолекулярных алкенов, в основном претерпевают распад. Разложение олефинов может протекать в различных направлениях:

1. $\text{C}_n\text{H}_{2n} \longrightarrow 2\text{C}_m\text{H}_{2m}$ (деполимеризация)
2. $\text{C}_n\text{H}_{2n} \longrightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m} + \text{C}_q\text{H}_{2q}$ (распад)
3. $\text{C}_n\text{H}_{2n} \longrightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m-2} + \text{C}_q\text{H}_{2q+2}$ (распад)
4. $\text{C}_n\text{H}_{2n} \longrightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m+2} + \text{C}_q\text{H}_{2q} + \text{C}_p\text{H}_{2p-2}$ (деструктивная конденсация)
5. $\text{C}_n\text{H}_{2n} \longrightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m-2} + \text{H}_2$ (деструктивная конденсация)

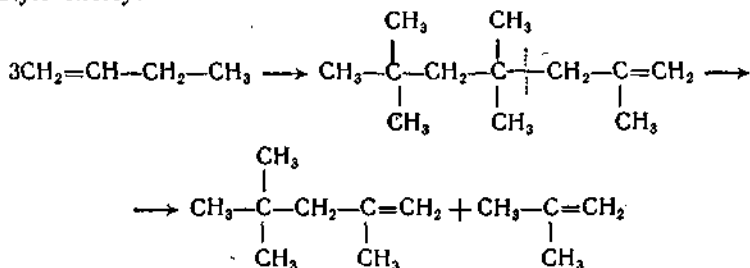
Анализ энергетических особенностей молекулы олефина показывает, что наименьшей энергией диссоциации обладает связь С—С, находящаяся в β-положении по отношению к двойной связи:



Это так называемое правило β-связи определяет наиболее вероятное место распада в углеродной цепи. Заметим тут же, что в различных реакциях отрыв водорода от атома углерода так идет легче от β-углерода.

Термическая устойчивость высших олефинов близка к устойчивости алканов. Выше уже отмечалось, что реакции изомеризации при термическом крекинге развиты слабо. Однако жидкие продукты крекинга содержат некоторое количество разветвленных алкенов. Источником этих углеводородов, вероятно, являются сравнительно высокомолекулярные изоолефины — продукты уплотнения

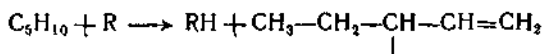
низших алкенов. При распаде они образуют углеводороды C_3-C_8 с разветвленной структурой. Например, можно представить следующую схему:



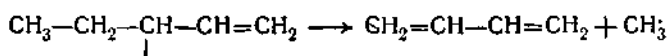
Механизм распада алкенов, так же как и алканов, имеет цепной характер (Воеводский). Первичный распад по β -связи дает начало двум радикалам. Так, для пентана



Далее



Радикал C_5H_9 весьма неустойчив и сразу распадается на дивинил и радикал метил:



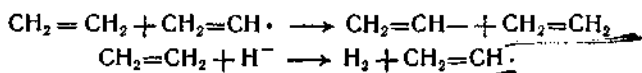
Дальнейшее развитие цепной реакции идет через радикал метил. Этот механизм хорошо объясняет получение из пентена дивинила и метана:



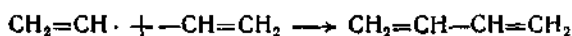
При более высоких температурах (порядка $600-700^\circ C$), аналогичные реакции имеют место и для низших олефинов C_2-C_4 . Так, например, из этилена получается дивинил и водород. Эта реакция характерна для пиролиза:



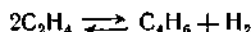
Связь $C=C$ прочнее связи $C-H$, поэтому первичный распад приводит к образованию радикала винил и водородного атома. Свободные радикалы реагируют с этиленом



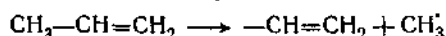
Обе реакции снова приводят к образованию радикала винил, и естественно, что реакция заканчивается в результате их соударения:



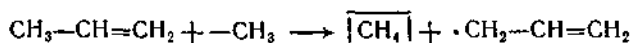
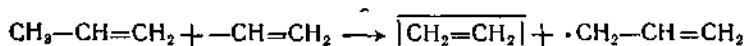
Суммарно реакция выражается уравнением



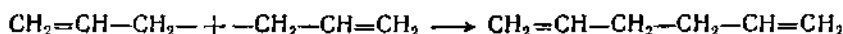
В случае пропилена и бутилена получается смесь алкана, алкена и алкадиена:



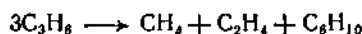
α -Связь C—C менее прочна, чем связь C=C и связь C—H.



Получающийся непредельный радикал аллил достаточно устойчив и реакция заканчивается соединением двух радикалов в диеновый углеводород диаллил:

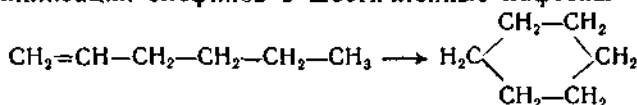


Суммарно:

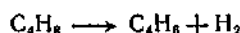


Этот тип превращений низкомолекулярных олефинов Фрост называл *деструктивной конденсацией*.

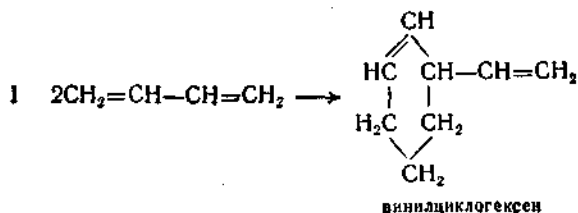
При невысоких температурах и повышенных давлениях возможна циклизация олефинов в шестичленные нафтенy

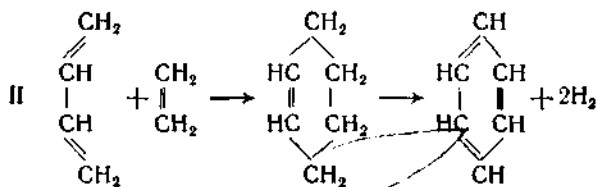


Условия пиролиза (высокие температуры до 700°С и низкие давления) способствуют также протеканию реакций дегидрирования алкенов:



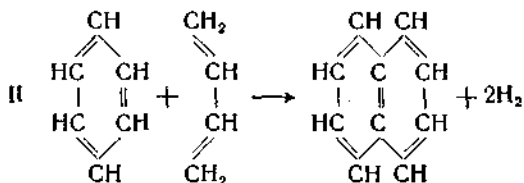
Итак, мы видим, что в результате распада, деструктивной конденсации и дегидрирования в продуктах пиролиза накапливаются диолефины. Эти углеводороды весьма склонны при температурах порядка 700°С к уплотнению путем полимеризации (I) и конденсации с алкенами (II) с образованием циклических углеводов:





Получающиеся при конденсации циклоолефины легко дегидрируются до ароматических углеводородов. Этот, так называемый, диеновый синтез является одним из главных путей образования ароматических углеводородов при пиролизе.

В сложной реакционной смеси при крекинге и пиролизе алкены и алкадиены могут реагировать и с углеводородами других классов. Так, например, при температурах крекинга термодинамически вероятна реакция алкилирования ароматических углеводородов алкенами (I) и конденсация их с алкадиенами (II):

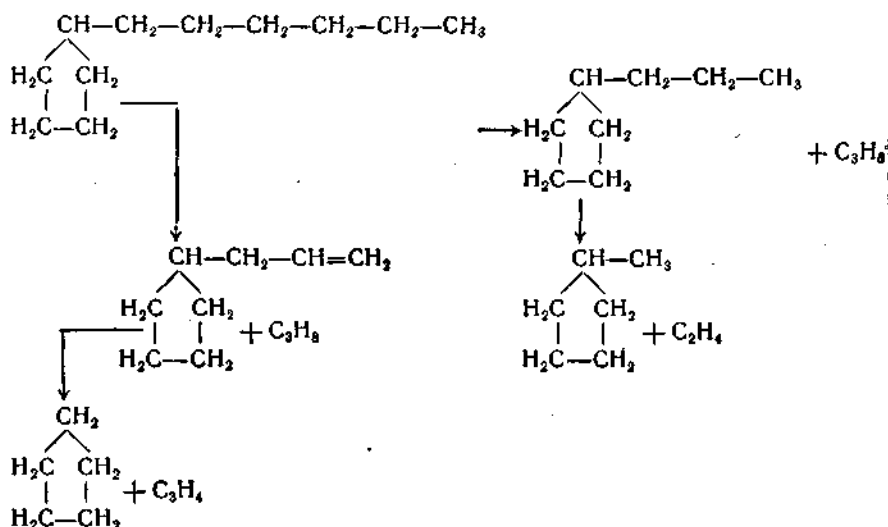


Химизм крекинга нафтенов. Для нафтеновых углеводородов наиболее характерны следующие типы превращения при высоких температурах:

- 1) деалкилирование или укорочение боковых парафиновых цепей;
- 2) дегидрирование кольца с образованием циклоолефинов и ароматических углеводородов;
- 3) частичная или полная дециклизация полициклических нафтенов после деалкилирования;
- 4) распад моноциклических нафтенов на олефины или парафин — диолефин.

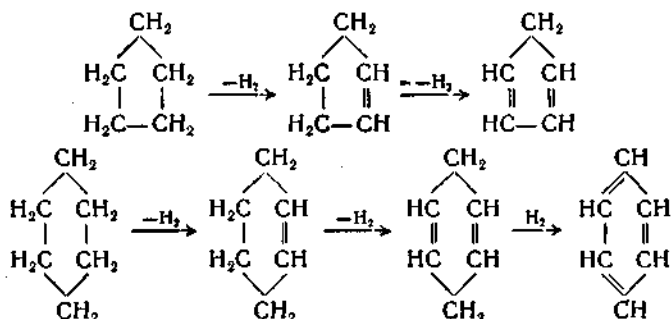
Деалкилирование — реакция, аналогичная распаду алканов. Термическая устойчивость боковых парафиновых цепей значительно ниже устойчивости кольца. Поэтому расщепление цепей является преимущественным направлением первичного распада алкилнафтенов. При температурах порядка 500°С расщепление происходит главным образом посередине цепи. Деалкилирование — типичный пример последовательного типа реакций. По мере увеличения продолжительности нагрева боковые цепи становятся короче. Труднее всего отщепляется метильная и этильная группы. Полное деалкилирование возможно лишь при более высоких температурах. Повышение давления препятствует деалкилированию. Укороченная боковая цепь, так же как и отщепленный осколок,

могут быть либо насыщенными, либо ненасыщенными. При исчерпывающем деалкилировании циклический радикал насыщается водородом, всегда присутствующим в продуктах распада. В качестве примера рассмотрим возможную схему деалкилирования гексилциклопентана:



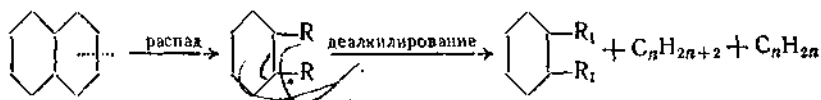
Как видно, при деалкилировании получаются самые разнообразные углеводороды меньшего молекулярного веса.

Дегидрирование — более высокотемпературная реакция, ведущая к накоплению в продуктах крекинга и пиролиза циклоолефинов и ароматических углеводородов. Реакции благоприятствует пониженное давление:

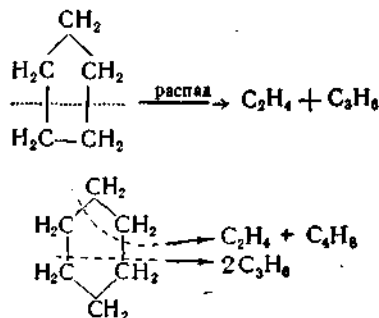


Бициклические нафтенy при этой реакции могут дать начало углеводородам рядов тетралина и нафталина. При пиролизе дегидрирование шестичленных нафтенов наряду с диеновым синтезом является наиболее вероятным путем глубокой ароматизации сырья

Дециклизация полициклических нафтенов приводит к последовательному упрощению молекул и сопровождается деалкилированием. Схематично эти превращения можно представить в следующем виде:



Одновременно (особенно при высоких температурах) протекают реакции дегидрирования. Циклопентан, циклогексан и их ближайшие гомологи при температурах порядка 550—600° С распадаются на два непредельных осколка:



Распад не имеет цепного характера. Термодинамически и кинетически реакция распада конкурирует с реакцией дегидрирования. Поэтому в продуктах крекинга можно обнаружить в сравнимых количествах и непредельные, и ароматические углеводороды. При 700—800° С циклогексан распадается иначе, с образованием дивинила:



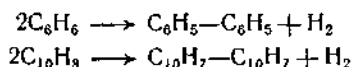
Реакции изомеризации циклов или боковых цепей при термических процессах, видимо, исключены.

Химизм крекинга ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды наиболее термически устойчивы. Поэтому они накапливаются в жидких продуктах крекинга и тем в больших количествах, чем выше температура процесса. При пиролизе ароматические углеводороды являются главной составной частью так называемой смолы пиролиза.

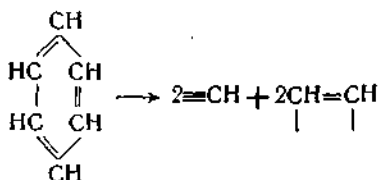
Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями способны деалкилироваться. Преимущественное место отрыва боковой цепи находится между первым и вторым атомами углерода в цепи, т. е., иначе говоря, в β-положении от углерода кольца. Поэтому, при деалкилировании получают главным образом монометилованные ароматические углеводороды.

Голоядерные углеводороды любой степени цикличности (бензол, нафталин, антрацен и др.), так же как и алкилированные

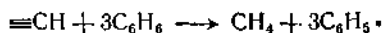
углеводороды с короткими боковыми цепями, практически не подвергаются распаду. Единственным направлением их превращений является конденсация с выделением водорода. В результате происходит накопление полициклических углеводородов, бесполезных с точки зрения целей крекинга и пиролиза. В результате конденсации бензола, нафталина и других голоядерных углеводородов образуются дифенил, динафтил и им подобные углеводороды:



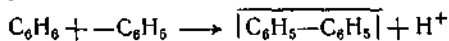
Тиличев предложил для объяснения этих реакций цепной механизм, хорошо согласующийся с опытными данными. Например, для бензола цепная реакция развивается следующим образом. Первичный распад кольца приводит к образованию свободных радикалов $\equiv\text{CH}$ или $\text{CH}=\text{CH}$:



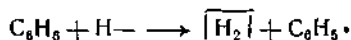
Эти свободные радикалы, реагируя с бензолом, отнимают у него водород, превращаясь в углеводороды CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и порождают радикал фенил $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$, например:



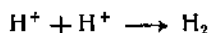
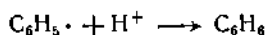
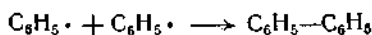
Фенил, реагируя с бензолом, образует дифенил с выделением атомарного водорода:



Именно через водородный атом и будет дальше развиваться цепная реакция, порождающая радикал фенил:

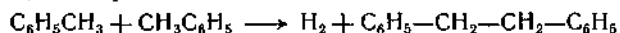


Обрыв цепи происходит при рекомбинации радикалов $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ и H^+



Несколько иначе конденсируются углеводороды с короткими боковыми цепями. Здесь соединение будет осуществляться не че

рез атомы углерода кольца, а через атомы углерода боковой цепи. При такой конденсации получаются углеводороды типа дифенилэтана, динафтилэтана и т. п.:



Такое направление реакции также находит объяснение в радикально-цепном механизме.

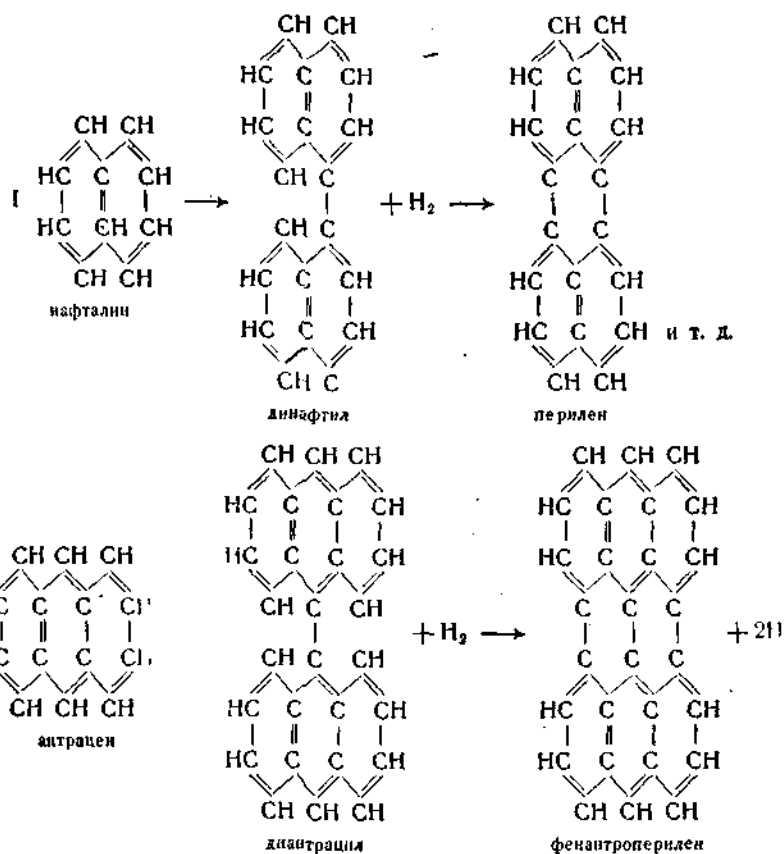
§ 28. Термический крекинг, пиролиз и коксование нефтяного сырья

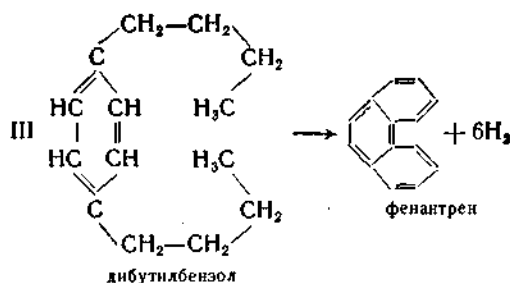
При любом деструктивном термическом процессе из нефтяного сырья получают: газ, бензин, средние фракции (крекинг-газойль), остаточные продукты (крекинг-остаток, тяжелая смола) и кокс. Количественный выход этих продуктов зависит от многих факторов. Среди них главные: природа сырья, температура, продолжительность процесса, давление.

Крекинг нефтяного сырья — это сложный химический процесс, при котором конкурируют реакции разложения с реакциями синтеза. Чрезмерное развитие первых приводит к повышенному газообразованию, наоборот, вторых — к накоплению тяжелых остаточных продуктов и кокса. Основным целевым продуктом крекинга является бензин, поэтому газообразование и, особенно, коксообразование — нежелательные процессы, развитие которых стремятся свести к минимуму. Выход газа хорошо регулируется параметрами крекинга. Наибольшее влияние имеет температура. Так, в процессе, идущем при низком давлении, при 500°С образуется 6% газа, при 550°С 25%, а при 650°С уже 45%. Увеличение продолжительности пребывания сырья в зоне высоких температур также резко увеличивает выход газа, так как при этом начинают распадаться и более устойчивые углеводороды невысокого молекулярного веса, т. е., иначе говоря, образовавшийся из сырья крекинг-бензин в дальнейшем превращается в крекинг-газ. При крекинге под давлением выход газа, наоборот, резко снижается. Это объясняется двумя причинами: во-первых, с точки зрения принципа Ле-Шателье, направление распада смещается в сторону образования продуктов с низкой упругостью пара и, во-вторых, под давлением значительно ускоряются бимолекулярные реакции синтеза из мелких осколков молекул. Именно поэтому в промышленных установках термического крекинга давление достигает 40—70 ат. Химизм газообразования объясняется реакциями деалкилирования, распада и дегидрирования.

Коксообразование. Крекинг-кокс представляет собой высокомолекулярные продукты уплотнения и конденсации, так называемые *карбоиды*. На выход кокса большое влияние оказывает состав исходного сырья. Чем выше его молекулярный вес и больше содержание полициклических углеводородов, смол и асфальтенов, тем выход кокса больше. Повышение температуры способствует

накоплению кокса, так как реакции конденсации ароматических углеводородов при низких температурах не развиваются. Повышение давления, наоборот, замедляет коксообразование, так же как и меньшая длительность крекирования. На последнем основан процесс высокоскоростного крекинга, предложенный Лавровским и Бродским. В этом процессе время пребывания сырья в зоне высоких температур сокращается до 0,1 сек. В результате более медленные вторичные реакции конденсации не развиваются. Химизм коксообразования изучен недостаточно. Считается наиболее вероятной глубокая конденсация различных циклических углеводородов, главным образом алкилированных и полициклических ароматических углеводородов с компактной конденсированной структурой и циклических с ненасыщенными боковыми цепями типа винилбензола, винилнафталина и т. п. Постепенное увеличение молекулярного веса, повышение содержания углерода и потерю водорода в результате конденсации ароматических структур можно изобразить следующими схемами:





Эти и аналогичные им реакции по мере углубления и приводят к образованию твердых карбоидов, содержащих минимальное количество водорода. Итак, мы видим, что нефтяной кокс не является модификацией углерода, получающейся при распаде углеводородов на элементы, а имеет углеводородное строение. Если целью процесса не является получение нефтяного кокса, то коксообразование весьма нежелательно. Закоксовывание аппаратуры снижает эксплуатационный период работы крекинг-установки, которую приходится останавливать для удаления кокса.

Термический крекинг. Различают глубокий и неглубокий (легкий) крекинг в зависимости от глубины превращения сырья. В качестве сырья для крекинга могут служить низкооктановые бензины и лигроины, керосиновые и соляровые фракции, газойль, мазут.

Крекинг бензино-лигроинового сырья называется термическим риформингом и преследует цель улучшения антидетонационной характеристики бензина. Примерные условия риформинга: температура 520—540° С, давление 20-70 ат. В продуктах крекинга в этих условиях накапливаются ароматические и изопарафиновые углеводороды за счет следующих реакций: распада, полимеризации олефинов с последующим распадом полимеров на разветвленные осколки, дегидрирования наftenов и в известной мере диенового синтеза ароматических углеводородов. В настоящее время термический риформинг вследствие широкого развития каталитического риформинга постепенно утрачивает свое значение (см. § 34).

Наиболее распространенным типом термического крекинга является глубокий крекинг керосино-газойлевых фракций для получения крекинг-бензина. Температура процесса 500—520° С, давление до 50 ат. Этот тип крекинга иногда называется *жидкофазным*, однако по существу химические превращения в этих условиях протекают в смешанной жидко-паровой фазе. Во избежание сильного коксообразования процесс проводят с рециркуляцией сырья. Сырье первоначально прокачивается через нагретую аппаратуру с такой скоростью, чтобы выход бензина оказался порядка 20—30%. Продукты реакции затем разгоняются. Отбирается газ, бензин, промежуточная фракция в пределах кипения исходного сырья (крекинг-флегма) и тяжелый остаток. Крекинг-флегма вновь поступает на крекинг, а газ, бензин и крекинг-остаток, содержащий легко

коксующиеся вещества, выводятся из системы. Общий выход бензина при таком методе переработки сырья достигает 60—70%; газа — 10—15%, а крекинг-остатка 15—25%. Углеводороды сырья крекируются в определенной последовательности. Легче всего распадаются и дегидрируются парафиновые углеводороды. Почти одновременно протекают реакции деалкилирования наftenовых и ароматических углеводородов. Затем начинают реагировать наftenы (распад и дегидрирование) и в последнюю очередь ароматические углеводороды (конденсация). Картина крекинга дополняется разнообразными превращениями образовавшихся непредельных углеводородов (распад, циклизация, полимеризация, деполимеризация, вторичные реакции).

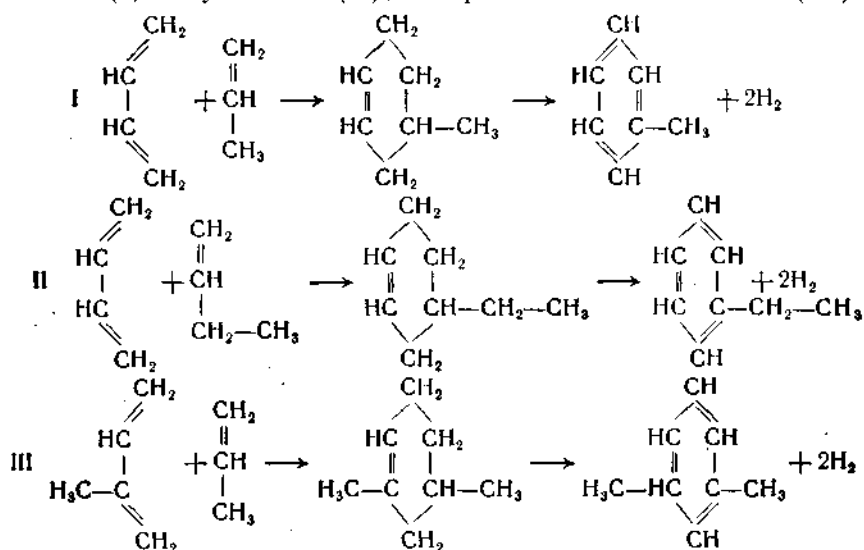
Тяжелые виды сырья: мазут, гудроны и другие остаточные продукты подвергаются неглубокому крекингу при температурах 480—490°С и давлении 15—20 ат. Процесс проводится с целью получения газойля (сырья для крекинга) или снижения вязкости остаточных продуктов для последующего их использования в виде котельного топлива. И при этих процессах получается некоторое количество бензина и газа.

Керосино-газойлевые фракции можно также крекировать под низким давлением (2—3 ат) и при повышенных температурах (580—600°С). Такой тип крекинга называется *парофазным*, или *высокотемпературным*. За счет общего углубления процесса достигается повышенный выход газа (до 30%), содержащего значительное количество непредельных углеводородов. Бензин, получается с более высоким октановым числом. Несмотря на ряд технологических недостатков, этот тип крекинга представляет интерес с точки зрения обеспечения нефтехимической промышленности исходным газообразным сырьем.

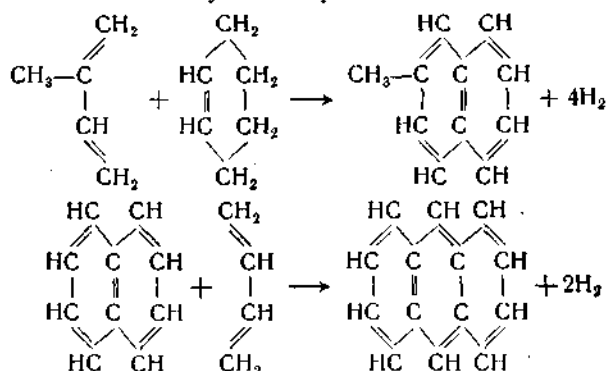
Пиролиз жидких нефтяных фракций. Сырьем для пиролиза служат главным образом керосиновые фракции, реже газойлевые. Температура процесса 700°С, давление атмосферное. При пиролизе получается до 50% газа. Жидкие продукты пиролиза называются смолой. Главные особенности этого процесса: глубокий распад и преимущественное развитие реакций, ведущих к образованию ароматических углеводородов. В условиях пиролиза термические реакции идут с большой скоростью, и за короткое время достигается значительная глубина превращения. По сравнению с парофазным крекингом при пиролизе особо важное значение приобретают вторичные реакции синтеза, которые и определяют состав жидких продуктов. В газе пиролиза накапливаются непредельные углеводороды: этилен и пропилен, а также предельные метан и этан, которые и составляют главную массу компонентов газа пиролиза средних нефтяных фракций.

Такой состав газа вполне закономерен. Именно эти углеводороды являются конечными продуктами глубокого распада. Смола пиролиза в значительной мере состоит из ароматических углеводородов различного молекулярного веса. Пути ароматизации раз-

ичны. Прежде всего отметим, что гомоядерные ароматические углеводороды и углеводороды с короткими боковыми цепями образуются при дегидрировании нафтен и деалкилировании циклических систем. Однако основная масса ароматических углеводородов имеет, безусловно, синтетическое происхождение. Образующиеся в результате распада, дегидрирования и деструктивной конденсации диеновые углеводороды конденсируются с алкенами. Выше было показано, как синтезируется бензол из этилена и дивинила (стр. 171). Таким же путем идет реакция дивинила с пропиленом (I) и бутиленом (II); изопрена с теми же алкенами (III):

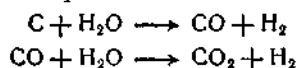


Образование низкомолекулярных ароматических углеводородов при пиролизе, вероятно, возможно также в результате развития цепных реакций через свободные радикалы. Нафталин, антрацен и их гомологи образуются в результате конденсации ароматических и циклогексеновых углеводородов с диенами. Например:



Кроме того; разнообразные полициклические системы получают в результате конденсации ароматических углеводородов друг с другом.

Современной разновидностью процесса является пиролиз как дистиллатных, так и остаточных продуктов в кипящем слое кокса или минеральных теплоносителей. В этом, так называемом *термоконтактном* способе газификации жидкого сырья, нагрев сырья производится в результате соприкосновения с предварительно нагретым твердым теплоносителем. Для снижения коксообразования и увеличения выхода этилена в реакционное пространство подается до 75 вес. % водяного пара. Роль водяного пара двояка: во-первых, он снижает парциальное давление паров сырья, что ведет к углублению реакций распада и, во-вторых, образующийся кокс вступает в реакцию конверсии с водяным паром:



Это и позволяет использовать в качестве сырья не только легкие, но и тяжелые фракции нефти и различные остаточные продукты. Если целью пиролиза являются ароматические углеводороды, то процесс можно вести с возвратом пирогаза в цикл. В этом случае концентрация этилена и пропилена в зоне высокой температуры возрастает, что стимулирует реакции деструктивной конденсации и диенового синтеза.

Коксование можно охарактеризовать как глубокий крекинг высокомолекулярного сырья при 520° С. Углубление процесса достигается понижением давления и главным образом удлинением продолжительности крекирования. В отличие от крекинга дистиллатного сырья, где крекинг-остаток все время выводится из зоны реакции, при коксовании отводятся только газы и пары бензиногазойлевых фракций. Цель процесса — получение высококачественного электродного или топливного кокса и дистиллатных продуктов в качестве сырья для термического и каталитического крекинга. Лучшим сырьем для малозольного кокса служит остаток от разгонки смолы пиролиза (пек). В качестве сырья применяются и другие остаточные продукты прямой гонки и крекинга. Характер сырья накладывает специфический отпечаток на химизм процесса. В сырье содержатся высокомолекулярные полициклические углеводороды, смолы и асфальтены; количество последних может достигать до 40—60%. Все эти вещества термически неустойчивы. В первую очередь при нагревании молекулы сырья начинают «терять» боковые цепи и распадаться по месту углеродных мостиков соединяющих циклы между собой. Циклопентановые и циклогексановые кольца дегидрируются и частично дециклизуются. За счет этих реакций образуются газообразные и жидкие продукты коксования. Выход их в сумме достигает 70—80% в зависимости от сырья. Остатки молекул представляют собой полициклические конденсированные ароматические и другие ненасыщенные системы.

Они конденсируются, уплотняются и образуют кокс. Коксование раньше проводилось в кубах периодического действия. Сейчас разработаны процессы замедленного и контактного коксования. Последний аналогичен методу контактного пиролиза. Часть получающегося кокса расходуется для нагрева теплоносителя. При замедленном коксовании сырье нагревается в трубчатой печи до 480—520°С и затем закачивается в прогретые коксовые реакторы. Все химические превращения сырья протекают в реакторе за счет тепла, принесенного с нагретым сырьем. Газообразные и жидкие продукты коксования в виде паров непрерывно отводятся из реактора, а кокс постепенно в нем накапливается. Получающийся так называемый *коксый пирог* затем охлаждается водяным паром и выгружается.

§ 29. Состав продуктов крекинга и пиролиза. Смолообразование в крекинг-дистиллатах

Газы крекинга и пиролиза. В газообразных продуктах термических деструктивных процессов всегда присутствует водород; предельные углеводороды: метан, этан, пропан, бутан, изобутан; непредельные углеводороды: этилен, пропилен, бутилены и изобутилен и изредка дивинил. При крекинге сернистого сырья образуется также сероводород. Соотношение компонентов в крекинг-газе в основном является функцией температуры и давления процесса и в меньшей мере зависит от качества сырья. В табл. 31 приводятся усредненные данные по составу газов различных процессов.

Таблица 31

Состав газов термического крекинга и пиролиза (в объемн. %)

Компоненты	Жидко-фазный крекинг	Паро-фазный крекинг	Пиролиз	Компоненты	Жидко-фазный крекинг	Паро-фазный крекинг	Пиролиз
H_2	5	9	10	C_2H_4	4	25	20—28
H_4	37	27	40—45	C_2H_6	9	15	12—15
H_6	18	12	6—10	C_3H_8	4	7	2—3
H_8	16	2,5	1—2	<i>изо</i> - C_3H_8	1	—	—
C_4H_{10}	4	1	1	C_4H_6	—	1,5	1,5
<i>но</i> - C_4H_{10}	2	—	—				

Крекинг-бензины по своему химическому составу резко отличаются от бензинов прямой гонки значительным содержанием непредельных и ароматических углеводородов и малым содержанием наftenов, даже при переработке наftenового сырья. В табл. 32 приводится групповой химический состав бензинов крекинга и, для сравнения, бакинского бензина прямой гонки. Индивидуальный состав крекинг-бензинов изучен недостаточно. Отдельные работы по качественному и количественному анализу крекинг-

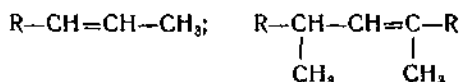
Таблица 32

Химический групповой состав бензинов различного происхождения

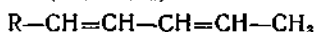
Происхождение бензина	Групповой состав, вес. %			
	непредельные	ароматические	нафтяные	парафиновые
Прямая гонка бакинской нефти . . .	0	4	53	43
Жидкофазный крекинг газойля . . .	30	15	25	30
Термический риформинг лигроида . . .	20	15	30	35
Парофазный крекинг газойля . . .	45	20	15	20

дистиллатов показывают, что в последних содержатся многие десятки углеводородов самого разнообразного строения. Так, например, Толчнев с сотрудниками исследовали комбинированным методом фракцию 60—150°C бензина термического крекинга парафинистого мазута. В ароматической части были найдены: бензол, толуол, этилбензол, все ксилолы, пропилбензол, кумол, 1,3- и 1,4-метилэтилбензолы. В парафино-нафтяной части было обнаружено 72 углеводорода, из них 34 определены количественно. Углеводородов с циклопарафиновыми кольцами было найдено 42. Гомологи циклогексана в 1,5 раза превышали количество циклопентановых углеводородов. Интересно отметить, что среди нафтяных были идентифицированы несколько представителей циклобутановых углеводородов, совершенно отсутствующих в сырых нефтях. Среди парафиновых (всего 32 представителя) основную массу составляли углеводороды нормального строения (пентан, гексан, гептан, октан, нонан); с одним заместителем ~25%, а с двумя и тремя разветвлениями всего 0,4% от общей суммы парафиновых углеводородов. Это лишний раз подтверждает, что реакции изомеризации при термическом крекинге развиты весьма слабо. Наибольший интерес представляет строение непредельных компонентов крекинг-бензина. Ранее считалось, что они имеют в основном алифатическое строение и относятся к классу моноолефинов, т. е. углеводородов ряда этилена. В работах более позднего периода (50—60-ые годы), когда при исследовании химического состава крекинг-дистиллатов стало применяться селективное каталитическое гидрирование, было показано также наличие разнообразных непредельных углеводородов циклической структуры. Сейчас можно считать установленным, что в продуктах термической переработки нефтяных потоков присутствуют непредельные углеводороды следующих типов:

1. Моноолефины, или алкены (C_nH_{2n}) нормального и разветвленного строения с различным месторасположением двойной связи (в α -, β - и γ -положении)

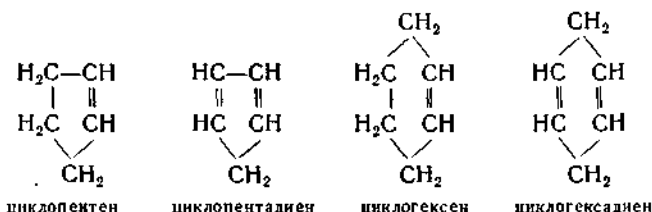


2. Диолефины или алкадиены с конъюгированными двойными связями ряда дивинила (C_nH_{2n-2})



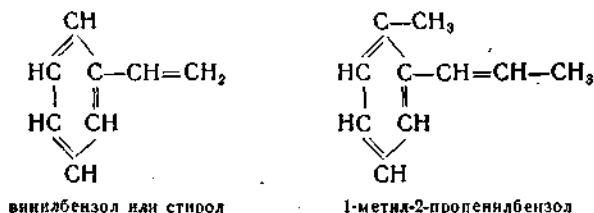
Содержание этих углеводородов весьма незначительно.

3. Циклоолефины, производные цикlopentана и циклогексана с одной и двумя ненасыщенными связями рядов C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} . Первые представители этих гомологических рядов:



Возможно также присутствуют нафтеновые углеводороды с непредельными боковыми цепями.

4. Ароматические углеводороды с боковыми непредельными цепями, главным образом стирол и его гомологи



В качестве примера приводим в табл. 33 данные Дорогочинского и Мельниковой о групповом химическом составе непредельных углеводородов, содержащихся в узких фракциях дистиллата термического крекинга. Из таблицы видно, что по мере увеличения температуры кипения фракций общее количество непредельных углеводородов падает, а относительное содержание циклических структур резко возрастает.

Смола пиролиза это сильно ароматизованный продукт. Для дальнейшей переработки ее предварительно разгоняют на следующие фракции:

н. к. — 175° С	Легкое масло
175—200° С	Сольвент
200—250° С	Нафталиновое масло
250—350° С	Зеленое масло
Остаток > 350° С	Пек

Из легкого масла ректификацией выделяется бензол, толуол и ксилолы. Их суммарный выход редко превышает 12—15% (на сырье). Промежуточная сольвентная фракция используется как

Таблица 33

Распределение непредельных углеводородов различного строения по фракциям крекинг-дистиллата

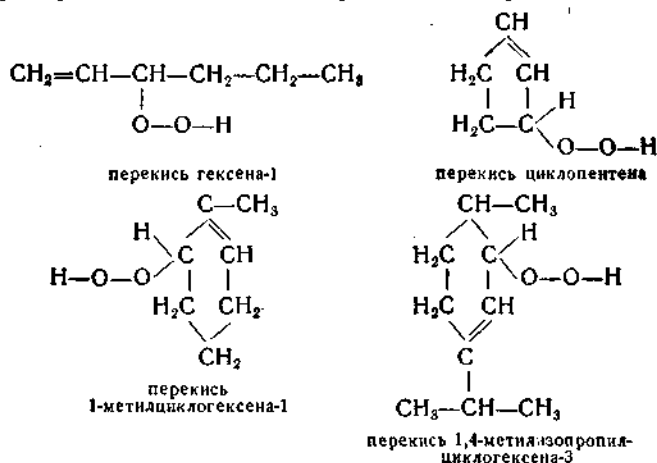
Содержание непредельных углеводородов, вес. %	Фракция, пределы кипения, °С				
	60—95	95—122	122—150	150—175	175—200
Суммарно	45,0	37,0	34,8	31,7	26,5
В том числе:					
алкены	35,1	26,1	20,9	6,8	3,3
алкадиены	2,4	2,3	1,9	1,5	1,1
циклоолефины и нафтенy с непредельными боковыми цепями	6,9	8,6	8,5	18,7	14,9
ароматические углеводороды с непредельными боковыми цепями	0	0	3,3	4,7	7,2

растворитель, например в лакокрасочной промышленности. Из нафталинового масла получают нафталин, а зеленое масло используется обычно как сырье для высокосортной сажи. Подробнее всего исследован состав легкого масла. На 70—80% оно состоит из простейших ароматических углеводородов, сумма парафиновых нафтеновых не превышает 3—6%. Из непредельных компонентов в легкой смоле больше всего содержится ароматических с непредельной боковой цепью (10—12%). Олефины, диолефины и циклоолефины найдены лишь в небольших количествах (3—4% каждой структуры).

Смолообразование в крекинг-дистиллатах. Прямогонные бензины и другие нефтепродукты, не содержащие непредельных углеводородов, химически стабильны и при длительном хранении не изменяют своего состава и свойств. Иначе обстоит дело с продуктами крекинга и пиролиза. Наличие в их составе непредельных углеводородов и особенно таких реакционноспособных, как диолефины и циклоолефины, является причиной их химической неустойчивости. В этих продуктах во время хранения интенсивно развиваются процессы окисления, полимеризации и конденсации, приводящие в конечном итоге к накоплению смол. Этот процесс получил поэтому название *смолообразования*. Накопление смол в крекинг-бензине резко ухудшает его эксплуатационные свойства и он становится непригодным к употреблению: смолы, растворенные в бензине, оседают в топливоподающей системе и засоряют ее. Сгорание осмоленного бензина вызывает усиленное нагарообразование на деталях поршневой группы. Кроме того, в результате окисления в бензине накапливаются кислые продукты, вызывающие коррозию. Детонационная стойкость бензина при этом также снижается. В результате многих исследований было установлено

что в основном процессы окисления и смолообразования развиваются за счет сопряженных и циклических диолсфинов, рядов дивинила, циклопентадиена, циклогексадиена, а также стирола. Сернистые соединения и, в частности, меркаптаны усиливают смолообразование, так как они способны конденсироваться с непредельными углеводородами в смолообразные продукты. Первоначально процесс окисления протекает за счет молекулярного кислорода, растворенного в жидком продукте крекинга. Характерная особенность этого процесса — его цепной механизм. Как и другие цепные реакции окисление углеводородов во времени протекает с непостоянной скоростью. В начале процесса в течение так называемого индукционного периода видимой реакции присоединения кислорода не происходит. Затем скорость реакции резко возрастает и в дальнейшем либо остается постоянной, либо начинает уменьшаться. Продолжительность индукционного периода зависит от строения углеводородов и ряда факторов, активизирующих процесс: температуры, наличия катализаторов, фотохимического воздействия света и др. Иногда индукционный период бывает весьма кратковременным.

Как и в других рассмотренных случаях (детонация топлива, окисление масел), первичными продуктами окисления в полном соответствии с теорией акад. Баха являются гидроперекиси. Многие гидроперекиси были синтезированы и строение их доказано:

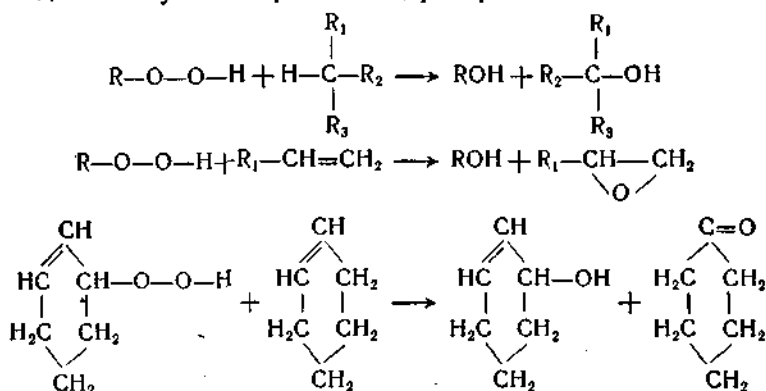


Как видно из приведенных структурных формул гидроперекисей, первоначальные реакции окисления молекулярным кислородом заключаются в том, что кислород присоединяется не по двойным связям, а внедряется между углеродом и водородом по связям С—Н, причем, как правило, в β-положение к двойной связи. Низкомолекулярные гидроперекиси представляют собой летучие маслянистые жидкости; некоторые высшие представители — кристаллические вещества. Гидроперекиси хорошо растворимы в

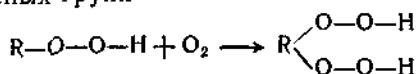
воде, спирте, эфире и плохо — в углеводородах. Перекиси циклоолефинов очень склонны к полимеризации. Большинство перекисей представляет собой очень неустойчивые соединения, особенно при механических воздействиях, повышении температуры и т. п. Но при окислении крекинг-бензинов наблюдалось образование и достаточно устойчивых перекисей, хотя, вероятно, они являются продуктами вторичных превращений. По химическим свойствам перекиси очень хорошие окислители. Гидроперекиси способны давать соли и эфиры, т. е. они обнаруживают кислотные свойства. Из раствора иодистого калия перекиси выделяют иод, чем пользуются для их аналитического определения.

Итак, при хранении крекинг-бензинов и других дистиллятов вторичного происхождения, растворенный в них кислород окисляет наиболее нестойкие непредельные соединения. В результате образуются небольшие количества перекисей. Эти перекиси затем активируют дальнейшие процессы. Индукционный период, наблюдаемый во время хранения и при ускоренном аналитическом окислении (см. ниже) — это время, в течение которого происходит первоначальное окисление, когда количество образовавшихся перекисей еще недостаточно для аутокатализа. В дальнейшем окисление резко ускоряется в результате развития свободно-радикального цепного процесса. Сами гидроперекиси претерпевают разнообразные дальнейшие превращения. Исследования К. И. Иванова показали, что могут протекать следующие реакции:

1. Образование окисей, спиртов и других соединений за счет взаимодействия углеводородов с гидроперекисями:



2. Дальнейшее окисление гидроперекисей с образованием новых гидроперекисных групп



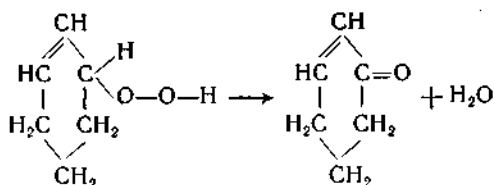
Многоатомные гидроперекиси очень нестабильны и быстро распадаются, причем распад может идти и по связям C—C. В ре

в результате распада образуются кислоты, кетокислоты, альдегиды, кетоны, спирты, т. е. самые различные кислородсодержащие вещества.

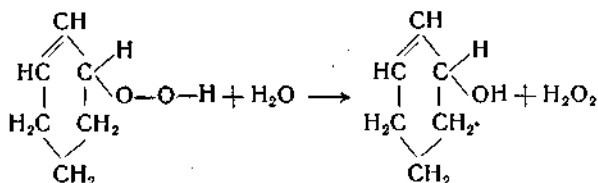
3. Полимеризация ненасыщенных гидроперекисей с разрушением и сохранением перекисной группы и многие другие превращения.

Камнева специально исследовала химизм реакций, ведущих к смолообразованию при аутоокислении углеводородов в жидкой фазе. Работа проводилась на циклогексене и других углеводородах. Было выяснено, что образующаяся гидроперекись циклогексена в дальнейшем распадается и полимеризуется.

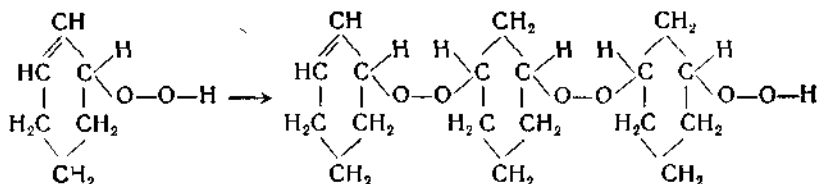
Распад гидроперекиси



На более поздней стадии образуется спирт



Полимеризация



Получаются димеры и тримеры, легко расщепляющиеся под действием воды с образованием спиртов, кетокислот и кетоспиртов. Все эти соединения в дальнейшем реагируют друг с другом, образуя смолообразные вещества типа кислых эфиров. Другие углеводороды, например тетралин, через гидроперекись окислялись до кетонов, дикетонов и альдегидокислот. Альдегидокислоты затем легко превращались в смесь оксикислот и двухосновных кислот. Все эти кислоты склонны к уплотнению путем конденсации, что в конечном итоге и приводит к образованию смолообразных конечных продуктов окисления.

Итак, смолы, образующиеся при окислении углеводородов, имеют кислый характер и являются продуктами конденсации кислот либо имеют характер кислых эфиров. Из изложенного ясно, что эти смолистые продукты по своему строению не имеют ничего общего со смолистыми веществами, присутствующими в сырых нефтях.

Химическая стабильность светлых нефтепродуктов против окисления в условиях хранения — их важная эксплуатационная характеристика. Нормируемыми показателями стабильности служат:

1) *содержание фактических смол* ($\text{мг}/100 \text{ мл}$) при выпаривании образца топлива в струе воздуха;

2) *длительность индукционного периода* (в мин) при ускоренном окислении в бомбе под давлением кислорода $7 \text{ кг}/\text{см}^2$ при температуре 100°C .

По количеству фактических смол можно судить о кондиционности продукта в момент определения. Для продуктов различного происхождения и назначения по техническим нормам устанавливается предельно допустимое количество фактических смол (например, для автобензинов — не более 10 мг на 100 мл бензина).

Индукционным периодом называется время (в мин), в течение которого бензин в условиях испытания практически не поглощает кислорода. Об этом судят по кривой давления кислорода в бомбе во время испытания. По окончании индукционного периода скорость окисления резко возрастает, кислород начинает расходоваться, а давление в бомбе — снижаться. Нормами на автобензины предусматривается длительность индукционного периода не менее $360\text{—}800 \text{ мин}$ для разных сортов. Для химической стабилизации крекинг-бензинов их подвергают очистке и добавляют к ним антиокислительные присадки.

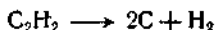
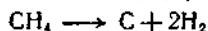
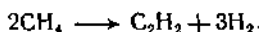
§ 30. Пиролиз газообразных углеводородов.

Получение α -олефинов

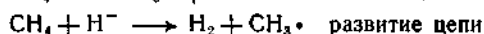
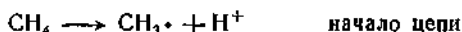
Важнейшими видами сырья для нефтехимической промышленности наряду с другими углеводородами являются этилен, ацетилен и высшие α -олефины. Особенно возрастают масштабы потребления этилена. Он необходим для производства таких многотоннажных продуктов, как этиловый спирт, полиэтилен, этилбензол, дихлорэтан и др. На базе высших олефинов развивается производство синтетических моющих средств, поверхностно-активных веществ, разнообразных присадок к нефтепродуктам и ряда других химических веществ. Роль ацетилена в промышленности органического синтеза общеизвестна. Все перечисленные виды сырья для нефтехимии получают в основном путем высокотемпературной деструктивной переработки газообразных, жидких и твердых парафиновых углеводородов. Так, ацетилен получается при пиролизе метана. Потребности в этилене почти на 90% удовлетворяются за счет пиролиза этана и пропана, а частично также и газа

фикации высокомолекулярных видов сырья с водяным паром (см. § 28). Некоторая часть этилена (порядка 10—15% потребности) выделяется из газов крекинга. В последнее время отмечается тенденция вовлекать в процесс пиролиза и низкооктановые бензины. Высшие олефины получают главным образом крекингом жидких и твердых парафинов.

Пиролиз метана. Метан начинает разлагаться при температуре выше 700° С, но с заметной скоростью пиролиз идет при 1100—1200° С и выше. Основные реакции пиролиза метана следующие:



Во избежание распада метана и ацетилена на углерод и водород время выдержки метана в зоне высоких температур ограничивают долями секунды. Изучение механизма образования ацетилена показало, что наиболее вероятен следующий цикл превращений:



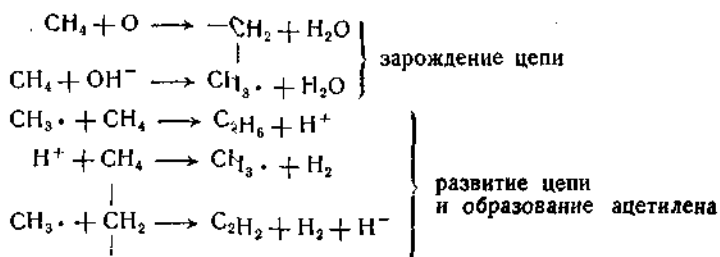
Образующийся этан значительно менее термически стоек, чем метан, и с большой скоростью дегидрируется до этилена, а последний — до ацетилена:



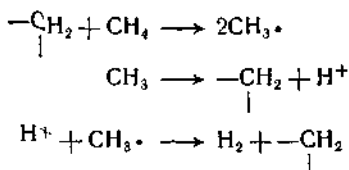
Получение ацетилена чисто термическим путем осуществляется при 1400—1500° С в регенеративных печах или путем электрокрекинга. Наиболее прогрессивным методом получения ацетилена из природного газа (метана) является окислительный пиролиз. Сущность этого метода заключается в том, что тепло, необходимое для реакции, получается за счет сжигания части исходного сырья в кислороде. Подачу кислорода регулируют таким образом, чтобы выделяющегося тепла горения хватило для поддержания постоянной температуры в реакторе. Отличительная особенность процесса — протекание реакций образования ацетилена в высокоскоростном горящем газовом потоке, т. е. как бы в пламени горящего метана. Так как пиролизу предшествует горение, то образование радикалов (метила и метилена) значительно облегчается. Алейнов и Казарновский* считают, что механизм образования ацетилена

* Хим. пром., № 6 (1964).

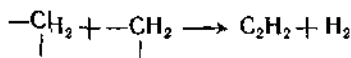
можно объяснить следующим рядом превращений:



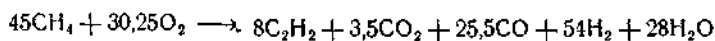
Возможно преимущественное накопление радикалов метила, либо метилена



В конечном итоге накапливающиеся в смеси радикалы метилена превращаются в ацетилен

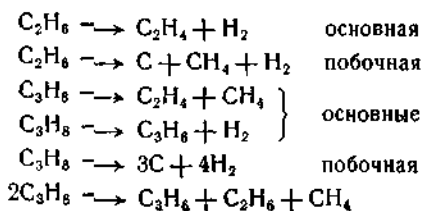


Итак, мы видим, что при окислительном пиролизе ацетилена образуется непосредственно из метана в результате развития цепной реакции и при столкновениях метиленовых радикалов. Суммарное эмпирическое уравнение окислительного пиролиза имеет следующий вид:

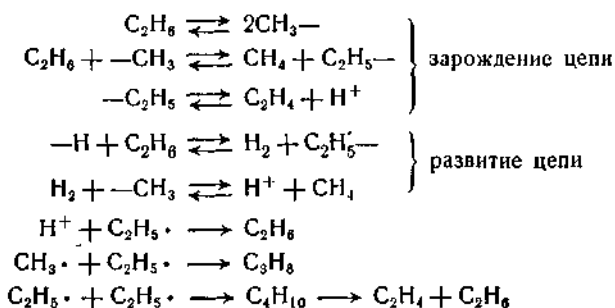


Выход ацетилена достигает 15—16 м³ на 100 м³ метана.

Пиролиз этана и пропана. В качестве сырья для получения этилена используются фракции C₂—C₃ природных и попутных, также нефтезаводских газов. Пиролиз ведут при температуре порядка 800—900° С, длительности контакта от 0,1 до 1,2 сек, и присутствии 15—20% водяного пара. Главные реакции пиролиза этана и пропана:

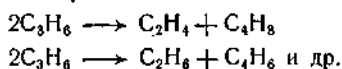


Основная реакция дегидрирования этана протекает через свободные радикалы:



Механизм распада пропана более сложен и до конца не установлен. При температурах пиролиза главное направление реакции — распад на этилен и метан.

Выход этилена за один проход при пиролизе фракции C_2 достигает 40—45% и фракции $\text{C}_3 \sim 30\%$. Иногда пиролизу подвергают широкие фракции газов C_2 — C_3 . И в этом случае выход этилена достигает 40% на пропущенное сырье. Следует учитывать, что образующийся пропилен также реагирует по многим направлениям, в том числе и с образованием этилена:



Разбавление исходных газов водяным паром позволяет уменьшить выход кокса и смол и увеличивает процент превращения этана и пропана и благоприятно сказывается на выходе этилена. Как уже упоминалось Лавровским и Бродским (стр. 176), разработан процесс высокоскоростного пиролиза. Нагрев сырья производится от движущегося пылевидного теплоносителя (нефтяной кокс). Для резкого торможения вторичных реакций образования жидких и смолистых продуктов пирогаз подвергается быстрому охлаждению в другом аппарате. Образовавшийся при пиролизе кокс оседает на частичках теплоносителя и вместе с ними выводится из зоны реакции. Время контакта пиролиза снижается до 0,01—0,1 сек. При крекинге чистого этана при 1000°С выход этилена достигает при высокоскоростном пиролизе 60% за один проход через реактор. Для пиролиза пропана температуру пиролиза можно снизить до 850°С.

Получение α -олефинов. Высшие непредельные углеводороды с прямой цепью и двойной связью в конце углеродной цепи стали в последнее время широко применяться в качестве исходного сырья во многих процессах нефтехимического синтеза. Из различных методов получения α -олефинов наиболее перспективным следует считать термический крекинг парафиновых углеводородов (§ 27).

Практически единственная реакция крекинга парафинов — это распад на парафин и олефин. Следовательно, задача сводится к тому, чтобы подобрать условия крекинга, позволяющие получать максимальные выходы жидких олефинов. Кроме того, следует принять меры для торможения таких вторичных реакций олефинов, как циклизация, изомеризация, полимеризация и др. Эти задачи решаются правильным выбором исходного сырья, температуры, давления и времени крекирования. Кроме того, как показали многочисленные исследования, крекинг парафина надо вести с разбавлением продуктов реакции водяным паром, чтобы парциальное давление углеводородов не превышало 30—50% общего давления. Для предотвращения вторичных превращений олефинов требуется закалка продуктов крекинга, т. е. их резкое охлаждение водой или сжиженными газами. В качестве сырья для крекинга можно применять твердые и мягкие нефтяные парафины, парафиновые гачи (отходы от депарафинизации масел), синтетические парафины, получаемые в процессе синтеза из окиси углерода и водорода, парафины из каменноугольной смолы, а также различные нефтяные фракции из парафинистых нефтей типа озек-суатской. Крекинг проводят при температурах порядка 540°С и выше с предварительным подогревом сырья до 470°С. Давление 3—5 ат. Время нахождения сырья в зоне высоких температур 2—3 сек. Расход водяного пара 10—15%. В этих условиях из парафина с т. пл. 54°С можно получить 60% крекинг-дистиллата, выкипающего до 300°С. Из них 70% выкипают в пределах 160—300°С. Содержание олефинов в дистиллате ~80%. По данным КНИИ НП крекинг высокоплавких парафинов с т. кип. >450°С позволяет получить:

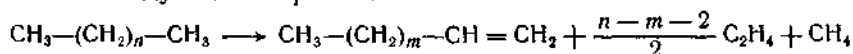
	%
Газ с содержанием олефинов до 70%	15
Фракцию н. кип. 55°С	3
Фракцию 55—140°С	18—19 (эта фракция является сырьем для получения первичных спиртов методом оксосинтеза)
Фракцию 140—180°С	10 (сырье для получения алкил-фенольных смол)
Фракцию 180—240°С	20 (сырье для получения вторичных алкилсульфатов для синтеза моющих средств)
Фракцию 240—320°С	10 (сырье для получения алкил-силицидных присадок и вторичных алкилсульфатов)

Содержание олефинов во всех фракциях очень высокое — порядка 80—85%.

Хорошие результаты также достигаются методом скоростного термоконтактного крекинга. В своих последних работах Лавров

ский и Бродский с сотрудниками показали, что при высокоскоростном крекинге мягкого парафина и других парафинистых продуктов первичными продуктами распада являются α -олефины. Содержание олефинов в разных фракциях от 70 до 85%. С помощью четкой ректификации можно получать концентраты индивидуальных непредельных углеводородов до 95%-ной чистоты. Крекинг проводился в следующих условиях: температура теплоносителя (кокса) на входе в реакторе 850—900° и на выходе 580—670° С (температура предварительного подогрева сырья 430—450° С), расход водяного пара 6—8%.

Химизм этого процесса по данным авторов метода можно представить следующим образом:



Здесь m может иметь все значения от нуля до $(n-2)$.

ХИМИЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

§ 31. Применение катализаторов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Абсолютное большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляются в присутствии катализаторов. Катализаторы позволяют снижать энергию активации химических реакций и тем самым значительно повышать их скорость. В самом общем виде в этом и заключается сущность и значение катализа. Проведение реакции в присутствии катализаторов позволяет также резко снижать температуру процесса. Для реакций, характеризующихся положительным тепловым эффектом (полимеризация, гидрирование, алкилирование и др.), это имеет особо важное значение, так как высокие температуры с термодинамической точки зрения для них неблагоприятны. Следовательно, катализаторы в данном случае и ускоряют процесс и способствуют достижению наиболее высоких равновесных концентраций. Следует, однако, не забывать, что сдвигать положение равновесия катализаторы не могут, и они в равной степени ускоряют как прямые, так и обратные реакции. Раньше считалось, что катализатор в реакции не участвует, а только ее ускоряет. Это мнение основывалось на том, что по окончании реакции катализатор остается, как правило, в неизменном состоянии. Теперь же совершенно очевидно, что катализатор, наоборот, самым активным образом взаимодействует с исходными реагентами, но его участие в процессе ограничивается только начальными стадиями превращений. В последующих стадиях он полностью регенерируется и может вновь взаимодействовать с молекулами сырья. Этим и объясняется, что небольшого количества катализатора достаточно для получения очень больших количеств конечного продукта реакции. Факт снижения энергии активации

химической реакции за счет образования промежуточных систем с участием катализатора является несомненным. Однако характер самого взаимодействия молекул сырья с катализатором может быть самым разнообразным. Целью многочисленных исследований в области катализа является выяснение механизма этого взаимодействия в конкретных случаях применения катализаторов. Эти исследования показывают, что для различных катализаторов механизм их участия в физико-химических процессах зависит от многих факторов и прежде всего от молекулярных свойств самого катализатора и реагирующих веществ. Единой теории катализа пока не существует. Проникновение вглубь этого важнейшего явления с помощью современных методов исследования атомно-молекулярных процессов еще только начинается. Поэтому в настоящий момент существует много различных теорий, объясняющих те или иные стороны катализа. О некоторых выводах из этих теорий будет сказано ниже.

Катализ может быть положительным и отрицательным. В подавляющем числе случаев катализаторы используют для ускорения химических процессов. Отрицательный катализ, т. е. замедление реакции применяется только в тех случаях, когда иным путем не удается отрегулировать быстро развивающиеся цепные процессы. Различают также гомогенный и гетерогенный катализ. При *гомогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества образуют однородную систему, например газовые смеси или жидкие растворы. При *гетерогенном* — катализатор чаще всего находится в твердой фазе, а реагирующие вещества в газообразном или парообразном состоянии, т. е. в другой фазе. Возможны случаи, когда реагенты и катализатор — жидкости, но не смешивающиеся между собой. В нефтеперерабатывающей и в нефтехимической промышленности главным образом осуществляются гетерогенные каталитические процессы. В последнее время для удобства рассмотрения механизма катализа принято все каталитические реакции делить на кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

Кислотно-основными, или ионными, называются такие каталитические реакции, которые объясняются присоединением или отщеплением иона водорода (протона), а также реакции, при которых свободная пара электронов у реагирующих веществ или катализатора перемещается без разобщения электронов, образуя координационную связь в комплексном соединении. Отметим здесь же, что, согласно теории Льюиса, кислотами называются соединения, молекулы которых способны присоединять электронную пару, т. е. включать ее в электронную оболочку одного из своих атомов.

Основаниями называются такие соединения, в молекуле которых имеется неподеленная пара электронов, способная внедряться в электронный слой кислоты. Это наиболее общая трактовка понятий кислоты и оснований. С такой точки зрения в группу кислот помимо обычных кислых веществ попадают и такие соединения, даже не содержащих водорода, как $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 . Все

эти вещества — комплексобразующие катализаторы. По Бремстеду, кислотой является вещество, способное отдавать протон. Основания — вещества, способные принимать протон.

К кислотно-основным каталитическим реакциям можно отнести процессы каталитического крекинга, полимеризации, изомеризации, гидратации углеводов и ряд других превращений.

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, которые связаны с переходом электронов, т. е. они протекают с разведением электронной пары при разрыве валентной связи. Сюда относятся многочисленные каталитические процессы окисления, гидрирования, дегидрирования и др.

Гомогенный катализ. Механизм гомогенного катализа хорошо объясняется теорией промежуточных химических соединений. По этой теории катализатор с реагирующим веществом образует неустойчивое реакционноспособное промежуточное соединение. Энергия активации этого процесса ниже энергии активации некаталитической основной реакции. Например, при полимеризации в присутствии серной кислоты таким промежуточным соединением, даже легко выделяемым в чистом виде, является кислый эфир, образованный серной кислотой и непредельным мономером. В дальнейшем промежуточное соединение распадается или реагирует с новой молекулой исходного вещества, освобождая при этом катализатор в неизмененном виде. Эти превращения также характеризуются сравнительно малой энергией активации.

Гетерогенный катализ. При гетерогенном катализе все изменения и превращения веществ происходят на поверхности раздела между твердой фазой катализатора и газовой (паровой) фазой реагирующих веществ и в значительной мере связаны с явлением сорбции. Весь процесс можно расчленить на следующие пять этапов:

- 1) движение (диффузия) реагирующих молекул к поверхности катализатора;
- 2) активированная адсорбция (хемосорбция) реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- 3) химическая реакция на поверхности катализатора;
- 4) десорбция (снятие с поверхности катализатора) продуктов реакции;
- 5) диффузия продуктов реакции вглубь газовой фазы.

Очевидно скорость всего процесса определяется скоростью самого медленного этапа. Здесь различают два случая. Если диффузия исходных и конечных продуктов протекает быстрее, чем сама каталитическая реакция, то скорость процесса целиком зависит от состава и свойств поверхности катализатора. В этом случае говорят, что процесс протекает в кинетической области. Наоборот, если диффузия протекает медленнее, чем совершаются все превращения на поверхности катализатора, то общая скорость реакции будет определяться скоростью диффузии. В этом случае говорят, что процесс протекает в диффузионной области. Снижение энергии активации в гетерогенных каталитических реакциях до-

стигается в результате сложных физико-химических процессов, протекающих в стадии активированной адсорбции (хемосорбции).

Хемосорбция — это образование достаточно прочного мономолекулярного слоя реагирующих веществ на поверхности катализатора. Хемосорбированные молекулы качественно отличны от молекул, находящихся в диффузионном слое. Хемосорбция протекает за счет валентных сил катализатора и имеет характер, близкий к настоящей химической реакции. Она характеризуется определенной энергией активации и ее следует отличать от обычной физической сорбции (адсорбции или абсорбции), которая не оказывает заметного влияния на прочность связей атомов в молекулах сорбированных веществ. Хемосорбция, наоборот, приводит к значительному ослаблению связей в реагирующих молекулах. Различные теории катализа стремятся объяснить сущность хемосорбции и характер изменений, происходящих в хемосорбированных молекулах. Интересно вспомнить, что еще Менделеев в 1886 г. писал о том, что на поверхности катализатора происходит деформация молекул реагирующих веществ, повышающая их реакционную способность. Именно этот принцип деформации молекул и положен в основу многих современных теорий катализа. В результате деформации происходит поляризация молекул и разрыхление связей в них, иногда вплоть до полного их разрыва и образования радикалов или атомов. Во многих случаях в результате хемосорбции образуются нестойкие промежуточные соединения между молекулами катализатора и сорбированного вещества. В этих случаях механизм гетерогенного катализа аналогичен механизму гомогенного катализа. Активированная адсорбция молекул реагирующих веществ происходит не на всей свободной поверхности твердого катализатора, а только на так называемых активных центрах, где запас свободной энергии больше. Это могут быть острые углы, пики, различные неровности поверхности, ребра кристаллов, химически неоднородные поверхности и т. д. В целом, чем сильнее развита общая поверхность, тем больше на ней активных центров. Поэтому повышение активности катализаторов часто связано с его высокой степенью измельчения и хорошо развитой пористой структурой.

В практике подбора и применения гетерогенных катализаторов необходимо учитывать их селективность, активность и срок службы.

Под *селективностью* или *избирательностью* катализатора понимают его способность ускорять только одну или несколько химических реакций определенного типа из числа термодинамически вероятных в данных условиях для данного сырья. Это весьма важное свойство катализатора связано как с его составом, так и с условиями применения.

Активность катализатора характеризует его производительность. Чем активнее катализатор, тем меньшее его количество необходимо для превращения определенного количества исходных

веществ в конечные продукты за единицу времени. Активность твердого катализатора зависит главным образом от состояния его поверхности. Катализаторы обычно применяются в виде таблеток, шариков или зерен небольших размеров. Для увеличения поверхности часто катализатор наносят на подкладку (*носитель*), обладающую пористой поверхностью. В качестве носителей применяют активированный уголь, пемзу, кизельгур, окись алюминия, силикагель и другие вещества. Носитель повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает расход катализатора. Активность многих катализаторов удается повысить добавлением к ним небольшого количества так называемых *промоторов*, или *активаторов*. Действие промоторов может быть различным. Одни вещества увеличивают внутреннюю поверхность катализатора, т. е. воздействуют на его структуру и способствуют ее сохранению во время работы. Такие промоторы получили название *структурных*. Другие активаторы изменяют химический состав поверхности катализатора, увеличивают число активных центров. Такие активаторы получили название *химических*. Помимо активированных (промотированных) катализаторов часто применяют смешанные катализаторы. В смешанных катализаторах количество компонентов в смеси отличается не так значительно. Кроме того, все компоненты обладают однозначными специфическими каталитическими свойствами.

Срок службы катализатора. Катализатор после каждого элементарного акта реакции остается в неизменном виде. Поэтому, казалось бы, он должен всегда работать неограниченно долго, однако на практике срок службы катализатора всегда конечен, так как активность его со временем падает и продолжительность работы очень различна. Так, например, алюмосиликатный катализатор для каталитического крекинга теряет активность через 10—15 мин, а вольфрамовые катализаторы деструктивной гидрогенизации работают 2—3 года. Спад активности катализатора (дезактивация) часто называется его *усталостью*. Причины этого явления различны. Чаще всего потеря активности катализатора наступает в результате отложения на его активных центрах продуктов реакции (кокса, смолы, парафинов и т. д.), либо вследствие воздействия некоторых примесей в сырье, называемых каталитическими ядами. Действие последних особенно опасно, так как достаточно присутствие ничтожного их количества для полной дезактивации катализатора. Это заставляет весьма внимательно относиться к составу сырья. Часто для предотвращения отравления катализатора приходится исходное сырье подвергать дополнительной очистке. Действие каталитических ядов объясняется их необратимой адсорбцией на активных центрах катализатора. Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы, содержащие: Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag. Часто встречающиеся каталитические яды: сероводород и другие сернистые соединения, окись углерода, синильная кислота, галогены, соединения фос-

фора, мышьяка, сурьмы и т. п. Причинами утомления катализаторов являются также изменение структуры поверхности катализатора, уменьшение поверхности или числа активных центров. Все эти изменения происходят в результате воздействия ряда условий данного химического процесса, главным образом температуры.

Восстановление активности катализатора называется *регенерацией*. Способы регенерации различны. Угlistые и смолистые отложения удаляют путем их выжигания с поверхности катализатора в токе воздуха. Окисленные катализаторы восстанавливают действие водорода при определенной температуре. Катализаторы, содержащие редкие компоненты (например, торий), регенерируют химическим путем. Редкий элемент извлекают из отработанного катализатора и вновь используют для приготовления свежих порций этого же катализатора.

В качестве катализаторов применяется очень много разнообразных веществ: восстановленные металлы, окислы, кислоты, основания, соли, сульфиды металлов, некоторые органические соединения. Подбор катализаторов, изучение условий их изготовления и применения, пути регенерации и другие вопросы, связанные с катализом, — все это в настоящее время неотъемлемая часть нефтехимии и нефтехимической технологии.

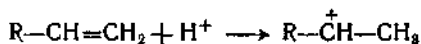
§ 32. Каталитический крекинг

В настоящее время основной деструктивный метод получения бензинов — каталитический крекинг. Применение катализатора в крекинг-процессе вносит значительные изменения как в химизм протекающих превращений углеводородов, так и в состав получаемых продуктов. Преимущества каталитического крекинга заключаются, во-первых, в том, что за счет общего ускорения процесса удается несколько понизить температуру крекинга и проводить процесс при низком давлении; во-вторых, и это главное, селективное действие катализатора ускоряет такие реакции, которые приводят к накоплению в крекинг-бензине ароматических, изопарафиновых и изоолефиновых углеводородов, обладающих большими октановыми числами. Процесс проводят при температуре 450—500° С и под небольшим давлением до 1,5 ат, т. е. в паровой фазе. Сырьем для каталитического крекинга являются дистиллаты прямой гонки, выкипающие в пределах 300—550° С. Это сырье используется при выработке автомобильного бензина. Для получения авиабензина применяют более легкие керосино-соляровые фракции (240—360° С). В качестве катализаторов применяются природные, синтетические и смешанные алюмосиликаты. В их составе в среднем 10—25% Al_2O_3 , 80—75% SiO_2 и некоторое количество воды. Катализаторы с повышенным содержанием Al_2O_3 более активны. Кроме того, в катализаторе всегда присутствуют примеси окисей железа, магния, кальция, натрия. В природных алюмосиликатах содержание этих примесей достигает 5—8%. В синтетических

катализаторах — сотые, редко десятые доли процента примесей. Эти катализаторы обладают очень пористой структурой. Общая поверхность 1 г катализатора достигает 400—500 м². Вследствие необратимой адсорбции на активной поверхности катализатора высокомолекулярных продуктов крекинга дезактивация катализатора наступает очень быстро — через 10—15 мин. Поэтому необходимо процесс крекинга все время чередовать с процессом регенерации катализатора. Каталитические процессы с частой сменой циклов работы и регенерации получили название *циклических*. Регенерация заключается в выжигании кокса и смолистых отложений с поверхности катализатора в атмосфере воздуха при 540—680°С при избыточном давлении до 1,5 ат. Для предохранения катализатора от воздействия высоких температур воздух иногда разбавляют инертными (дымовыми) газами. В последнее время появились работы, в которых указывается, что алюмосиликатные катализаторы могут быть заменены магнийсиликатными или алюмомагнийсиликатными, обладающими большей активностью и лучшей регенерируемостью.

Изучение строения и свойств алюмосиликатного катализатора показало, что он обладает явно выраженной кислотностью. Сами по себе Al₂O₃ и SiO₂ не обладают каталитической активностью. Смеси безводных окислов кремния и алюминия также мало активны. Следовательно, катализаторами следует считать только гидратированные алюмосиликаты. Отметим, что вода в катализаторе удерживается даже при нагреве до 700°С. Носителем активности поверхностного слоя катализатора считается соединение (HAlSiO₄)_x, которое может диссоциировать на ион водорода (протон) и ион AlSiO₄⁻. Катализатор способен к водородному обмену, в этом и проявляется его активность. Наиболее распространенной теорией, объясняющей механизм каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах, в настоящее время является теория *карбоний-иона*. Эта теория была впервые предложена Уйтмором для объяснения механизма полимеризации над кислотными катализаторами (H₂SO₄, AlCl₃, H₃PO₄). Теперь она распространена и на каталитический крекинг над алюмосиликатным катализатором, также имеющим кислотный характер. В основе теории лежат следующие представления:

1. Ионы карбония аналогичны ионам аммония и содержат трехвалентный положительно заряженный атом углерода. Легче всего они образуются при взаимодействии протона катализатора с олефинами:



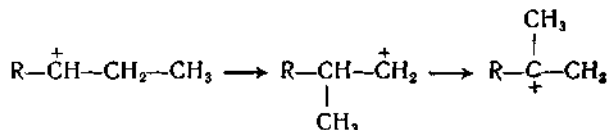
Участие в реакции водорода катализатора доказано опытами с мечеными атомами (дейтерием). Ионы карбония образуются в хемосорбированном слое молекул и являются очень активными

промежуточными продуктами многих реакций, протекающих при каталитическом крекинге.

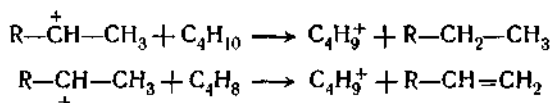
2. Путем внутренней перегруппировки или взаимодействия с другими молекулами сырья неустойчивые ионы карбония стремятся перейти в более устойчивые формы. Они отличаются очень большой реакционной способностью и могут вступать в самые разнообразные реакции.

3. Наиболее характерными превращениями для ионов карбония являются:

а) перегруппировка атомов в молекуле с перемещением водорода или метильных групп, т. е., иначе говоря, скелетная изомеризация, приводящая к образованию изомерного иона:

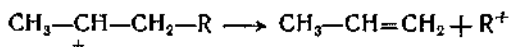


б) взаимодействие с нейтральными молекулами с образованием новых ионов карбония и новых молекул как предельных, так и непредельных:

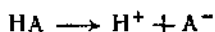


Следовательно, ион карбония может либо отнимать протон от других молекул, либо передавать свой протон олефинам, превращаясь при этом в стабильный олефин;

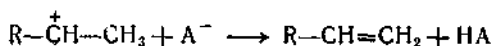
в) распад карбоний-иона с большим числом углеродных атомов. Расщепление, как правило, происходит по β -связи, считая от заряженного атома углерода. Продукты распада — олефин и меньший карбоний-ион:



В целом, согласно теории ионов карбония, механизм каталитического крекинга представляется в виде цепных реакций. Зарождение цепи происходит под действием иона водорода катализатора:



Здесь под HA условно изображается в виде кислоты алюмосиликатный катализатор. Развитие цепи идет по линии разнообразных превращений ионов карбония и водородного обмена с нейтральными молекулами. Наконец, обрыв цепи происходит в результате реакции между ионом карбония (катион) и анионом алюмосиликата:



Катализатор в конечном итоге регенерируется в исходное состояние, и процесс может начинаться снова, если поверхность катализатора еще сохраняет свою активность. Нетрудно заметить, что описанный механизм несколько напоминает цепной свободно-радикальный механизм термического распада углеводов.

Как уже отмечалось, химизм каталитического крекинга значительно отличается от химизма термического крекинга. На это влияют как кинетические факторы, так и специфичность действия катализатора. Основные особенности химизма каталитического крекинга следующие:

1. Склонность к превращениям у различных классов углеводов при каталитическом и термическом крекинге различны. Расположим для сравнения основные группы углеводов в ряды, возрастающие по термической стабильности.

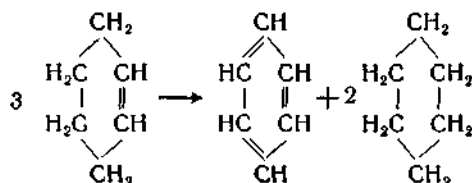
<i>Термический крекинг</i>	<i>Каталитический крекинг</i>
Парафины	Олефины
Олефины	Ароматические углеводороды с большим числом боковых цепей
Нафтыны	Нафтыны
Алкилированные ароматические углеводороды	Парафины
Голоядерные ароматические углеводороды	Голоядерные ароматические углеводороды

Особенно характерна при каталитическом крекинге высокая реакционная способность олефинов и малая парафинов. Указанная последовательность объясняется избирательной адсорбцией различных углеводов на поверхности катализатора. В первую очередь катализатор адсорбирует ненасыщенные, богатые энергией соединения: диолефины, олефины, ароматические. Адсорбция парафинов при работе с сырьем сложного состава незначительна. Именно поэтому ускорение реакции крекинга в присутствии катализаторов для олефинов и ароматических углеводов в сотни и даже тысячи раз превышает ускорение распада парафинов. Однако по мере обеднения реакционной смеси ненасыщенными углеводородами парциальное давление предельных углеводов над катализатором увеличивается. Это приводит к усилению адсорбции и увеличению скорости превращений.

Селективная адсорбция служит причиной ступенчатого последовательного хода процесса, при котором углеводороды, сильно сорбирующиеся катализатором, тормозят реакции слабо сорбирующихся углеводов. При термическом же крекинге все компоненты сырья претерпевают превращения одновременно, и кажущаяся селективность процесса объясняется лишь различием в величине констант скорости тех или иных реакций.

2. Вторая характерная черта каталитического крекинга — развитие процессов *перераспределения* или *диспропорционирования* водорода. В общем виде этот процесс заключается в том, что мо-

лекулы сырья, адсорбированные на катализаторе, склонны терять водород, т. е. дегидрироваться. Это приводит к увеличению насыщенности и, как следствие, более прочной адсорбции на катализаторе. В конечном итоге вновь образовавшиеся непредельные углеводороды начинают полимеризоваться и превращаться в конечный продукт процесса — кокс, который необратимо откладывается на катализаторе. Постепенно все активные центры закрываются коксом, и катализатор необходимо регенерировать. Итак, мы видим, что при каталитическом крекинге кокс — это продукт основного каталитического процесса, и его накопление на катализаторе неизбежно. При термическом крекинге кокс накапливается за счет вторичных химических превращений и является продуктом высокотемпературных побочных реакций конденсации, роль которых может быть снижена путем изменения параметров процесса. Другое следствие развития процесса диспропорционирования водорода — более насыщенный характер жидких и газообразных продуктов крекинга, чем при термическом крекинге. Водород, теряемый молекулами сырья, адсорбированными на катализаторе, расходуется на насыщение различных осколков молекул и прежде всего на гидрирование изомеризованных олефинов. Следовательно, одни молекулы углеводородов теряют водород, а другие за их счет насыщаются водородом. В этом и заключается процесс диспропорционирования водорода. Подобные реакции известны давно. Акад. Зелинский, изучая реакцию дегидрирования циклоолефинов над никелевым катализатором при 200°С, обнаружил, что, например, циклогексен превращается в бензол и циклогексан:



Реакция шла только слева направо, и поэтому Зелинский назвал подобные превращения явлением необратимого катализа.

Образование кокса при каталитическом крекинге также необратимый процесс.

3. Третья наиболее характерная особенность химических превращений углеводородов сырья при каталитическом крекинге — значительное развитие реакций изомеризации. Изомерные превращения хорошо объясняются с точки зрения теории карбоний-иона. В результате изомеризации ненасыщенных осколков и дальнейшего их насыщения водородом в продуктах крекинга накапливаются изопарафиновые углеводороды. В частности весьма характерно высокое содержание изобутана в крекинг-газе.

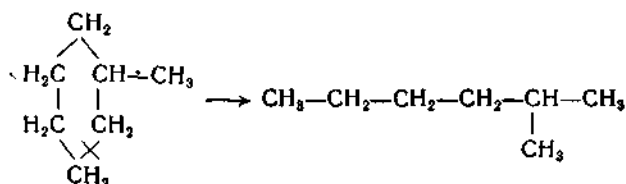
Остановимся кратко на поведении при каталитическом крекинге углеводородов различных гомологических рядов.

Парафиновые углеводороды. Парафины, так же, как и при термическом крекинге распадаются на олефин и парафин меньшего молекулярного веса. Распад происходит в нескольких местах углеродной цепи, но не на самом ее краю. Выходы метана, этана и этилена незначительны. В газе накапливаются углеводороды C_3-C_4 . Скорость распада в десятки раз больше, чем при термическом крекинге. Парафины не попадают в хемосорбированный слой. Но и за пределами этого слоя поверхностная энергия катализатора воздействует на молекулы сырья. В результате в непосредственной близости от поверхности катализатора создается зона повышенной концентрации углеводородных молекул с ослабленными связями $C-C$. Это и снижает энергию активации реакций распада. При каталитическом крекинге отмечена также возможность дегидрирования углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле более четырех. Образующиеся при этом высшие олефины, в свою очередь, распадаются.

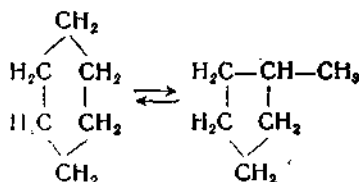
Олефины. Скорость распада олефинов при каталитическом крекинге в тысячи раз больше, чем при термическом крекинге. Причины этого и механизм превращений уже описаны выше. Помимо распада, олефины вступают в реакции полимеризации — деполимеризации перераспределения водорода, изомеризации, циклизации. Особенно разнообразны реакции изомеризации. Здесь имеет место структурная перегруппировка, перемещение двойной связи вдоль цепи, возможна и *цис-транс*-изомерия.

Нафтенy. Реакции, характерные для крекинга нафтенy: деалкилирование, дегидрирование, распад кольца ускоряются в присутствии катализатора в 500—4000 раз. В отличие от термического крекинга, кроме того, заметно развиты следующие реакции:

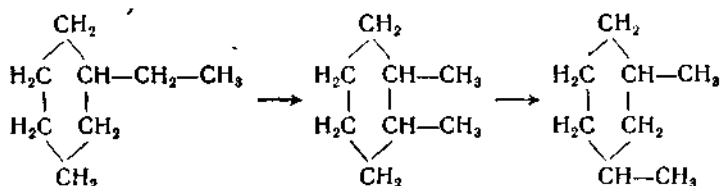
а) распада кольца с образованием изопарафинов



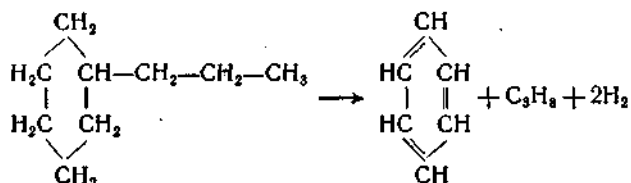
б) изомеризации циклов



в) перераспределение боковых цепей (миграция заместителей)



Дегидрирование и деалкилирование нафтенов протекает с перераспределением водорода. В результате в продуктах крекинга накапливаются ароматические и парафиновые углеводороды. Например:



Бициклические нафены в результате дециклизации, дегидрирования, деалкилирования и изомеризации дают начало моноциклическим ароматическим, циклогексановым, циклопентановым и парафиновым углеводородам.

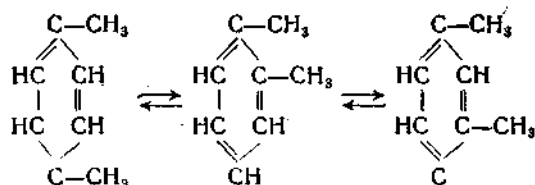
Для всех реакций распада нафенов, также как и для углеводородов с открытой цепью, характерно образование осколков не ниже C_3 .

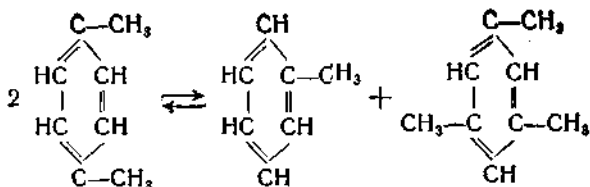
Ароматические углеводороды. Скорость и направление превращений ароматических углеводородов при каталитическом крекинге в большой мере зависит от строения и молекулярного веса крекируемого углеводорода.

Гомологи бензола преимущественно полностью теряют боковые цепи, что приводит к накоплению бензола. Труднее всего крекируется толуол. По мере увеличения длины боковой цепи и ее разветвления глубина деалкилирования резко возрастает.

Полиметилированные гомологи бензола легко изомеризуются с перераспределением метильных групп.

Так, при крекинге параксилола в продуктах реакции обнаружены толуол, триметилбензол, *м*- и *о*-ксилолы.





В данном случае под каталитическим воздействием алюмосиликата происходит как миграция метильных групп по бензольному кольцу, так и их диспропорционирование. Все эти реакции обратимы.

Конденсированные полициклические углеводороды очень легко адсорбируются на катализаторе и крекируются на нем до кокса. Бензол практически в реакции не вступает и поэтому накапливается в крекинг-бензине.

Продукты каталитического крекинга. Газ каталитического крекинга на 85—95% состоит из углеводородов C_2 — C_5 . Содержание пропилена в газе в среднем 10—11%, а бутиленов 11—13%. Весьма значительно содержание в газе изобутана (до 25%), который необходим в качестве сырья в процессе получения алкилбензина (§ 36). Выходы газа при каталитическом крекинге колеблются в пределах 10—25 вес. %. Сравнивая составы газов каталитического крекинга и чисто термических процессов (табл. 31, стр. 181), убеждаемся в их резком отличии, особенно по содержанию водорода, метана, этилена и изобутана.

Бензины каталитического крекинга богаты ароматическими и изопарафиновыми углеводородами. В сумме их содержание может превышать 50%. Содержание непредельных углеводородов в бензине невелико, примерно 5—9%, а наftenов — порядка 20—25%. Бензины каталитического крекинга имеют более высокие октановые числа и лучшую химическую стабильность, чем бензины термического крекинга.

Выходы бензина достигают в среднем 40%. Кроме газа и бензина при каталитическом крекинге получается также легкий и тяжелый газойль.

Легкий газойль (фракция 200—340°С) может служить дизельным топливом, разбавителем топливных мазутов, сырьем для получения сажи.

Остаточный продукт — тяжелый газойль — перерабатывается на установках коксования, термического крекинга или используется как компонент мазутного топлива.

§ 33. Гидрокрекинг

При термическом и каталитическом крекинге помимо газа и бензина, как мы видим, всегда образуются и высокомолекулярные продукты реакции, бедные водородом. Это является следствием неблагоприятного баланса водорода в исходном сырье по сравнению

с бензином и тем более газом. Если относительное содержание водорода в продукте выразить через отношение $\frac{100H}{C}$, то получим следующие данные:

Продукт	$\frac{100 H}{C}$
Нефтяные остатки	12—14
Бензин	17—18
Газ	20

Из этих данных следует, что в сырье не хватает водорода для полного его превращения в бензин.

При термическом крекинге недостаток водорода ограничивает выход бензина и является причиной большого содержания ненасыщенных углеводородов в газе и бензине. Именно ненасыщенные углеводороды, уплотняясь, образуют кокс. При каталитическом крекинге, благодаря развитию процессов диспропорционирования водорода, целевые продукты более предельны, а высокомолекулярные — теряют много водорода и в конце концов также превращаются в смолообразные продукты и кокс. Если учесть, что, кроме того, наибольшее количество водорода содержится в газе, то становится понятным, что выход бензина ограничивается 40—50%.

Итак, очевидно, что для обеспечения безостаточной переработки тяжелого нефтяного сырья в моторное топливо необходимо вводить в процессе добавочное количество водорода извне. Крекинг в присутствии водорода может обеспечить насыщение им осколков распадающихся углеводородов. В присутствии водорода будут тормозиться реакции дегидрирования и конденсации, т. е. образование кокса. При переработке сернистого и высокосернистого сырья крекинг под давлением водорода дает возможность кроме того получать малосернистое топливо, так как все сернистые соединения гидрируются до соответствующих углеводородов и сероводорода. Удаление сернистых соединений из различных нефтепродуктов — большая самостоятельная проблема нефтяной промышленности, которая в последнее время также решается путем внедрения процессов гидроочистки, т. е. очистки в присутствии водорода (см. гл. IX).

Первым процессом, в котором успешно был применен водород под большим давлением для обеспечения термического разложения сырья, был процесс *деструктивной гидрогенизации* каменных и бурых углей, а также угольных и сланцевых смол. Этот детально разработанный процесс получения искусственного жидкого топлива из угольного сырья был развит в Германии, лишенной больших запасов нефти. В других странах он значительного развития не получил. В последнее время крекинг под давлением водорода или *гидрокрекинг* стал применяться при переработке тяжелого нефтяного сырья. Это безусловно прогрессивный метод, обладающий большой гибкостью и универсальностью. Практически любое нефтяное сырье может быть переработано под давлением

водорода в котельное, дизельное или моторное топливо, или в сырье для термического и каталитического крекинга. Гидрокрекинг и гидроочистка сопряжены с большим расходом водорода. Именно отсутствие дешевого водорода и тормозит несколько широкое внедрение этих процессов.

Гидрокрекинг — процесс каталитический. Часто он осуществляется в две ступени. В первой (*жидкофазная гидрогенизация*) достигается некоторое уменьшение молекулярного веса сырья, происходит его насыщение водородом и полностью или частично из сырья удаляются сера, кислород и азот в виде сероводорода, воды и аммиака. На этой ступени пользуются малоактивными, дешевыми, чаще всего железными катализаторами, которые применяются в виде суспензии, распределенной в исходном тяжелом сырье. Реакционная масса вместе с катализатором прокачивается через реактор, куда подается и циркулирующий водород. Иногда такие катализаторы называют плавающими. Процесс осуществляется при температурах 420—500° С и под давлением водорода 30—100 ат и выше. При деструктивной гидрогенизации углей давление водорода приходится повышать до 300—700 ат.

В результате жидкофазной гидрогенизации тяжелого нефтяного сырья получается небольшое количество газа и бензина, но основной продукт — это так называемая широкая фракция с к. к. 300—350° С. Широкая фракция служит сырьем для второй ступени процесса *парофазной гидрогенизации*. Эта стадия процесса по сути дела является каталитическим крекингом в присутствии водорода. Процесс идет при температуре 380—450° С, под давлением водорода до 100 ат. Катализаторы в этой стадии стационарные, обладающие большим сроком службы. При парофазной гидрогенизации продуктов угольного происхождения применялись такие активные катализаторы, как сернистый вольфрам, нанесенный на алюмосиликат, смесь сернистого вольфрама с сернистым никелем. Для нефтяного сырья предложены окисные кобальтмолибденовые, алюмомолибденовые, алюмоникелевые и другие катализаторы на различных носителях, которые применяются и в процессах гидроочистки.

В СССР гидрокрекинг применяется для получения высококачественного керосина из сернистых мазутов. Процесс идет в жидкой фазе под сравнительно высоким давлением водорода — 250 ат. В разных странах разрабатываются различные варианты гидрокрекинга, причем одной из главных задач считается обессеривание сырья ввиду все увеличивающихся количеств сернистых нефтей, поступающих на нефтеперерабатывающие заводы.

В институте нефтехимического синтеза АН СССР разработан процесс гидрокрекинга при низком давлении водорода (30 ат) над алюмомолибденовыми катализаторами. Процесс пригоден для переработки тяжелых остатков сернистых нефтей и осуществляется в кипящем слое пылевидного катализатора при температурах порядка 450—520° С.

Химические превращения компонентов сырья при гидрокрекинге определяются главными факторами процесса: высокой температурой, давлением водорода и селективным воздействием катализаторов на ускорение реакции крекинга и гидрогенизации. В целом процесс гидрокрекинга складывается из ряда последовательных и параллельных реакций:

1. Распада высокомолекулярных соединений, гидрирования ненасыщенных продуктов распада.

2. Деалкидирования циклических углеводородов.

3. Изомеризации алканов и цикланов.

4. Гидрокрекинга алканов и гидрогенолиза цикланов.

5. Гидрирования ароматических колец.

6. Гидрирования сернистых соединений с выделением сероводорода.

7. Гидрирования кислородных соединений с выделением воды.

8. Гидрирования азотистых соединений с выделением аммиака.

При гидрокрекинге вместе с тем подавляются реакции, характерные для деструктивных процессов, протекающих в отсутствие водорода:

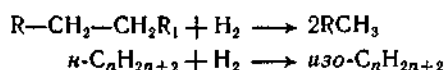
полимеризация и другие вторичные превращения непредельных углеводородов;

конденсация ароматических углеводородов;

дегидрирование алканов и цикланов.

Рассмотрим кратко превращения отдельных компонентов сырья в условиях гидрокрекинга.

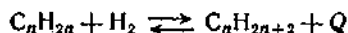
Алканы. Для алканов характерны распад по связям C—C с одновременным насыщением осколков и гидроизомеризация



Скорость гидрокрекинга алканов мало превышает скорость их чисто термического распада. Изомеризация алканов вызывается активным действием катализаторов. Разветвленные осколки легче насыщаются водородом, чем неразветвленные. Это и приводит к накоплению в конечном продукте изоалканов. Глубокий распад алканов нежелателен, так как при этом повышается выход газов, главным образом метана.

Непредельные углеводороды. В продуктах распада алканов и при деалкилировании циклических углеводородов первоначально образуются моноолефины (алкены) различного строения. С термодинамической точки зрения в условиях гидрокрекинга алкены могут гидрироваться, полимеризоваться и циклизироваться. Однако скорость гидрирования больше, поэтому полимеризация, циклизация и другие вторичные превращения олефинов обычно не развиваются.

Реакция гидрирования обратима:



Теплота гидрирования одного моля алкена может быть подсчитана на основании данных по энергиям связи (см. табл. 30, стр. 162). При реакции возникают две связи C—H, одна связь C—C (тепло выделяется) и уничтожаются одна связь H—H и одна связь C=C (тепло поглощается). Произведем суммирование:

$$Q_{\text{гидр}} = 2 \cdot 93,6 + 71,1 - 103,0 - 123,0 = 32,3 \text{ ккал/моль}$$

Итак, реакция гидрирования экзотермична. Поэтому ее можно проводить при низких температурах, когда $\Delta Z \leq 0$ и $K_p > 1$. Однако скорость реакции при этом очень мала и необходимо применение катализаторов. Классическими катализаторами гидрирования являются: Pt, Pd, Ni, CO, Fe в виде восстановленных металлов. Все эти катализаторы легко отравляются сернистыми соединениями и поэтому применяются только для селективного, неdestructивного гидрирования олефинового сырья, не содержащего серы.

В условиях гидроочистки и гидрокрекинга применяют сероустойчивые катализаторы: сульфиды молибдена, никеля, вольфрама, окисные алюмомолибденовые и др.

При температурах выше 400°C термодинамическая вероятность реакции насыщения олефинов водородом сильно падает. Однако это компенсируется повышенным давлением водорода. Бимолекулярная реакция гидрирования сопровождается уменьшением объема. Поэтому повышение давления водорода благоприятно и с термодинамической и с кинетической точек зрения.

Для высокомолекулярных углеводородов при высоких температурах наряду с гидрированием возможен и дальнейший распад по связям C—C; вновь образующиеся непредельные осколки также будут насыщаться водородом. Такой тип реакции следует назвать деструктивным гидрированием.

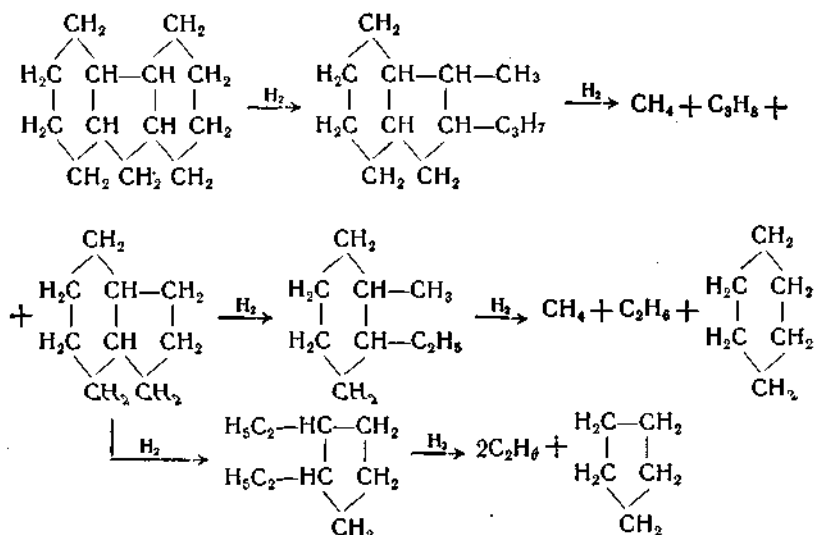
Скорость насыщения водородом зависит также от строения и молекулярного веса олефинов.

Как видно, полнота гидрирования зависит от большого числа факторов: свойств катализатора, температуры, давления, состава реакционной смеси и времени реакции.

При жидкофазной гидрогенизации над железными катализаторами гидрирование проходит неполностью, и продукты (бензин и широкая фракция) могут содержать значительные количества непредельных соединений. В парофазной стадии гидрирование идет до конца. Преобладание реакции гидрирования олефинов над реакциями уплотнения позволяет проводить гидрокрекинг без заметного закоксовывания аппаратуры и катализатора и без образования тяжелых остаточных продуктов. В этом и заключается главное преимущество гидрокрекинга.

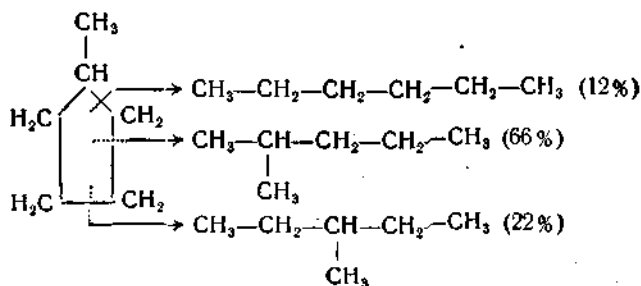
Нафтенy. Для нафтеновых углеводородов при гидрокрекинге характерны процессы распада (дециклизация), деалкилирования изомеризации циклов и гидрогенолиз моноциклических углеводородов.

Распад би- и полициклических нафтенов представляется как последовательные дециклизация и деалкилирование с одновременным насыщением водородом непредельных осколков. В результате накапливаются циклопентановые, циклогексановые и предельные углеводороды. Так, например, для пергидроаценафтена можно представить следующую схему гидрокрекинга:



Реакция изомеризации циклов в присутствии катализаторов гидрокрекинга протекает аналогично тому, как это представлено в главе о каталитическом крекинге.

Гидрогенолиз углеводородов ряда циклопентана был открыт еще в 1933 г. акад. Казанским. Это — реакция дециклизации с образованием парафиновых углеводородов. Разрыв циклопентанового кольца происходит преимущественно по β -связи по отношению к углероду кольца, имеющего боковую цепь. Например, для метилциклопентана при 300°C над платиновым катализатором в присутствии водорода реакция протекала так:



Ароматические углеводороды. Для углеводородов, содержащих ароматические кольца, характерны реакции деалкилирования и гидрирования бензольного кольца. Образующиеся при этом нафтеновые углеводороды вступают в реакции, описанные выше. Для гибридных молекул типа тетралина возможно, наоборот, накопление бензола за счет раскрытия нафтенового кольца и дальнейшего гидродеалкилирования. Конденсация полициклических систем под давлением водорода полностью тормозится. Реакция гидрирования бензольного кольца при температурах выше 300°С характеризуется положительной ΔZ . Поэтому для сдвига равновесия в сторону образования насыщенных колец необходимо повышенное давление водорода. Именно эти условия и характерны для гидрокрекинга.

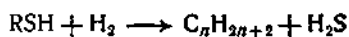
Гидрирование полициклических ароматических углеводородов протекает ступенчато.

Сначала гидрируются крайние кольца, затем центральные. Образующиеся смешанные нафтеново-ароматические системы могут дециклизоваться с разрывом циклогексановых колец или изомеризоваться с превращением циклогексанового кольца в цикlopентановое. Таким образом, гидрокрекинг ароматических углеводородов весьма сложен. В конечном итоге при достаточной глубине процесса накапливаются нафтеновые и парафиновые углеводороды. Гидрирование бензола и его гомологов, конечно, нежелательно, если цель процесса — получение автомобильного топлива, так как октановые числа бензина при этом снижаются.

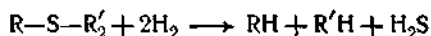
Вещества, содержащие серу, кислород и азот. Превращения сернистых, кислородных и азотистых соединений нефти в условиях гидрокрекинга протекают в направлении выделения гетероатомов в виде сероводорода, воды и аммиака. Этим достигается освобождение конечных продуктов от вредных примесей, главным образом сернистых соединений. Углеводородная же часть молекул этих гетероатомных веществ претерпевает разнообразные, описанные выше, превращения, участвуя таким образом в накоплении целевых продуктов. Следовательно, гидрокрекинг гудронов, остатков и других продуктов, богатых смолистыми веществами, может привести к добавочному получению ценных топливных продуктов с хорошими выходами, считая на сырье.

Характер протекающих реакций гидрирования сернистых, кислородных и азотистых соединений можно иллюстрировать следующими примерами:

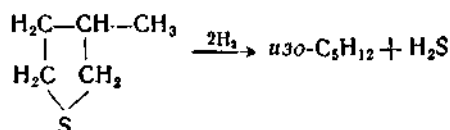
гидрирование меркаптанов



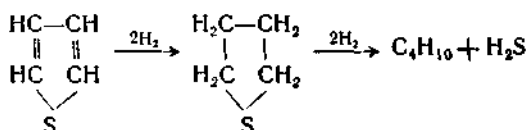
гидрирование сульфидов и дисульфидов



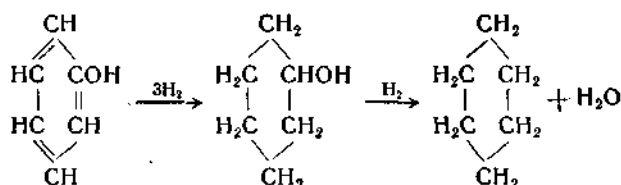
гидрирование тиофанов



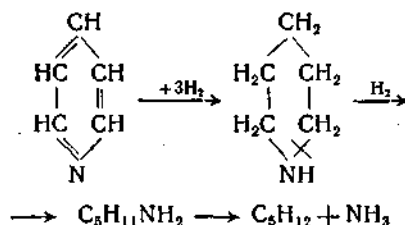
гидрирование тиофенов



гидрирование фенолов



гидрирование пиридиновых оснований

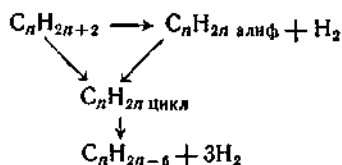


Все продукты гидрокрекинга, вне зависимости от исходного сырья, имеют, как правило, предельный характер и незначительное количество или полное отсутствие гетероатомных примесей.

§ 34. Каталитический риформинг

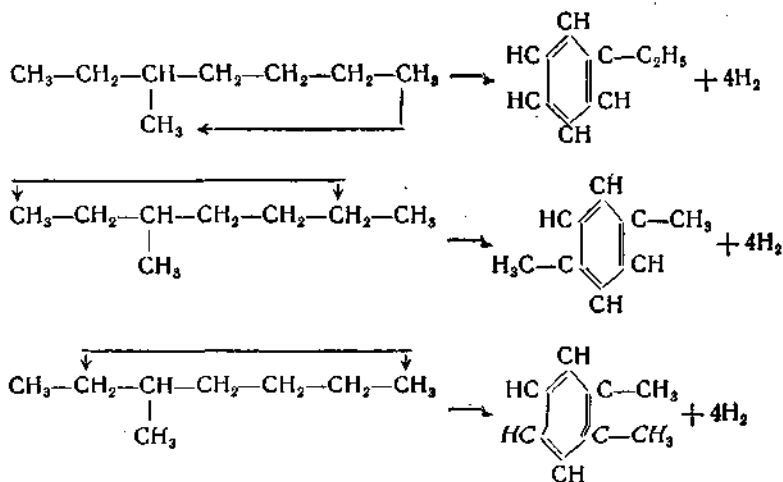
Исследования каталитических реакций нафтеновых и парафиновых углеводородов привели советских ученых к замечательным открытиям. Акад. Зелинским и его школой была подробно изучена реакция дегидрирования циклогексановых углеводородов в ароматические. Эта реакция стала классической и широко применяется при анализе бензиновых фракций.

В 1936—1937 гг. Молдавский и Камушер над окисным хромовым катализатором и при 450—470°С превратили парафиновые углеводороды в ароматические; того же результата достигли Казанский и Платэ при 310°С над платинированным углем, а Каржев, Северьянова и Сиова — при 500—550°С над меднохромовым катализатором. Эта реакция получила название дегидроциклизации алканов. Сущность ее заключается в том, что парафиновая цепь с числом углеродных атомов не менее шести замыкается в циклогексановое кольцо, а получившийся нафтен дегидрируется до соответствующего ароматического углеводорода. Над окисными катализаторами первой стадией превращения может быть дегидрирование алкана в алкен, который затем и циклизуется:



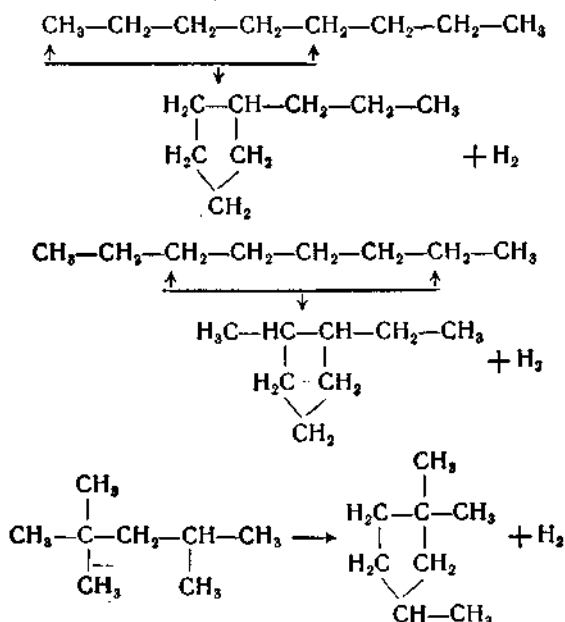
Суммарно $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-6} + 4\text{H}_2$.

Таким путем из гексана получается бензол, из гептана толуол. Для углеводородов C_8 и выше возможны различные пути циклизации, и действительно получается смесь изомерных ароматических углеводородов. Так, при дегидроциклизации 3-метилгептана образуются этилбензол *о*- и *п*-ксилолы:



В 1954 г. Казанским, Либерманом и другими исследователями была открыта реакция дегидроциклизации алканов в пятичленные нафтенy (C₅-дегидроциклизация). Эта реакция шла при 310°С над платинированным углем. Оказалось, что замыкаться в цикло-

пентановое кольцо могут углеводороды с различным числом углеродных атомов в главной цепи:



Термодинамическая вероятность дегидроциклизации с образованием шестичленных колец значительно выше, чем C_5 -дегидроциклизация. Однако энергия активации этой последней реакции, наоборот, ниже, чем для C_6 -дегидроциклизации, поэтому в конечном итоге обе реакции конкурентноспособны и протекают параллельно.

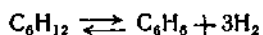
Другие исследования показали, что в реакции ароматизации могут вовлекаться и олефиновые и циклопентановые углеводороды. Склонность олефинов к замыканию в шестичленное кольцо отмечалась нами уже при изучении чисто термических процессов. В присутствии окисных катализаторов реакция сильно ускоряется. Изомеризация циклопентановых углеводородов в циклогексановые происходит над алюмосиликатными и платиновыми катализаторами. Получающиеся в обоих случаях шестичленные нафтенy затем дегидрируются. Таким образом, в условиях каталитической ароматизации *все* группы углеводородов легкого нефтяного сырья способны превращаться в ароматические углеводороды.

Если расположить углеводороды разных классов в порядке их убывающей склонности к ароматизации при высокой температуре над окисными и металлическими катализаторами, то получится следующий ряд:

Циклогексеновые	Олефиновые
Циклогексановые	Парафиновые
Циклопентановые	

Возможность превращения нафтеных и парафиновых углеводородов в ароматические имеет исключительно большое практическое значение, так как позволяет превращать низкооктановые бензины и лигроины прямой гонки в топлива с высокими антидетонационными свойствами. Кроме того, из узких бензиновых фракций этим путем можно вырабатывать индивидуальные ароматические углеводороды в качестве сырья для химической переработки.

При разработке промышленных процессов каталитической ароматизации, или, как они в дальнейшем стали называться *каталитического риформинга* встретились большие трудности. Главная из них заключалась в быстром закоксуывании катализаторов вследствие развития побочных реакций уплотнения и конденсации. Для торможения этих нежелательных реакций и удлинения срока службы катализаторов ароматизацию стали проводить в атмосфере водорода. Из уравнения реакции дегидрирования и дегидроциклизации видно, что по принципу Ле-Шателье и по закону



действующих масс увеличение давления водорода должно смещать равновесие этих реакций справа налево.

Вместе с тем опыты показывали, что чем выше давление водорода, тем меньше отложения кокса. Этими двумя противоречивыми обстоятельствами и диктуется выбор парциального давления водорода в том или ином варианте промышленного процесса.

Одним из первых процессов каталитического риформинга был так называемый *гидроформинг*. Этот процесс осуществлялся при температуре порядка 480—550°С под давлением водорода 15—25 ат в присутствии алюмомолибденового катализатора (MoO_3/Al_2O_3). В настоящее время почти все установки каталитического риформинга работают на платиновом катализаторе, а сам процесс получил название *платформинга*, или риформинга на алюмоплатиновом катализаторе. Платиновый катализатор представляет собой окись алюминия, на которую нанесено 0,5—0,6% платины. Катализатор содержит также некоторое количество фтора. Характер этого катализатора бифункциональный, т. е. он обладает одновременно двумя функциями. Окись алюминия имеет кислотный характер, особенно если она предварительно обработана кислотой. Благодаря этому на алюмоплатиновом катализаторе развиты реакции изомеризации, протекающие по карбоний-ионному механизму. Сама платина так же, как и другие металлы VIII группы, является типичным дегидрирующим катализатором. Поэтому над алюмоплатиновым катализатором развиваются реакции дегидрирования шестичленных нафтеных и дегидроциклизаций алканов. Процесс идет при температуре 480—520°С под давлением 20—37 ат,

Содержание водорода в циркулирующем газе от 75 до 90%. Реакция коксообразования при этом сильно тормозится, и катализатор может работать без регенерации до 3—6 месяцев. Регенерация проводится продувкой воздуха в смеси с инертным газом при температуре 300—450°С и под давлением 10—20 ат. После нескольких регенераций катализатор надо заменять. Таким образом, срок службы его достигает 1,5—2 лет. Платиновый катализатор чувствителен к сернистым соединениям, которые являются для него ядами. Поэтому при более или менее значительном содержании в сырье сернистых соединений необходима предварительная гидроочистка сырья. Необходимый для гидроочистки водород получается в самом процессе каталитического риформинга. Это значительно удешевляет очистку. Если содержание серы в сырье невысокое (до 0,07%), то обходятся без блока гидроочистки, но накапливающийся в циркулирующем газе сероводород отмывают этаноламиновым раствором.

Цель каталитического риформинга — повышение октанового числа автомобильных бензинов и получение индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов из нефтяного сырья. В соответствии с этим сырьем являются либо широкие бензино-лигроиновые фракции (85—180°С), либо узкие бензиновые фракции: 60—85°С для получения бензола, 85—110°С для получения толуола и 105—140°С или 120—140°С для ксилолов.

Каталитический риформинг является сейчас одним из важнейших процессов нефтепереработки. Химизм риформинга над платиновым катализатором очень сложен, так как в этом процессе совместное влияние оказывают высокая температура, давление водорода, воздействие бифункционального катализатора.

Рассмотрим основные реакции, протекающие в условиях каталитического риформинга.

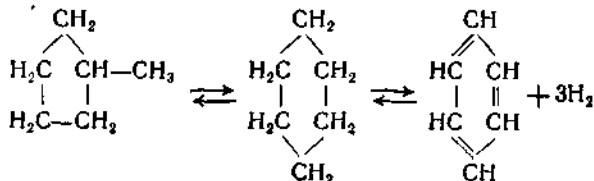
1. Дегидрирование шестичленных нафтенов.

Эта реакция термодинамически наиболее вероятна при температуре процесса.

Так, для дегидрирования циклогексана изменение свободной энергии становится отрицательным при температуре выше 328°С, что следует из уравнения, выведенного для этой реакции:

$$\Delta Z = 53\,700 - 96,6T$$

2. Изомеризация пятичленных нафтенов в шестичленные с дальнейшим их дегидрированием до ароматических углеводородов. В целом этот вид ароматизации получил название *дегидроизомеризации*. Например:



Для реакции изомеризации метилциклопентана:

$$\Delta Z = -3600 + 10T$$

Из уравнения следует, что при 500°С ΔZ положительна, и реакция термодинамически маловероятна. Действительно, расчеты показывают, что равновесная концентрация метилциклопентана при 500°С равна 95%, а циклогексана — только 5%. Однако поскольку циклогексан с большой скоростью сразу превращается в бензол, то равновесие реакции изомеризации даже при неблагоприятной температуре все время смещается вправо.

3. Дегидроциклизация алканов:



Этот вид превращения углеводородов характеризуется положительными значениями ΔZ примерно до 750—800°С. Например, для реакции



$$\Delta Z = 60\,700 - 109,07T$$

Очевидно, что при чисто термическом процессе значительно скорее произойдет распад парафиновых углеводородов, и дегидроциклизация невозможна. Однако в условиях каталитического риформинга реакция становится возможной, так как процесс идет при температуре наиболее благоприятной для дегидрирования шестичленных нафтеннов, образующихся при дегидроциклизации алканов, хотя бы и с малыми равновесными концентрациями.

Сдвиг равновесия в сторону образования ароматических углеводородов происходит по той же причине, как и при ароматизации пятичленных нафтеннов.

4. Циклодегидрирование олефинов



Циклизация непредельных углеводородов идет со значительно большими скоростями, чем предельных углеводородов. Однако протекающие параллельно реакции распада и конденсации приводят к быстрому отравлению катализатора; поэтому в качестве сырья применяют фракции прямой гонки, не содержащие непредельных углеводородов. Непредельные бензины вторичного происхождения можно подвергать ароматизации только после предварительного гидрирования.

5. Наряду с перечисленными реакциями, приводящими к накоплению ароматических углеводородов, под влиянием алюмоплатинового катализатора и в атмосфере водорода большое развитие получают реакции гидрокрекинга и изомеризации парафиновых углеводородов, а также гидрирование сернистых соединений. Химизм гидрокрекинга и гидрообессеривания рассмотрен в предыдущем параграфе. Обе реакции полезны, так как приводят к облегчению фракционного состава и разрушению агрессивных сернистых

соединений. В условиях риформинга на алюмоплатиновом катализаторе изомеризация алканов нормального строения в разветвленные происходит в основном только для низкомолекулярных углеводородов $C_4—C_5$.

Образующиеся ароматические углеводороды частично могут деалкилироваться и изомеризоваться с перераспределением боковых цепей, как и при каталитическом крекинге.

Побочными нежелательными реакциями при каталитическом риформинге являются: уплотнение и конденсация непредельных и ароматических углеводородов, а также глубокий гидрокрекинг алканов и цикланов с образованием газообразных углеводородов. Что касается кинетики основных реакций, то с наибольшей скоростью протекает дегидрирование нафтенев. Значительно медленнее идет дегидроциклизация алканов и еще медленнее их изомеризация.

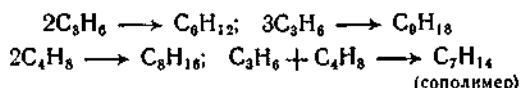
В результате каталитического риформинга низкооктановых бензинов на алюмоплатиновом катализаторе получают 85—90% бензина с октановым числом без ТЭС, равным 80. Бензин содержит примерно 50% ароматических углеводородов, остальное — алканы различной степени разветвления. Содержание непредельных углеводородов не превышает 1—2% и бензин химически стабилен. При каталитическом риформинге узких фракций различными физическими методами выделяют затем индивидуальные ароматические углеводороды.

ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ МОТОРНОГО ТОПЛИВА

§ 35. Полимеризация пропилена и бутиленов с целью получения моторного топлива

В предыдущих главах были показаны способы получения добавочных количеств бензина из нефтяных продуктов более высокомолекулярных, чем бензин. Но возможен и иной путь увеличения ресурсов моторного топлива. Это синтез жидких углеводородов $C_5 - C_{10}$ из углеводородных газов методами полимеризации и алкилирования. В этом параграфе рассматривается реакция полимеризации.

В газах термического крекинга, коксования, пиролиза и каталитического крекинга содержится значительное количество непредельных углеводородов $C_3 - C_4$. Кроме того, пропилен и бутилены могут быть получены путем дегидрирования фракции C_3 и C_4 путных нефтяных газов, запасы которых очень велики. Пропилен и бутилены являются исходным сырьем, которое может быть превращено в жидкие углеводороды. Очевидно, что в данном случае цель полимеризации — получение продуктов неглубокой полимеризации, т. е. димеров, тримеров и сополимеров пропилена и бутиленов:



В реакцию неглубокой полимеризации в смеси с другими газами может быть вовлечен также и этилен. Однако целесообразнее использовать его для других синтезов (см. гл. XI). Иногда для получения так называемого *полимерного бензина* вместе с газами $C_3 - C_4$ применяют и пентанпентеновую фракцию.

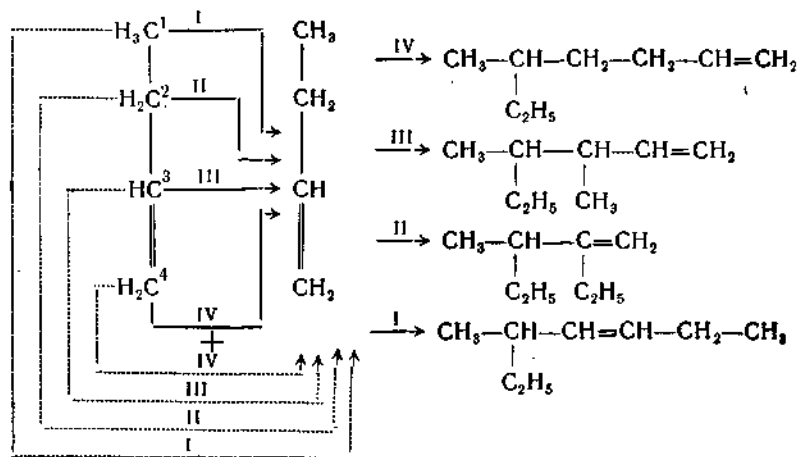
Реакция полимеризации идет с выделением тепла и сопровождается уменьшением объема. С термодинамической точки зрения

ей благоприятствуют низкие температуры и высокие давления. Однако скорость реакции при низких температурах очень мала. Необходимо повышение температуры $>500^{\circ}\text{C}$ либо применение катализаторов. ΔZ_{500} для реакции неглубокой полимеризации углеводородов $\text{C}_2\text{—C}_4$ положительна. Поэтому некаталитический процесс, называемый *термической полимеризацией*, необходимо проводить под давлением порядка 70—200 ат. Отметим, что подсчеты ΔZ и K_p показывают наибольшую склонность к полимеризации у этилена. Пропилен и нормальные бутилены занимают промежуточное положение. Труднее всего вступает в эту реакцию изобутилен.

Термическая полимеризация олефинов представляет собой типичную бимолекулярную реакцию. Из двух молекул мономера образуется димер. Димер, реагируя с исходной молекулой мономера, дает тример и т. д. Но число таких стадий невелико. Механизм полимеризации заключается в диссоциации одной из реагирующих молекул на водород и радикал, которые присоединяются по месту двойной связи менее активированной молекулы. Присоединение водорода происходит, согласно правилу Марковникова, к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи.

При одинаковой степени гидрогенизации водород присоединяется к тому атому углерода при двойной связи, который связан с более простым радикалом (правило Зайцева). Такой механизм неизбежно приводит к образованию разветвленных димеров и тримеров, обладающих сравнительно высокими октановыми числами. Рассмотрим для примера димеризацию бутена-1.

Перенумеруем атомы углерода в одной из молекул бутена. Водород с разной долей вероятности может мигрировать (перемещаться) от различных углеродных атомов диссоциированной молекулы и присоединяться ко второй молекуле по правилу Марковникова. Поэтому получается смесь изомерных димеров



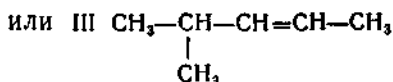
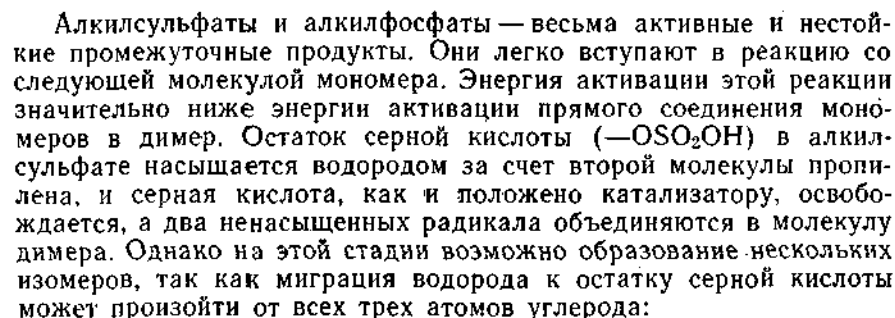
$$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOSO}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OSO}_2\text{OH}$$

изопропилсульфат

ИЛИ

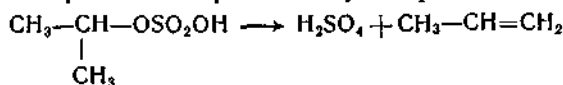
$$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOPO}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OPO}(\text{OH})_2$$

изопропилфосфат



222

III, II. Серная кислота может выделяться из сложного эфира без захвата водорода от второй молекулы пропилена

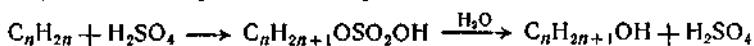


т. е. в результате реакции, обратной образованию кислого эфира. В этом случае полимеризация развития не получает, обратной реакции способствует повышение температуры. Так как реакция сульфирования идет с выделением тепла, то для сдвижения равновесия в сторону образования кислых эфиров тепло реакции необходимо отводить.

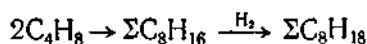
Аналогично образуются димеры и при взаимодействии изопропилфосфата с пропиленом.

В отличие от термической полимеризации в присутствии кислотных катализаторов легче всего вовлекается в реакцию изобутилен, затем идут нормальные бутилены и пропилен; труднее всего полимеризуется этилен. Этот факт объясняется кинетикой двухстадийного протекания реакции. Наиболее медленной стадией, определяющей суммарную скорость всего процесса, является образование сложных эфиров. Вместе с тем, давно уже известно, что серная кислота значительно скорее реагирует с непредельными углеводородами, содержащими третичный углеродный атом; труднее всего сульфировается этилен. Скорость поглощения этилена примерно в пять раз меньше скорости поглощения изобутена серной кислотой одной и той же концентрации, или, иначе, для поглощения этилена нужна наибольшая концентрация серной кислоты.

При сернокислотной полимеризации большое значение имеет крепость кислоты. Разбавленные кислоты (50% и ниже) способствуют реакции гидратации олефинов до спиртов:



Сернокислотная полимеризация применялась до недавнего времени для селективной полимеризации бутан-бутиленовой фракции крекинг-газов в динизобутилены, которые путем гидрирования переводились в смесь изооктанов. Получавшийся «технический изооктан» имел октановое число, близкое к 100:



В настоящее время этот двухстадийный процесс заменен одностадийным — алкилированием изобутана бутиленами (§ 36).

Процесс полимеризации осуществляется теперь над фосфорнокислотным катализатором при температурах порядка 150—205°C и под давлением 20—60 ат в зависимости от состава газообразного сырья. Катализатор готовится смешением фосфорной кислоты с размолотым кизельгуром. Затем катализатор таблетруется и прокаливается. Содержание ортофосфорной кислоты в расчете на $\text{P}_2\text{O}_5 \sim 60\%$. При нагревании ортофосфорная кислота (H_3PO_4)

дегидратируется и переходит в пирофосфорную ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Дальнейший перегрев катализатора (до 300°C) может привести к образованию метафосфорной кислоты (HPO_3), которая не обладает каталитическими свойствами. Во избежание деактивации катализатора процесс полимеризации ведут в присутствии водяного пара.

Фосфорная кислота химически реагирует с окисью кремния носителя, в результате образуются силикофосфорные кислоты. Эмпирический состав катализатора таким образом можно выразить в виде $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Срок службы катализатора 3—4 месяца.

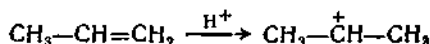
Фосфорнокислотная полимеризация применяется для получения полимерного бензина из бутанбутиленовой фракции или из суммарной фракции C_3 — C_4 , а также для полимеризации пропилена в тетра- и пентамеры (C_{12} — C_{15}), которые используются в качестве сырья для получения синтетических моющих средств.

Для объяснения механизма полимеризации над кислотными катализаторами широко используются также ионные представления. По теории карбоний-ионов в случае фосфорнокислотной полимеризации фосфорная кислота диссоциирует на ионы



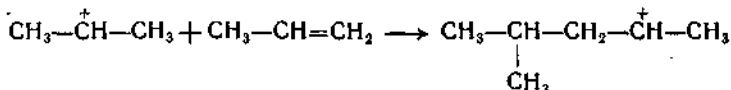
и является, следовательно, источником (донором) протонов.

Непредельный мономер, например пропилен, легко присоединяет этот протон и превращается в ион карбония:

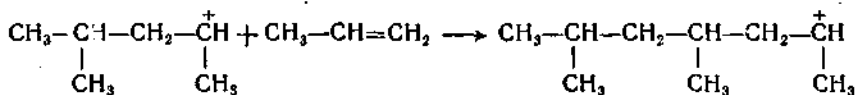


Иначе говоря, ион водорода от кислоты присоединяется к π -электронам, т. е. к избыточной электронной паре двойной связи. В результате образуется третичный ион карбония.

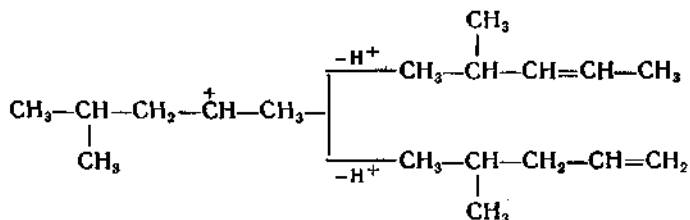
Образовавшийся на поверхности катализатора ион карбония легко реагирует со следующей молекулой пропилена:



Далее либо присоединяется еще одна, максимум две молекулы пропилена:



либо эти более сложные карбоний-ионы отдают протон обратно катализатору (аниону фосфорной кислоты) и превращаются в



Как видно, приведенный механизм вполне идентичен сложноэфирному механизму. Наряду с реакциями уплотнения в присутствии кислотных катализаторов имеют место также реакции изомеризации: мигрирование двойной связи и перегруппировка метильных групп в получающихся полимерах (см. § 32). Кроме того, при температурах выше 150°C отмечалось получение полимеров с числом углеродных атомов, не кратным числу углеродных атомов в молекуле мономера.

Это объясняется тем, что часть продуктов реакции может деполимеризоваться, а получающиеся осколки вступают в реакцию сополимеризации с исходным мономером. Все эти побочные реакции значительно увеличивают число индивидуальных компонентов в продуктах полимеризации даже такого несложного исходного сырья, как пропан — пропиленовая или бутан — бутиленовая фракция крекинг газа.

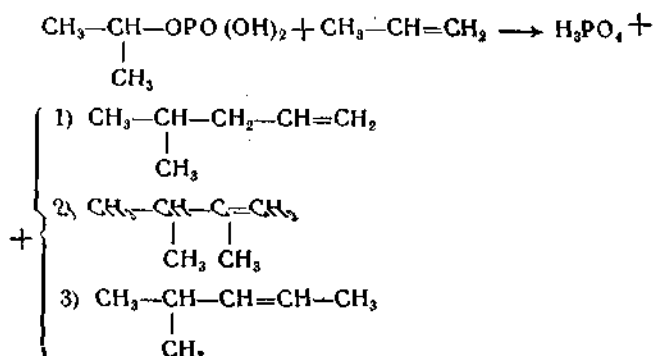
Часто для получения полимерного бензина в качестве исходного сырья используют фракцию $\text{C}_3 - \text{C}_4$. В этой фракции может содержаться 20—40% смеси олефинов: пропилена, бутена-1, бутена-2 и изобутилена. Остальное — предельные углеводороды. Нетрудно убедиться, что состав получаемого полимерного бензина даже без учета побочных реакций достаточно сложен. Представим схематично химизм фосфорнокислотной полимеризации и сополимеризации этого сырья только до димеров.

Образование алкилфосфатов

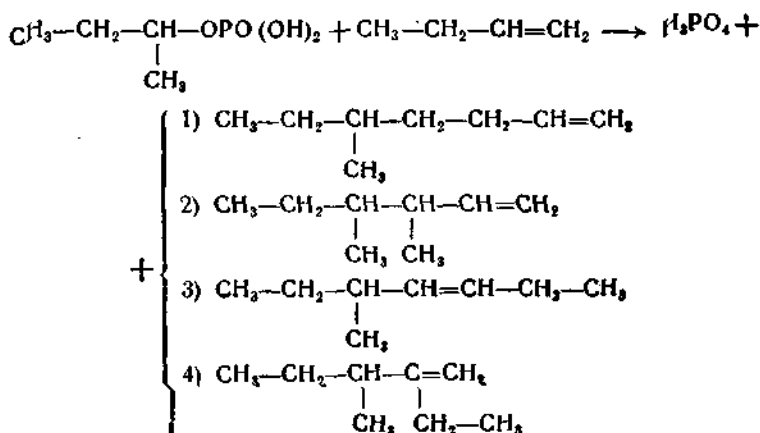
1. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{НОРО}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{ОРО}(\text{OH})_2$
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{НОРО}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{ОРО}(\text{OH})_2$
3. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{НОРО}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{ОРО}(\text{OH})_2$
4. $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2 + \text{НОРО}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{ОРО}(\text{OH})_2$

Реакции димеризации:

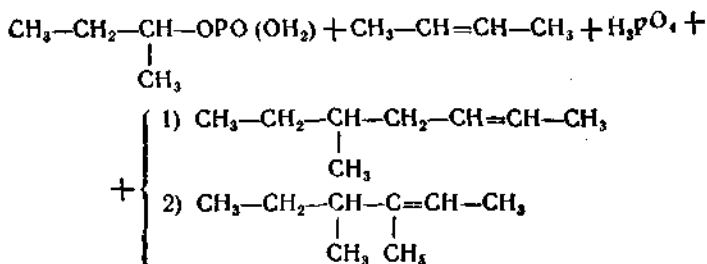
пропилена

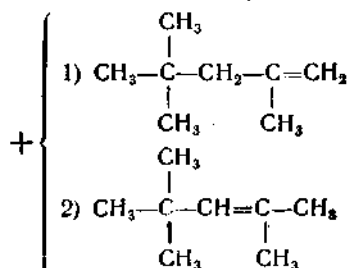
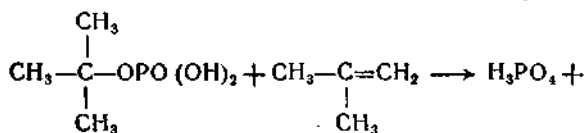


бутена-1



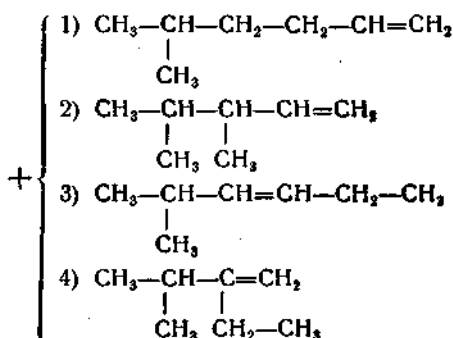
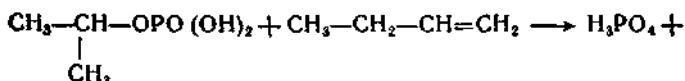
бутена-2



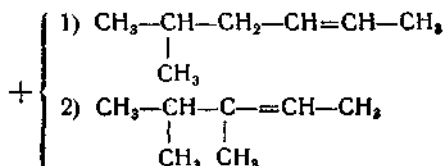
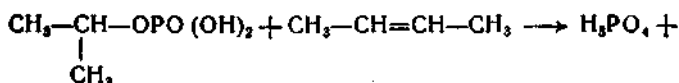


Реакции сополимеризации:

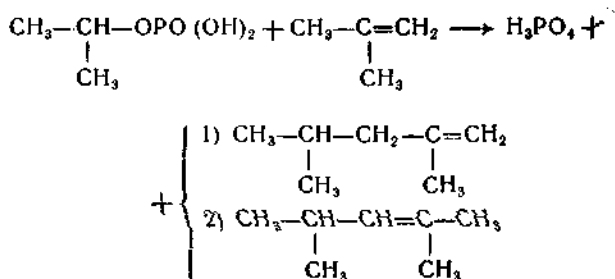
пропилена с бутеном-1



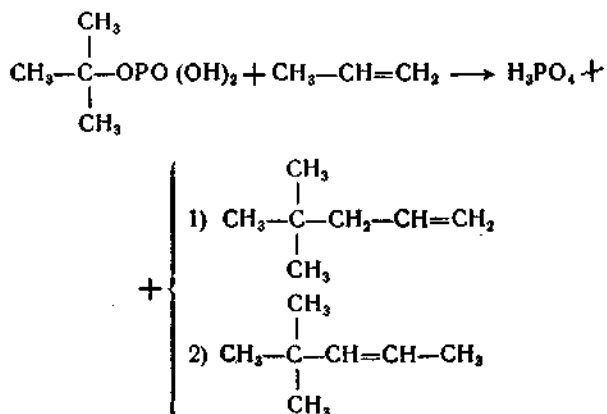
пропилена с бутеном-2



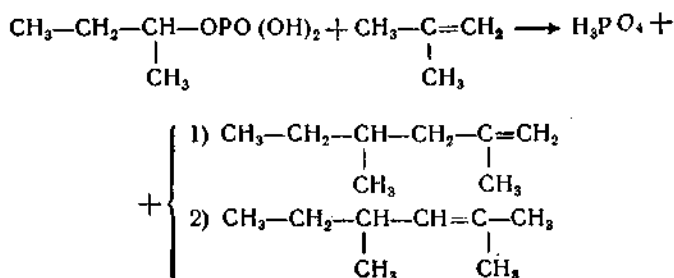
пропилена с изобутиленом

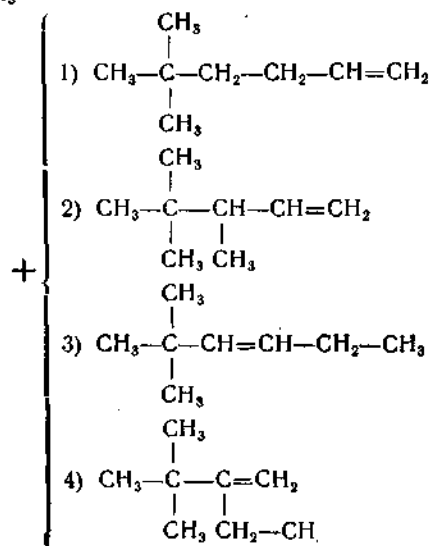
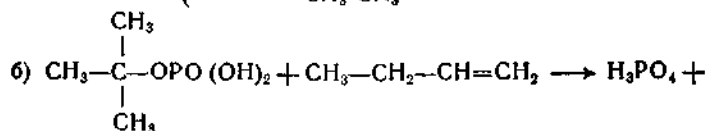
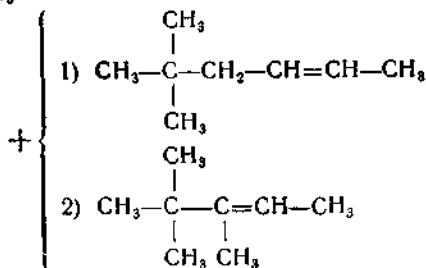
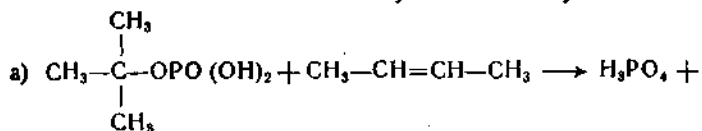


изобутилена с пропиленом



бутенов с изобутиленом





Указанные возможные реакции приводят, как видно, к образованию около 30 гексенов, гептенов, октенов. Если же учесть, что образуются еще тримеры, а также продукты побочных превращений, то станет очевидным, что полимерный бензин — очень сложная смесь, в основном непредельных углеводородов.

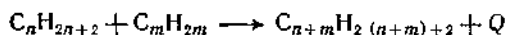
Октановые числа полимерных бензинов по моторному методу 80—85. Приемистость к ТЭС низкая. Химическая стабильность недостаточная, поэтому требуется добавка антиокислителей.

Глубокая полимеризация этилена, пропилена, изобутилена и диеновых углеводородов с целью получения высокомолекулярных полимеров и синтетических каучуков излагается в учебнике по технологии нефтехимического синтеза *.

§ 36. Алкилирование изобутана олефинами

Реакции присоединения олефинов к парафиновым углеводородам получили название *алкилирования парафиновых углеводородов*.

Значение этой реакции в современной промышленности производства моторных топлив очень велико. Вовлекая в производство газообразные углеводороды в одну стадию при мягких условиях каталитического процесса, удается получать высокооктановый химически стабильный изопарафиновый компонент авиационных и автомобильных бензинов:



Алкилированию могут подвергаться углеводороды как низкого, так и высокого молекулярного веса. Но для получения компонентов бензина практическое значение имеет только реакция углеводородов $C_2—C_5$. Из парафиновых углеводородов метан и этан в реакцию не вступают. Легче всего алкилируется изобутан, обладающий подвижным водородом при третичном углеродном атоме. Кроме того, его разветвленная структура предопределяет наиболее выгодное с антидетонационной точки зрения строение продуктов синтеза. Исходя из этих соображений, во всех промышленных процессах алкилирования исходным парафиновым сырьем является изобутан. Вспомним, что содержание изобутана в бутан — бутиленовой фракции газа каталитического крекинга достигает 40—50%. В случае недостатка изобутана он может быть получен из нормального бутана путем изомеризации. Изомеризация нормального бутана — хорошо разработанный каталитический процесс, который можно проводить в жидкой фазе при 80—90°С в присутствии в качестве катализатора раствора $AlCl_3$ в $SbCl_3$ под давлением 21 ат. Выход изобутана 95%. Новым процессом является изомеризация нормального бутана над платиновым катализатором при температурах > 300°С и под давлением водорода; выход изобутана до 50%. В СССР разработан процесс на катализаторе сернистый вольфрам при температуре 400°С и под давлением водорода 50 ат; выход изобутана до 96% (Маслянский и др.).

Из олефиновых углеводородов для алкилирования изобутана следует применять низкомолекулярные углеводороды $C_2—C_5$.

Реакции алкилирования, так же как и полимеризации, идут с выделением тепла и уменьшением объема. Следовательно, ал-

* П. С. Белов, Основы технологии нефтехимического синтеза, Изд. «Химия», 1965.

килированию благоприятствуют низкие температуры и высокие давления.

Введенским рассчитаны составы равновесных смесей при различных температурах для следующих реакций:

1. $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{изо-C}_6\text{H}_{14}$ (2, 3-диметилбутан)
2. $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{изо-C}_7\text{H}_{16}$ (2,3-диметилпентан)
3. $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{изо-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{изо-C}_8\text{H}_{18}$ (2,2,4-триметилпентан)
4. $\text{изо-C}_4\text{H}_{10} + \text{изо-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{изо-C}_9\text{H}_{20}$ (2,2,5-триметилгексан)

На рис. 12 результаты этих подсчетов приводятся в виде кривых зависимости молярных процентов конечного продукта реакции в равновесной смеси от температуры.

Из представленных кривых видно, что наиболее благоприятны для этих реакций температуры, близкие к 0°C , и чем выше молекулярный вес олефина, тем ниже должна быть температура. В отсутствие катализаторов реакция алкилирования при низких температурах, однако, практически не идет. Для ускорения реакции необходимо повышение температуры до $350\text{--}500^\circ\text{C}$, а для обеспечения сдвига равновесия вправо применение давления до 350 ат. Даже при таких тяжелых условиях синтеза выходы конечных продуктов невелики. Одним из первых процессов этого типа был процесс алкилирования изобутана этиленом при 510°C и 350 ат:

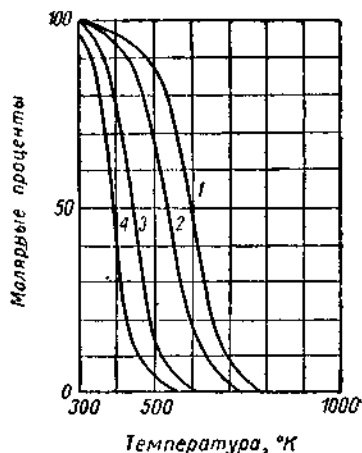
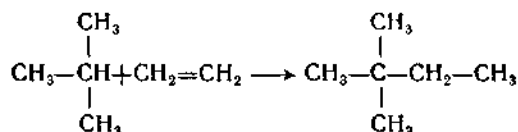


Рис. 12. Содержание изопарафинов (в мол. %) в равновесных смесях, получающихся при алкилировании изобутана этиленом (1), пропиленом (2), изобутиленом (3) и 2-метилбутеном-2 при разных температурах.

Выход неогексана (2,2-диметилбутана) был 25—30%.

Широкое промышленное распространение получило каталитическое алкилирование. Лучшими для этой реакции оказались кислотные комплексобразующие катализаторы: хлористый алюминий, серная кислота, жидкий фтористый водород. Топчиев и Паушкин предложили комплексные соединения фтористого бора типа $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$, которые оказались более удобными для технологического оформления процесса. В настоящее время в СССР применяется серная кислота, в США — серная кислота и жидкий фтористый водород. Хлористый алюминий, промотированный хлористым водородом, очень активный катализатор, обладающий способностью одновременно катализировать изомеризацию

Н-бутана в изобутан. Но этот катализатор имеет ряд недостатков, в частности он вызывает коррозию аппаратуры.

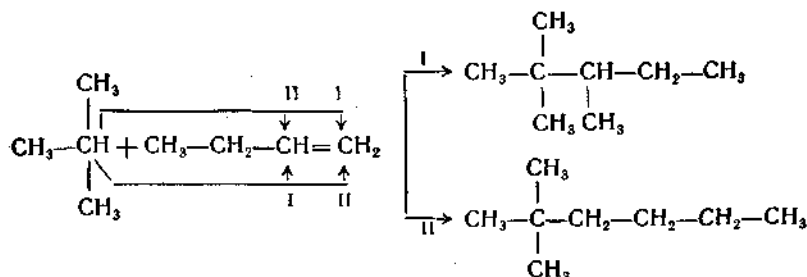
Механизм каталитического алкилирования очень сложен. Так, в результате взаимодействия одного изопарафинового и одного олефинового углеводородов в продукте реакции обнаруживается не один изопарафиновый углеводород более высокого молекулярного веса, а иногда до двух десятков углеводородов. Анализ алкилата, полученного при сернокислотном алкилировании изобутана смесью нормальных бутенов, показал, например, наличие углеводородов C_6-C_9 самого разнообразного строения (табл. 34). Исходя из обычного механизма реакции при некаталитическом алкилировании, когда водород при третичном атоме углерода изобутана

Таблица 34

Состав алкилата, полученного при алкилировании изобутана бутиленами (Данные России с соавторами)

Углеводород	В алкилате, объемн. %	Углеводород	В алкилате, объемн. %
2, 3-Диметилбутан . . .	4,7	3, 5-Диметилгексан	6,6
2-Метилпентан . . .	1,1	2, 4-Диметилгексан	6,6
3-Метилпентан . . .	0,4	2, 2, 3-Триметилпентан	1,2
2, 2-Диметилпентан . . .	0,2	2, 3, 4-Триметилпентан	13,0
2, 4-Диметилпентан . . .	3,4	2, 3, 3-Триметилпентан	12,3
2, 2, 3-Триметилбутан . . .	0,2	2, 3-Диметилгексан	3,0
2, 3-Диметилпентан . . .	2,3	3, 4-Диметилгексан	0,4
2-Метилгексан . . .	0,3	2, 2, 5-Триметилгексан	4,5
3-Метилгексан . . .	0,3	2, 3, 5-Триметилгексан	0,9
2, 2, 4-Триметилпентан . . .	24,3	Неустановленного строения	21,0
2, 2-Диметилгексан . . .	0,2		

мигрирует для насыщения двойной связи олефина и два ненасыщенных осколка объединяются в новую молекулу:

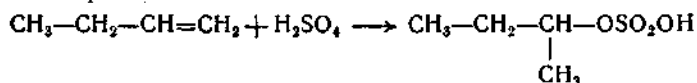


следовало бы ожидать преимущественного образования (по правилу Марковникова) 2, 2, 3-триметилпентана. Однако, как видно из таблицы, его получилось лишь 1,2%.

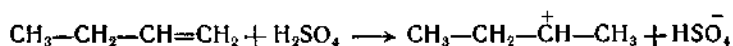
Согласно теории ионов карбония, реакция алкилирования идет по стадиям. Разберем ее на том же примере сернокислотного алки-

лирования изобутана бутеном-1. Для лучшего уяснения схемы реакции запишем ее и в молекулярной и в ионной форме.

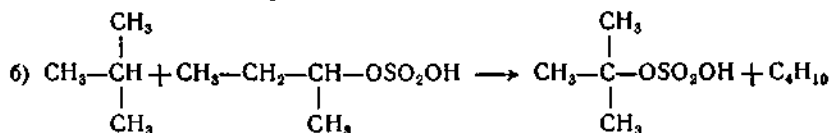
На *первой стадии* олефин реагирует с катализатором, который отдает свой протон:



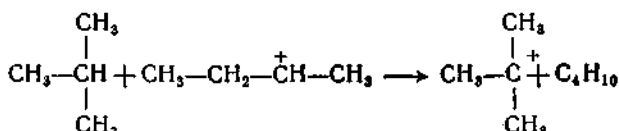
а)



Казалось бы, что затем следует ожидать развития реакции полимеризации. Но в условиях промышленного процесса [низкая температура (около 0°С) и многократный избыток изобутана] полимеризация в значительной мере подавляется, в дальнейшем в реакцию вовлекается изобутан:

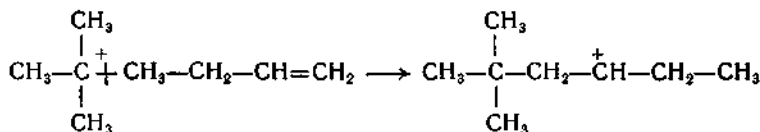
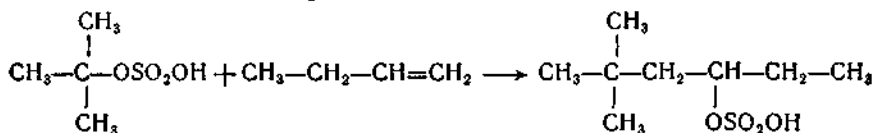


или



и образуется третичный ион карбония. Через него и развивается дальше реакция присоединения непредельного углеводорода.

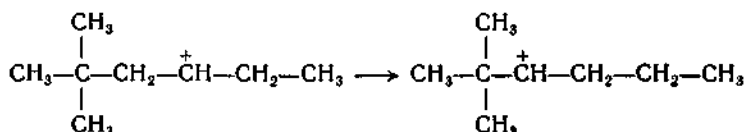
Вторая стадия — наращивание цепи:



с образованием нового иона карбония.

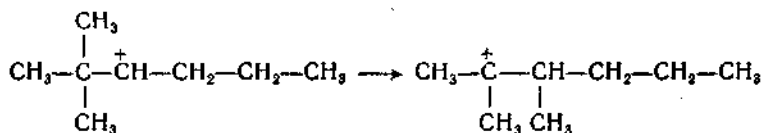
Третья стадия особенно осложнена различными превращениями.

Во-первых, происходит миграция водорода и местоположение заряда меняется:



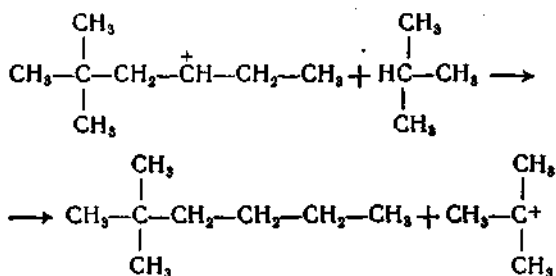
Перемещение водорода легче всего происходит от группы $-\text{CH}_2-$, труднее от группы $-\text{CH}-$ и не наблюдается от метильной группы $-\text{CH}_3$.

Во-вторых, с большой скоростью протекает скелетная изомеризация — перескок метильной группы к углероду, несущему заряд:

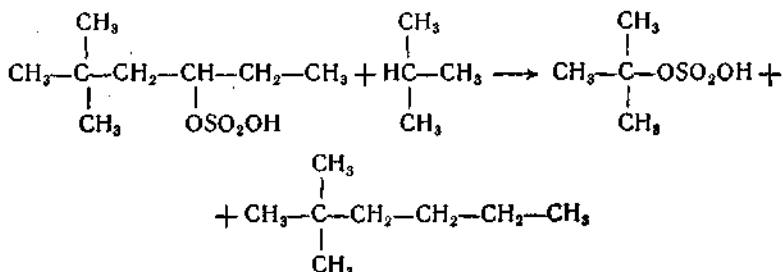


Перемещение метильной группы наиболее вероятно от четвертичного углеродного атома, но возможно и от третичного.

Все образующиеся на этой стадии изооктильионы в конечном итоге реагируют с изобутаном, отнимая от него водород от третичного атома углерода, например:



На этой стадии происходит образование конечного продукта реакции, вновь возникает активный третичный ион карбония, и реакция продолжается с новыми молекулами исходного олефина. Запишем это в молекулярной форме:



Учитывая все перегруппировки, происходившие в третьей стадии, мы получаем смесь диметилгексанов.

При алкилировании изобутана бутеном-2 и изобутиленом на основании описанного механизма в алкилате накапливаются главным образом триметилпентаны: 2,2,3-; 2,2,4-; 2,3,3-; 2,3,4. Эти

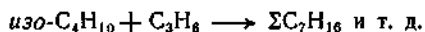
же углеводороды накапливаются и при алкилировании изобутана бутеном-1. В рассмотренном выше механизме это не находит объяснения. Вероятнее всего под влиянием кислотного катализатора бутен-1 изомеризуется в бутен-2, так как миграция двойной связи весьма характерна в присутствии этого типа катализаторов.

Водородный обмен между катализатором и реагирующими углеводородами был доказан с помощью меченых атомов. Применялась серная кислота с тритием вместо водорода, и тритий был обнаружен в алкилате.

Сложность состава алкилатов объясняется не только изомеризацией карбоний-ионов. В условиях алкилирования протекают различные побочные процессы, а именно:

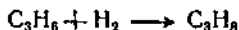
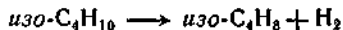
- 1) деструктивное алкилирование;
- 2) перераспределение водорода;
- 3) полимеризация и деполимеризация.

Деструктивным алкилированием называются реакции распада и синтеза — распада получившихся изопарафиновых углеводородов на новые углеводороды, которые, в свою очередь, вступают в реакцию алкилирования с изобутаном, например:



Перераспределение водорода проявляется в частичном дегидрировании изобутана до изобутилена. Образующийся изобутилен алкилирует изобутан с образованием изооктана.

Так, например, при алкилировании изобутана пропиленом рядом с изогептанами образуются изооктаны



Суммарно можно записать



Такой тип превращений назван *автоалкилированием*. Это направление — нежелательное, так как ведет к перерасходу изобутана. Полимеризация олефинового компонента в этом процессе также является вредной побочной реакцией. Продукты полимеризации растворяются в серной кислоте и понижают ее концентрацию. Для предотвращения полимеризации надо обеспечивать избыток изобутана в реакционной смеси и хорошее перемешивание углеводородной фазы с серной кислотой.

Сырьем для процесса сернокислотного алкилирования, как правило, является бутан-бутиленовая фракция газов каталитического крекинга. Катализатор — 98%-ная серная кислота. Кислота в процессе алкилирования разбавляется водой и различными побочными продуктами реакции. Снижение концентрации кислоты ниже 85% недопустимо, так как начинают превалировать процессы полимеризации. Необходимо поэтому часть отработанной кислоты отводить и заменять свежей. Расход кислоты достигает 20—25% от веса получаемого алкилата. Это — недостаток сернокислотного процесса. Температура процесса низкая (в пределах от -1 до $+16^{\circ}\text{C}$). В реакторе поддерживается 6—7-кратный избыток изобутана. Реакционная смесь хорошо перемешивается и охлаждается. Выход алкилата достигает 160—180%, считая на бутилены. После перегонки в пределах кипения бензинов получают авиаалкилат или автоалкилат. Октановые числа алкилата 86—96 без ТЭС в зависимости от сырья. Присутствие в исходном газе пропилена и пентенов снижает октановое число.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА

В гл. III были рассмотрены разнообразные свойства смазочных масел: вязкостно-температурные, прокачиваемость при низких температурах, термическая и химическая стабильность, смазывающая способность или антиизносные свойства. По многим из этих показателей нефтяные масла не удовлетворяют высоким требованиям, которые предъявляются к ним современной техникой, особенно реактивной авиацией, ракетной техникой, приборостроительной промышленностью и т. д.

Для удовлетворения растущих потребностей в высококачественных смазочных материалах с недавнего времени стали вырабатываться синтетические смазочные масла. Исследования в этой области приобрели большой размах и значение и стали важной составной частью нефтехимии. В качестве синтетических смазочных материалов были синтезированы и предложены уже многие тысячи различных химических соединений и продуктов. Практическое применение в той или иной степени получили следующие классы и группы органических веществ:

- 1) сложные эфиры органических кислот и спиртов:
 эфиры двухосновных кислот и одноатомных спиртов,
 эфиры многоатомных спиртов и одноосновных кислот;
- 2) жидкие полимеры этилена и других α -олефинов;
- 3) полиалкиленгликоли и полигликолевые эфиры;
- 4) фтор- и хлорфторорганические соединения;
- 5) силиконы и другие кремнийорганические вещества.

Динцес * сравнил эти группы синтетических смазочных веществ по наиболее важным показателям и оценил их в пятибалльной системе. В табл. 35 приводится всесторонняя характеристика синтетических смазочных масел.

* А. И. Динцес, Основы технологии нефтехимического синтеза, Гостоптехиздат, 1960.

Таблица 35

Свойства синтетических смазочных веществ
Оценка по пятибалльной системе
(Динцес)

Показатели	Сложные эфиры карбоновых кислот	Силиконы	Фтор- и хлорфторуглероды	Полигликоли и их эфиры
Вязкостно-температурная характеристика	4—5	5	1	4—5
Противоизносные свойства	4	2—4	2—5	3—4
Коррозионное действие на металлы	4—5	4	—	—
Теплоемкость	4	3—5	5	3—4
Стойкость к окислению	3—4	4	5	2—3
Стойкость к гидролизу	4	4	5	3—4
Испаряемость	4—5	4—5	—	3—4
Горючесть по сравнению с минеральными маслами	Такая же	Ниже	Не горят	—
Набухание резины в данном веществе	2	3	—	—

Сложноэфирные синтетические масла. Синтетические смазочные масла этого типа получили пока наибольшее распространение. Из огромного количества синтезированных эфиров применяются сравнительно немногие. Лучшими показателями обладают:

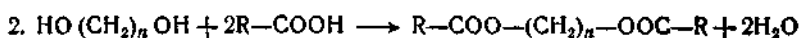
1. Эфиры двухосновных кислот: адипиновой $[\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$, азелаиновой $[\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}]$, себаценовой $[\text{COOH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}]$ и одноатомных спиртов C_8 — C_9 разветвленного строения.

2. Эфиры многоатомных спиртов: гликолей, пентаэритрита $[(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ и одноосновных карбоновых преимущественно изогексановых кислот. Реакция этерификации осуществляется при 140—225°C в присутствии катализаторов: окиси цинка, катионообменной смолы * и др. В общем виде реакции протекают по уравнениям:



Двухосновная кислота

Одноатомный спирт



Двухатомный спирт

Одноосновная кислота

Синтетические масла, полученные из дикарбоновых кислот и одноатомных спиртов, характеризуются рядом ценных свойств:

* М. М. Куковицкий, В. И. Исагулянц, Химия и технология топлив и масел, № 3, 16 (1965).

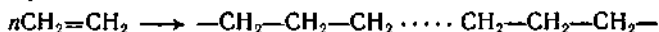
низкой температурой застывания, пологой температурной кривой вязкости, хорошей смазывающей способностью. Многие показатели этих масел могут быть улучшены добавлением разнообразных присадок.

Так, например, диизооктилсебационат



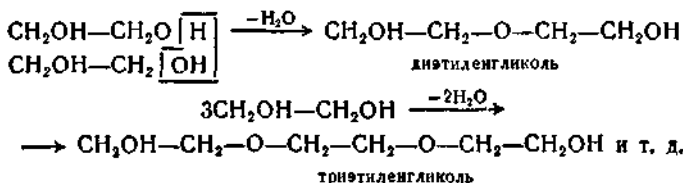
застывает при температуре -55°C и обладает индексом вязкости* 154, нелетуч и не гидролизует.

Углеводородные синтетические масла. Изучение реакции полимеризации непредельных углеводородов показало, что в известных условиях из этилена и других его гомологов с двойной связью в конце углеродной цепи получают жидкие полимеры типа нефтяных масел. Так, например, при температуре $120\text{—}130^\circ\text{C}$ под давлением 15 ат в реакторах-мешалках периодического действия чистый этилен в присутствии катализатора (хлористый алюминий) полимеризуется в этиленсмазочное масло



Степень полимеризации не превышает $n=100$. Масло обладает высокой вязкостью, индексом вязкости выше 100 и низкой температурой застывания (от -25 до -60°C). Для полимеризации необходим этилен 98%-ной чистоты. Из продуктов крекинга парафина (в основном α -олефины) также с хлористым алюминием, но при низких температурах, постепенно повышающихся от 10 до 80°C , получают масла типа высококачественного авиационного с температурой застывания до -50°C . Химизм полимеризации высших олефинов достаточно сложен и сопровождается побочными реакциями алкилирования и перераспределением водорода.

Полиалкиленгликоли и полигликолевые эфиры. Полиалкиленгликоли (полигликоли) можно представить как производные двух или нескольких молекул этиленгликоля ($\text{CH}_2\text{OH—CH}_2\text{OH}$), получившиеся при отщеплении молекул воды:



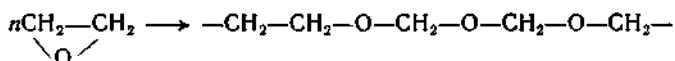
Дегидратация этиленгликоля — один из методов получения полиалкиленгликолей.

Вещества этого типа обладают многими технически ценными свойствами: теплостойкостью, хорошей растворяющей

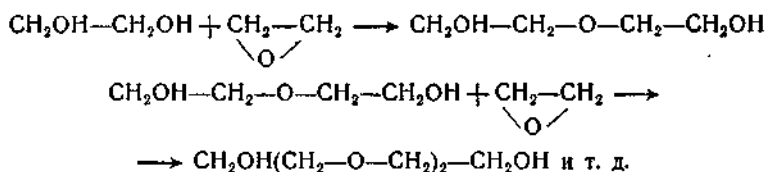
* Индекс вязкости — сравнительная характеристика, предложенная Дином и Девисом для оценки пологости температурной кривой вязкости. Эталонное масло с пологой кривой оценивается индексом вязкости 100 (подробнее в учебных пособиях по техническому анализу).

способностью, низкой температурой застывания, хорошей смазывающей способностью и др.*.

Получение смазочных материалов основано на полимеризации окиси этилена и окиси пропилена:



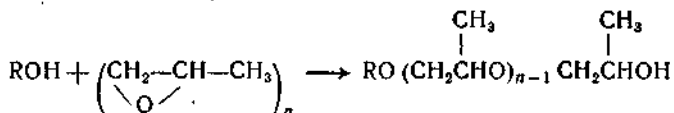
Эта реакция — каталитическая. Такие вещества как хлористый цинк, хлорное олово, едкое кали и другие обеспечивают в среднем степень полимеризации, равную 50. Особенно активно хлорное олово, в присутствии которого полимеризацию ведут при 20°С. Полигликоли легко также получают конденсацией этиленгликоля с окисью этилена или окисью пропилена:



Вязкость получаемых полигликолей зависит от длины молекулярной цепи и может меняться в очень больших пределах. Полигликоли, синтезированные на основе окиси пропилена, имеют более низкую температуру застывания.

Смазочные масла на основе полиалкиленгликолей применяются в условиях высоких температур. Хотя они и подвержены окислению, но это не отражается на их смазывающей способности. Продукты их окисления — либо летучие кислоты и альдегиды, либо вещества, хорошо растворяющиеся в масле. Таким образом, даже окисленное масло не содержит осадков, оседающих на деталях смазываемого агрегата.

Наряду с полиалкиленгликолями применяют и их эфиры. Полигликолевые эфиры получают конденсацией окиси этилена и окиси пропилена с соответствующим спиртом:



В зависимости от соотношения спирта и окиси алкилена получают эфиры различного молекулярного веса. В опытах Исгарьянца с соавторами эфиры полигликолей, полученные на базе окиси пропилена и спиртов (изопропилового, изоамилового, гептилового, 2-этилгексанола, октилового), имели температуры застывания порядка —60°С и хорошие вязкостные свойства.

* Диэтиленгликоль, в частности, хороший осушитель для углеводородных газов.

Полигликолевые синтетические смазочные масла обладают рядом положительных свойств:

1) высоким уровнем вязкости и одновременно хорошими вязкостно-температурными свойствами (индекс вязкости этих масел 135—180);

2) подвижностью при низких температурах и низкой температурой застывания (до -65°);

3) малой испаряемостью;

4) незначительной коррозионной активностью;

5) высокой устойчивостью к нагреванию (без доступа воздуха их можно нагревать до $230-260^{\circ}\text{C}$);

6) в отличие от диэфиров эти масла не вызывают набухания резиновых деталей.

Фтор- и хлорфторорганические соединения. Новый класс органических соединений фторуглероды — аналог углеводородов обладают многими исключительными свойствами.

Главные из них — очень высокая термическая и химическая стабильность, а также негорючесть.

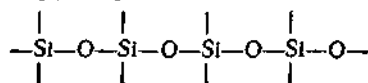
Эти свойства делают их незаменимыми при изготовлении различных материалов и смазок, предназначенных для работы в особо сложных условиях, например, для смазки кислородных компрессоров.

Фторуглеродные масла получают фторированием в присутствии катализаторов керосиновых и масляных нефтяных фракций. Однако смазывающие способности этих масел невелики. Кроме того, их большим минусом являются плохие вязкостнотемпературные свойства. Значительно более высокими противозносными свойствами, чем фторуглероды, обладают полимеры трифторхлорэтилена. Фтор- и фторхлоруглеродные масла применяются в особых случаях в качестве смазочных масел, а также гидравлических и запорных жидкостей и растворителей. В частности эти масла применяются для смазки клапанов, кранов при работе с хлором и фтором.

Получены и исследованы в качестве смазочных материалов также многие частично фторированные эфиры дикарбоновых кислот. Исследования показали, что эфиры, полученные из обычных углеводородных двухосновных кислот и фтороспиртов, имеют преимущество перед нефторированными эфирами. Они более устойчивы к окислению при высоких температурах, труднее воспламеняются и не гидролизуются.

Кремнийорганические соединения. Из соединений, содержащих кремний, в качестве смазочных материалов применяются полисилоксаны или силиконы и эфиры ортокремниевой кислоты.

Силиконы представляют собой соединения, в основе которых лежит силоксановая группировка



К свободным боковым связям кремния могут быть присоединены различные органические радикалы. В качестве синтетических смазочных масел применяются метилсиликоны и этилсиликоны, а также метилфенил- и этилфенилсиликоны. Более длинные боковые углеродные цепи резко снижают термическую стабильность силиконовых масел.

Синтез силиконов основан на получении галогенкремнийорганических соединений из кремния и галогеналкилов и дальнейшего гидролиза их до алкилполисилоксанов.

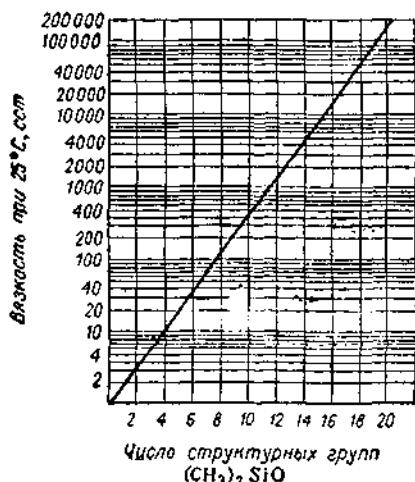
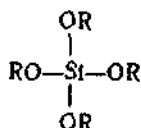


Рис. 13. Зависимость вязкости метилполисилоксанов от числа структурных групп $(CH_3)_2SiO$ в молекуле полимера.

При полимеризации вязкость растет очень значительно. Кривые зависимости вязкости от температуры у силиконов имеют пологий характер. К недостаткам силиконов относятся их плохие противоизносные свойства. Поэтому их применяют в малонагруженных узлах трения, например в различных приборах и автоматических устройствах, работающих при низкой температуре.

Эфиры кремневой кислоты



обладают теми же достоинствами, что и силиконы. Однако они легко подвергаются гидролизу, особенно в присутствии щелочей. Поэтому их применение пока невелико.

ХИМИЯ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ**§ 37. Задачи и методы
очистки нефтепродуктов**

В результате прямой перегонки и крекинга нефти получаются различные светлые дистиллаты, используемые в основном в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. Однако эти дистиллаты еще не являются готовыми товарными бензинами, лигроинами, керосинами и дизельными топливами. В них содержатся различные примеси, без удаления которых все эти нефтепродукты некондиционны, т. е. не смогут удовлетворять установленным техническим требованиям. То же самое относится и к масляным фракциям. Поэтому практически все топливные и масляные нефтепродукты должны подвергаться очистке с целью удаления из них тех или иных нежелательных примесей.

В зависимости от природы нефтепродукта и его назначения различны и цели очистки.

Все дистиллаты прямой гонки должны очищаться от нафтеновых кислот и других кислых соединений, от активных сернистых соединений и смолистых веществ. Вредное влияние этих компонентов на качество нефтепродуктов уже разбиралось.

Кислые вещества и активные сернистые соединения: сероводород и меркаптаны вызывают коррозию; смолистые вещества являются причиной нагарообразования в двигателях и засоряют топливоподающую систему.

Сернистые соединения могут присутствовать во всех фракциях нефти и в углеводородных газах, а также в продуктах крекинга и пиролиза.

Основная задача очистки газов — удаление из них сероводорода.

Реактивные и дизельные топлива, полученные из парафинистых нефтей, должны также подвергаться депарафинизации с целью

понижения температуры застывания этих топлив. Осветительные керосины и дизельные топлива, богатые ароматическими углеводородами, подлежат очистке с целью удаления части ароматических углеводородов. В дизельных топливах это приведет к повышению цетановых чисел, а у осветительных керосинов — к сгоранию в фитильных приборах без копоти и нагаров.

Очистка крекинг-дистиллатов, кроме того, предусматривает удаление наиболее нестойких непредельных углеводородов, ответственных за смолообразование, главным образом диолефинов и непредельных циклических структур.

Для получения высококачественных нефтяных смазочных и специальных масел как из дистиллатных, так и из остаточных продуктов необходимо удалять: непредельные углеводороды, асфальто-смолистые вещества, нафтеновые кислоты, твердые парафины и церезины, частично сернистые соединения и, наконец, полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями.

Конечно, в зависимости от сорта и назначения масла задачи очистки могут быть более простыми и более сложными. Так, например, при выработке парфюмерных и других так называемых белых масел задачей очистки является практически полное удаление сернистых, кислородных, азотистых и смолистых соединений, а также ароматических углеводородов. Эти масла должны быть предельно чистыми, бесцветными, не иметь ни запаха, ни вкуса.

Для очистки различных нефтепродуктов применяются весьма разнообразные методы. Среди них: обработка химическими реагентами (серной кислотой, растворами щелочей, растворами солей), физико-химические методы (адсорбция глинами, применение селективных растворителей), депарафинизация вымораживанием или получение аддуктов с мочевиной, каталитические методы очистки под давлением и при повышенных температурах.

Часто эти методы комбинируются, особенно при очистке масел. В следующих параграфах излагаются основы химических и каталитических методов очистки. Особенности очистки дизельных топлив и масел обработкой мочевиной, селективными растворителями и вымораживанием описываются в учебниках по технологии нефти.

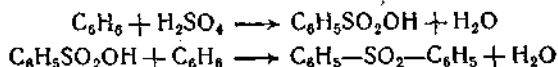
§ 38. Химические методы очистки

Очистка серной кислотой. Применение серной кислоты для очистки нефтепродуктов известно еще с 60-х годов прошлого столетия. Несмотря на многие недостатки сернокислотная очистка благодаря своей универсальности не потеряла своего значения и в настоящее время.

Серная кислота применяется для удаления непредельных углеводородов, сернистых, азотистых и смолистых веществ.

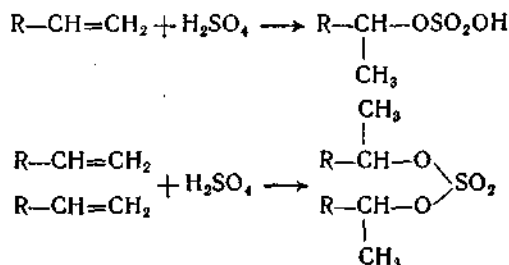
На парафины и нафтены серная кислота при нормальной температуре не действует. Ароматические углеводороды сульфированы

только концентрированной кислотой, взятой в избытке. При этом образуются сульфокислоты и сульфоны, растворимые в серной кислоте.



В тех случаях, когда удаление ароматических углеводородов не входит в задачи очистки, подбираются условия обработки, исключающие возможность их удаления.

С непредельными углеводородами серная кислота образует кислые и средние эфиры (моно- и диалкилсульфаты)



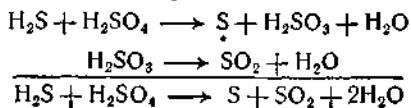
Кислые эфиры хорошо растворимы в серной кислоте, а средние — в углеводородах. Одновременно протекает реакция полимеризации. Моноолефины уплотняются до димеров, тримеров и тетрамеров, которые в основном остаются в очищаемом продукте. Диолефины, циклоолефины и другие углеводороды с сопряженной двойной связью полимеризуются значительно легче и глубже и образуют высокомолекулярные вещества. Эти смолообразные полимеры почти полностью остаются в серной кислоте.

Побочными реакциями являются алкилирование ароматических углеводородов непредельными и *гидродегидрополимеризация* олефинов, т. е. одновременное образование насыщенных и сильно ненасыщенных полимеров. Эта реакция была открыта акад. Наметкиным.

Смолистые вещества частично растворяются в серной кислоте, а частично сульфурются. Кроме того, нейтральные смолы конденсируются в асфальтены, а последние — в карбены. Все продукты сульфирования остаются в кислом гудроне. Кислым гудроном называется отработанная серная кислота, которая после отстоя отделяется от обрабатываемого продукта.

Сернистые соединения относятся к серной кислоте по-разному. Элементарная сера в серной кислоте не растворяется и с ней не реагирует.

Сероводород окисляется серной кислотой:



Накопление серы в очищаемом дистиллате весьма нежелательно. Поэтому сероводород необходимо удалять промывкой щелочью до сернокислотной очистки. Большинство других сернистых соединений (сульфиды, дисульфиды, тиофаны, тиофены, алкилсульфаты, сульфоны, частично сульфокислоты и диалкилсульфаты) в той или иной мере растворяется в серной кислоте.

Полнота удаления смолистых и сернистых соединений зависит от условий очистки (концентрации кислоты, температуры, времени реакции, интенсивности перемешивания, количества кислоты). В жестких условиях очистки можно добиться полной *деасфальтизации* масел. Если необходимо также удаление полициклических углеводородов, обработку проводят избытком дымящей серной кислоты. Условия и особенности сернокислотной очистки различных нефтепродуктов приводятся в курсе технологии нефти.

Очистка щелочью. В задачи щелочной очистки входит удаление всех кислых соединений: нафтеновых и жирных кислот, фенолов, сероводорода, меркаптанов, а также накопившихся в очищаемом продукте после сернокислотной очистки сульфокислот, средних эфиров и, наконец, остатков серной кислоты.

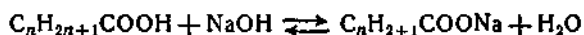
Со всеми другими компонентами нефтепродуктов щелочи не реагируют.

После сернокислотной очистки и до щелочной часто проводят промывку водой для удаления остатков серной кислоты и кислых эфиров.

Для щелочной очистки чаще всего применяют водные растворы NaOH. Иногда используют другие щелочные реагенты, например Na_2CO_3 , NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Концентрацию растворов варьируют от 3 до 20%.

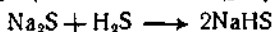
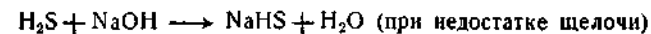
Химизм очистки заключается в том, что все кислые вещества образуют соответствующие соли. Все эти соли растворимы в воде и таким образом попадают в щелочной слой.

Реакция нейтрализации щелочью кислых органических веществ обратима. Поэтому полностью удалить нафтеновые кислоты и фенолы очень трудно:



Для смещения равновесия вправо необходимо увеличивать концентрацию щелочи. Однако часто это сопровождается образованием стойких эмульсий типа «кислое масло в водной щелочи». Эта гидрофильная эмульсия образуется под воздействием гидрофильных эмульгаторов, которыми являются сами продукты реакции — соли нафтеновых кислот. Особенно стойкие эмульсии получаются при очистке масел. Выбор концентрации щелочи для очистки в каждом конкретном случае диктуется этими двумя обстоятельствами: гидролизом солей и появлением эмульсий. Сероводород

реагирует со щелочами с образованием кислых и средних солей:



Получающиеся соли ядовиты, и их нельзя сбрасывать со сточными водами.

Наибольшие трудности возникают с проблемой удаления меркаптанов.

Во-первых, меркаптиды легко гидролизуются



Во-вторых, меркаптаны нерастворимы в воде, и это затрудняет их контакт со щелочью.

Высокомолекулярные меркаптаны вообще трудно образуют соли, так как их кислые свойства по мере увеличения молекулярного веса снижаются.

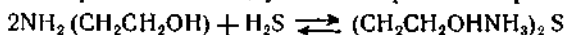
Так как очистка от меркаптанов имеет очень большое практическое значение, то предложено много разнообразных методов их удаления. Среди них — обработка концентрированными растворами щелочи с добавлением веществ, усиливающих растворение меркаптанов. К усилителям растворения относятся: метиловый спирт, танин, калиевая соль изомасляной кислоты, этаноламин, алкилфеноляты калия и другие органические вещества.

Очистка и промывка светлых нефтепродуктов водными растворами щелочей применяются как самостоятельный метод и в сочетании с сернокислотной очисткой. В этом случае щелочная промывка может осуществляться либо до, либо после сернокислотной очистки. В некоторых случаях щелочную промывку проводят до и после обработки серной кислотой, за щелочной очисткой часто следует водная промывка для удаления остатков щелочи и растворения солей, оставшихся в дистиллате. При очистке масел во избежание образования эмульсий используются мало концентрированные растворы щелочей. Это не обеспечивает полной нейтрализации масел, и их доочищают после этого отбеливающими глинами.

Очистка солями и поглощательными растворами. Использование растворов различных солей и некоторых поглощательных растворов позволяет в той или иной мере очистить газы и светлые дистиллаты от сероводорода, меркаптанов, а в некоторых случаях — и от сульфидов. Таким образом, все описанные ниже методы предложены для очистки от сернистых соединений.

Для удаления сероводорода из газов применяются многие жидкие поглощательные растворы. Принцип действия этих реагентов заключается в том, что при низких температурах происходит абсорбция — поглощение сероводорода из очищаемого газа, а при повышенных температурах или при продувке воздухом происходит регенерация очистного реагента, т. е. десорбция сероводорода.

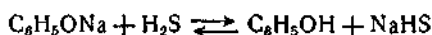
Сероводород при этом выделяется в чистом виде и может быть использован для производства серной кислоты. В мышьяково-содовом методе при регенерации выделяется сера. Наибольшее распространение получили *этаноламиновый, фенолятный и фосфатный* методы очистки газов от сероводорода. При обработке газов этими растворами протекают следующие обратимые реакции:



моноэтаноламин



Образующаяся кислая соль сероводорода и замещенного аммониевого основания нестойка к нагреванию, на чем и основана регенерация поглотительного раствора.

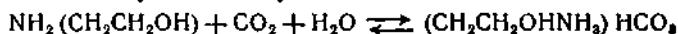


фенолят натрия



трикалийфосфат

Отметим, что этаноламиновые растворы одновременно поглощают из газов и углекислоту:



Фосфатный метод применяется для отмывки сероводорода от газов и от светлых дистиллатов.

При очистке газов с большим содержанием сероводорода хорошие результаты дает применение мышьяково-содового метода. Химизм этого процесса заключается в следующем.

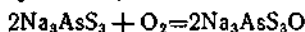
1. Растворение окиси мышьяка в соде:



2. Насыщение раствора газом, содержащим сероводород:



3. Продувка раствора воздухом:



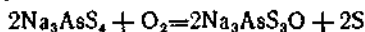
На этом заканчивается приготовление и, как говорят, «созревание» раствора.

Образовавшаяся натриевая соль оксисульфмышьяковой кислоты и является поглотительным реагентом.

4. Поглощение сероводорода:

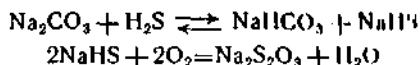


5. Регенерация раствора продувкой воздухом:



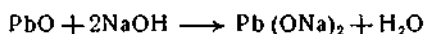
Сера отделяется от раствора и используется в сернокислотном производстве.

При наличии в растворе свободной соды происходит реакция с образованием тиосульфата натрия (натрий-гипосульфит), который также отделяется и используется как реагент или флюид:

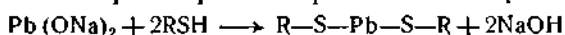


В некоторых методах очистки бензинов от меркаптанов преследуется цель не удаления их, а лишь перевод (окисление) в дисульфиды, которые не обладают коррозионными свойствами. К таким методам относятся очистка растворами плумбита натрия и хлорида меди.

Химизм *плумбитной очистки* следующий: приготовление раствора при 90° С

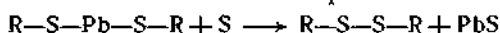


Поглощение меркаптанов при перемешивании очищаемого дистиллата с плумбитным раствором с образованием меркаптида свинца



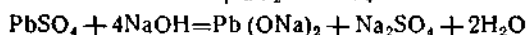
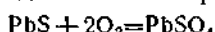
Для перевода меркаптида свинца в дисульфиды необходимо присутствие серы.

Так как элементарной серы в очищаемом продукте не хватает, то ее специально добавляют, строго контролируя эту операцию, чтобы не внести лишнего количества серы:

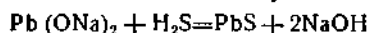


Таким образом в этом процессе удаляется и элементарная сера, которая могла находиться в очищаемом дистиллате.

Регенерация раствора достигается продувкой воздуха

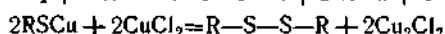
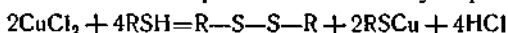


Сероводород также поглощается плумбитным раствором

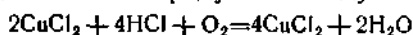


Плумбитная очистка была предложена в 1936 г., но и сейчас не потеряла еще своего значения.

Химизм *очистки хлорной медью* основан на ее восстановлении в хлористую и окислении меркаптанов в дисульфиды:



Регенерация достигается продувкой воздуха



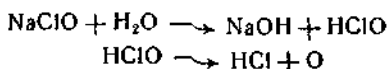
Не вошедшие в реакцию меркаптаны при этом также окисляются



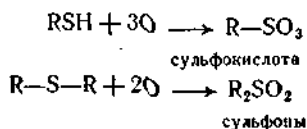
Бензины после очистки надо промывать от следов солей меди водой или раствором сернистого натрия.

Следует отметить, что методы перевода меркаптанов в дисульфиды только частично решают вопрос, так как хотя дисульфиды и менее агрессивны к металлам, но они снижают октановые числа бензинов, а при нагревании разлагаются с выделением сероводорода.

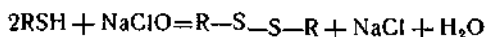
В гипохлоритном методе очистки используются также реакции окисления



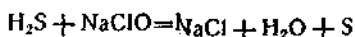
Активный кислород окисляет не только меркаптаны, но и сульфиды.



Образующиеся сульфокислоты и сульфоны растворяются в воде и таким путем выводятся из очищаемого продукта. При удачном подборе концентрации очистного раствора этим методом удается удалить сернистые соединения почти полностью. Однако как при плумбитном, так и при медном методах возможно окисление меркаптанов и до дисульфидов.



Сероводород при гипохлоритной очистке окисляется с выделением серы



Поэтому, так же как и перед сернокислотной очисткой, его следует удалять заранее.

§ 39. Адсорбционные и каталитические методы очистки

Адсорбционная очистка глинами. Некоторые пористые твердые вещества с развитой поверхностью обладают значительным запасом потенциальной поверхностной энергии. К ним относятся активированный уголь, силикагель, различные глины, получившие название отбеливающих земель, и другие вещества. Отдельные частички этих веществ пронизаны бесчисленными каналами-порами очень малого диаметра, значительно увеличивающими их активную поверхность.

Нефть, ее фракции, крекинг-продукты можно рассматривать как смеси органических веществ, обладающих различной поляр-

ностью. Смолистые, кислородные, активные сернистые, азотистые соединения, а также непредельные углеводороды, и особенно диеновые и циклические, представляют собой наиболее полярные, а следовательно, и наиболее поверхностно-активные вещества.

Если очищаемый продукт привести в контакт с твердым адсорбентом (глиной), то наиболее нежелательные компоненты, как наиболее полярные, будут как бы притягиваться из раствора, ориентироваться за счет поверхностной энергии адсорбента. В результате такой ориентации образуется адсорбционный комплекс, который можно использовать для удаления этих компонентов вместе с адсорбентом. Наиболее активные отбеливающие глины поглощают на своей поверхности до 12% примесей (от своего веса). Если очистку вести при повышенных температурах, то начинают проявляться и каталитические свойства адсорбента.

Адсорбционная очистка глинами особенно широко применяется в производстве нефтяных масел, а также для удаления смолообразующих веществ из дистиллата термического крекинга.

Очистка крекинг-дистиллата проводится в паровой фазе под давлением до 15 ат и при температурах 230—250° С. В этих условиях адсорбированные диолефины, циклоолефины и другие наиболее активные непредельные углеводороды под каталитическим влиянием активной поверхности адсорбента уплотняются в полимеры. Считается, что механизм полимеризации на глинах имеет кислотный характер, аналогичный разобранный в § 35. Сернистые соединения при парофазной очистке адсорбируются незначительно. Вследствие недостаточной стабильности очищенных этим методом бензинов требуется добавка антиокислительных присадок.

Обработка отбеливающими глинами нефтяных масел чаще всего является завершающим этапом процесса их комбинированной очистки. Цель данной стадии очистки — удаление остатков смолистых веществ и полициклических углеводородов, а также нейтрализация масла после сернокислотной очистки. Остатки серной кислоты, диалкилсульфаты, сульфокислоты и другие примеси хорошо адсорбируются на поверхности отбеливающей глины. Если масло уже подвергалось щелочной очистке, то заключительная адсорбционная обработка позволяет удалить остатки солей и самой щелочи. Адсорбционная очистка масел ведется либо путем перколяции (фильтрования) через глину, либо контактным методом, при котором масло нагревается до 300—350° С в смеси с очень тонко размолотой глиной. В заключительной стадии процесса очищенное масло освобождается от глины на фильтрпрессах.

При температурах выше 300° С адсорбция полярных компонентов масла сопровождается различными химическими превращениями, которые стимулируются повышенной температурой и каталитическим влиянием адсорбента.

Смолы и полициклические углеводороды конденсируются в асфальтены. Частично идет крекинг: распад церезинов, деалкилирование боковых цепей циклических углеводородов, дегидрирование

шестичленных колец и т. д. Нафтеновые кислоты разлагаются с выделением углекислого газа. В известной мере эти химические превращения повышают эффект очистки. Но углубление разложения нежелательно. Для торможения крекинга проводится продувка паром. Одновременно этим достигается удаление газообразных и легких продуктов распада из очищаемого масла.

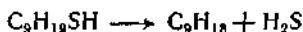
Каталитические методы очистки. Вторичная обработка нефтепродуктов в присутствии катализаторов проводится для облагораживания, т. е. улучшения качества этих продуктов. Однако главная задача большинства этих процессов — обессеривание топлив и масел путем превращения сернистых соединений в углеводороды и сероводород.

Отметим прежде всего, что процесс каталитического крекинга часто проводят в две ступени. Вторая ступень по сути дела является каталитическим облагораживанием или очисткой широкой фракции бензина первой ступени. Сырье — бензин каталитического крекинга с к. к. 230—240° С подвергается повторной обработке над тем же алюмосиликатным катализатором при 425—500° С, в зависимости от активности последнего. При такой обработке в реакции вступают главным образом непредельные углеводороды. В результате очистки содержание непредельных углеводородов в бензине падает, а ароматических — растет. Стабильность бензина значительно повышается. Октановые числа возрастают на 5—7 единиц и достигают 82—85 по моторному методу.

Для снижения общего количества серы в продуктах крекинга и прямой гонки применяются специальные каталитические методы обработки при 400—450° С в паровой фазе. В качестве катализаторов применяются бокситы ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) с примесью SiO_2 и окислов железа и титана; активированные отбеливающие глины, смеси окислов металлов алюмосиликатные катализаторы.

В присутствии этих катализаторов большинство сернистых соединений разлагается с выделением сероводорода.

Легче всего распадаются меркаптаны, например:

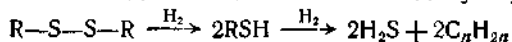


Сульфиды образуют непредельные углеводороды и меркаптаны, которые разлагаются дальше:



Углеводороды также частично претерпевают различные превращения, характерные для каталитического крекинга, в том числе и с выделением водорода.

Наличие в сфере реакции водорода облегчает распад более сложных сернистых соединений, в частности дисульфидов:



Непредельные углеводороды частично уплотняются, образуя полимеры, которые закрывают активные центры катализатора.

Регенерация катализатора осуществляется обычным путем — выжиганием кокса и полимеров. Циклические сернистые соединения разлагаются с трудом. В зависимости от сырья удается этими методами снизить содержание серы на 50—85%.

Наиболее радикальным и прогрессивным методом обессеривания является гидроочистка, т. е. каталитическая очистка под давлением водорода. В этом процессе удается достичь практически полного деструктивного гидрирования всех сернистых соединений и удалить серу в виде сероводорода дальнейшей промывкой дистиллатов щелочью.

Сероводород из циркулирующего водорода удаляется отмывочной этаноламиновой раствором.

Большим преимуществом гидроочистки является получение очищенных продуктов, не содержащих непредельных углеводородов, а также отсутствие потерь углеводородной части сернистых соединений.

Химические превращения, имеющие место при гидроочистке, были уже рассмотрены при описании гидрокрекинга (§ 33), с которым гидроочистка имеет много общего.

Гидроочистка осуществляется при температурах 340—430° С под давлением водорода 50—70 ат на алюмо-кобальто-молибденовом катализаторе. Срок службы катализатора — 2 года. Гидроочистка применяется для удаления сернистых соединений из сырья, идущего на каталитический риформинг, для очистки керосинов и дизельных топлив и, наконец, для гидрирования тяжелых дистиллатов сернистых нефтей с целью подготовки качественного сырья для крекинга. В последнее время гидроочистка стала внедряться и в производство масел; при этом достигается не только обессеривание, но и гидрирование полициклических ароматических и гибридных углеводородов.

Отметим, что сочетание процессов каталитического риформинга с гидроочисткой в значительной мере решает проблему водорода, так как в процессе каталитического риформинга выделяется значительное его количество.

ПРИСАДКИ К НЕФТЯНЫМ ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

§ 40. Общие сведения о присадках

Присадками называются вещества, добавляемые в минимальных количествах с целью значительного улучшения эксплуатационных свойств топлив и масел.

Требования, предъявляемые к самым различным качествам и свойствам нефтяных топлив и масел, постоянно возрастают.

Следует признать, что химические свойства углеводородов нефтяных топлив и масел в некоторых случаях не соответствуют жестким условиям эксплуатации двигателей и машин, для которых они предназначены. Это несоответствие вызвало поиски новых неуглеводородных видов топлив для реактивной авиации и синтетических смазочных масел. Однако на современном этапе развития промышленности в качестве жидкого топлива и смазочных материалов пока применяются и еще долго будут применяться нефтепродукты, а проблема их качества и соответствия условиям эксплуатации решается главным образом путем широкого использования разнообразных присадок.

Многочисленные присадки к нефтяным топливам и маслам, применяемые в настоящее время, принято делить по их назначению на следующие группы:

1. *Антидетонаторы* — присадки, повышающие детонационную стойкость моторных топлив. Свойства и значение тетраэтилсвинца (ТЭС) и метилциклопентадиептрикарбонил марганца (МЦТМ) как антидетонаторов уже рассмотрены выше (§ 18).

2. *Присадки, улучшающие сгорание дизельных и реактивных топлив*. К этой группе присадок относятся вещества, снижающие период задержки воспламенения топлива (§ 20).

3. *Антиокислители* — присадки, улучшающие химическую стабильность топлив при хранении и нефтяных масел — при эксплуатации.

4. *Деактиваторы металлов* — присадки, подавляющие каталитическое влияние металлов на окисление компонентов топлива при хранении.

5. *Антикоррозионные присадки*.

6. *Диспергенты-стабилизаторы* — присадки, предотвращающие накопление осадков в топливах при хранении.

7. *Антинагарные присадки к топливам* — снижающие нагарообразование в двигателях.

8. *Депрессаторы* — присадки, улучшающие низкотемпературные свойства топлив и масел.

9. *Присадки, препятствующие образованию кристаллов льда в авиатопливах и антиобледенительные* — предотвращающие обледенение карбюраторов автомобильных двигателей.

10. *Присадки против скопления статического электричества в топливах*.

11. *Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел*.

12. *Противоизносные присадки* — улучшающие смазывающие свойства масел при граничной смазке.

13. *Моющие присадки к маслам* — предотвращающие накопление нагаров на поршневой группе двигателей.

14. *Антипенные присадки к маслам*.

15. *Многофункциональные присадки* — способные улучшать одновременно различные эксплуатационные свойства нефтепродуктов.

Рассмотрим кратко отдельные типы присадок.

Антиокислители

Антиокислительные присадки добавляются и к моторным топливам и к маслам различного назначения в целях повышения их химической стабильности. Выше (§§ 22 и 29) подробно рассмотрены характер процессов окисления топлив и масел и вредные последствия развития этих процессов.

Применение антиокислителей позволяет значительно затормозить реакцию окисления. Это имеет большое практическое значение.

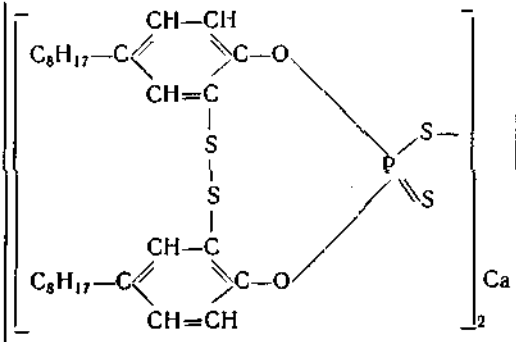
При добавлении антиокислителей к моторным топливам, содержащим непредельные компоненты, значительно удлиняется их индукционный период окисления, что позволяет увеличивать сроки хранения топлива. Добавка антиокислительных присадок к нефтяным маслам типа трансформаторного, турбинного и им подобных, подвергающимся окислению в объеме (в толстом слое) по тем же причинам позволяет значительно увеличивать срок их бесценной эксплуатации. Наконец присутствие антиокислителей в композиции присадок, добавляемых к моторным маслам, которые подвергаются окислению и в тонком слое, увеличивает их термоокислительную стабильность.

В качестве антиокислителей предложено очень много разнообразных органических веществ. Среди них фенолы, полифенолы,

Таблица 36

Антиокислительные присадки и области их применения

Наименование	Химическое строение	Область применения
2, 4-Диметил-6- <i>трет</i> -бутил-фенол (топа-нол А)		Бензины, реак- тивное то- пливо
Параоксидифе- ниламин (фе- нилпараами- нофенол)		Бензины, транс- форматорные и турбинные масла
ФЧ-16, ФЧ-14	Смесь полифенолов из угольной смолы	Бензины, керо- сины
Древесносмоль- ный ингиби- тор (Б)	Смесь полифенолов и их диметилowych эфи- ров	Бензины, керо- сины
Бензилпара- аминфенол	$C_6H_5-CH_2-NH-C_6H_4OH$	Бензины, масла
2, 6-Ди- <i>трет</i> -бу- тил-4-метил- фенол (инол, топапол О)		Бензины, реак- тивные то- плива. В ос- новном масла
АзНИИ-10		Трансформа- торные и дру- гие маловяз- кие масла

Наименование	Химическое строение	Область применения
АзНИИ-11	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{OHR} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5\text{OHR} \end{array}$	Турбинные и трансформаторные масла
ДФ-11 Диалкилдитиофосфат цинка	$\begin{array}{c} \text{R}_1\text{O} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{OR}_1 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \quad \text{--- Zn ---} \quad \text{P} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2\text{O} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{OR}_2 \end{array}$ где R_1 — изобутиловый радикал R_2 — изооктиловый радикал	Дизельные масла (в композиции с другими присадками)
АН-22к		Моторные масла

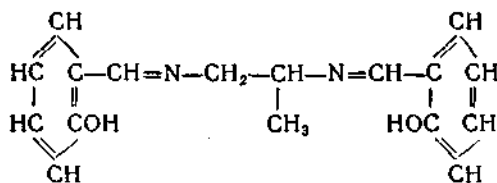
алкилфенолы, аминфенолы, а также сложные органические соединения, содержащие аминогруппы, серу, фосфор, металлы (Ba, Zn).

Приводим перечень некоторых присадок этого типа, нашедших практическое применение (табл. 36).

Механизм действия антиокислителей в общем виде заключается в том, что молекулы присадки обрывают цепные реакции окисления и тем самым оказывают тормозящее действие. С этой точки зрения важно своевременно добавлять присадки, когда в топливе или масле процессы окисления еще не успели получить развития. Некоторые типы антиокислителей проявляют свое воздействие только в самом начале окисления (параоксидифениламин и др.), подавляя зарождение первичных радикалов. Другие присадки прерывают аутоокисление тем, что реагируют с активными перекисями, переводя их в стабильные кислородсодержащие соединения. Эффективность действия различных антиокислителей во многом зависит от химического состава стабилизируемого продукта, а также от факторов среды и главным образом от температуры. Тормозящее действие большинства присадок обнаруживается при температурах не выше 150—170° С.

Деактиваторы металл

При длительном хранении, а также во время нахождения в топливной системе двигателей, моторные топлива соприкасаются с металлами. Бензины из сернистых нефтей, подвергнутые очистке с помощью солей меди, содержат ионы меди в растворенном состоянии. Некоторые из металлов, особенно медь, бронза, ванадий, свинец, являются активными катализаторами окисления углеводородов топлива. В условиях воздействия таких металлов применение чисто антиокислительных присадок является недостаточным, так как антиокислитель слишком быстро расходуется. Оказалось необходимым разработать присадки, подавляющие каталитическое воздействие металлов. Такие присадки получили название *деактиваторы металлов*. Их совместное применение с антиокислителями значительно повышает общий стабилизирующий эффект. Из большого числа предложенных веществ практическое применение получили продукты конденсации салицилового альдегида с аминами, например NN'-дисалицил-1, 2-пропандиамин (дисалицилиденпропилендиамин)



Считается, что механизм действия подобных веществ заключается в образовании с активными металлами комплексных неактивных соединений. Иными словами, деактиваторы металлов, реагируя с ионами металлов, предотвращают их каталитическое воздействие на процессы окисления и тем самым усиливают действие антиоксидантов.

Антикоррозионные присадки

В моторных топливах и маслах могут находиться и накапливаться примеси, корродирующие топливо- и маслопроводы, насосы, цистерны и т. п. Особенно опасна коррозия вкладышей подшипников из цветных металлов, которая может вызываться кислотными продуктами окисления; сернистыми соединениями. Резко усиливается коррозия в присутствии влаги. При сгорании сернистого топлива и при наличии влаги образуются агрессивные сернистая и серная кислоты. Продукты сгорания сернистого топлива могут попадать и в циркулирующее смазочное масло. В присутствии воды и растворенного в топливе, воздуха железная аппаратура подвергается ржавлению.

В целях борьбы с коррозией к топливам и маслам добавляются специальные присадки. Антикоррозионные присадки в основном

представляют собой полярные вещества, легко адсорбирующиеся на металлических поверхностях. Механизм их действия заключается в создании на металле защитного мономолекулярного слоя, препятствующего воздействию на металл кислых и других активных агентов. К такого рода веществам относятся: высокомолекулярные жирные кислоты, соли жирных и нафтенowych кислот, оксикислоты, амины и т. п. Перечисленные вещества хорошо растворимы в углеводородах и полярны. Поэтому они и выбраны в качестве присадок к моторным топливам.

Присадками к моторным маслам являются: осерненные масла, осерненные эфиры риципалеовой и олеиновой кислот, сульфиды алкилфенолов, эфиры фосфористой кислоты (фосфиты), а также тиофосфорные присадки, содержащие одновременно серу и фосфор. Все эти вещества легко создают защитную пленку на металле.

Для защиты от коррозии, вызываемой продуктами сгорания сернистых топлив, к топливам и к маслам добавляются в качестве антикоррозионных присадок нейтрализующие вещества: нафтенат цинка, нитраты, карбонаты, алкилфеноляты щелочных металлов и др.

К этому же типу присадок следует отнести ингибиторы ржавления. Эти вещества добавляются к маслам, предназначенным не для смазки, а для защиты от коррозии, например, машин и двигателей при их длительной консервации. Ингибиторами ржавления являются различные мыла и эфиры нафтенowych и сульфонафтенowych кислот и другие полярные органические соединения.

Диспергенты-стабилизаторы для дизельных и котельных топлив

В дизельных и котельных топливах, содержащих непредельные и сернистые соединения, часто при хранении в результате развития процессов окисления выпадают нерастворимые осадки. С эксплуатационной точки зрения это недопустимо, так как при подаче топлива фильтры и форсунки будут забиваться этими осадками. Для предотвращения выпадения нерастворимых осадков из жидкой фазы (топлива) предложено применять особые присадки, которые получили название *диспергентов-стабилизаторов*. Основное назначение этих присадок — препятствовать коагуляции мелких нерастворимых частичек, накапливающихся в топливе в процессе окисления. Первоначально во время накопления в топливе нерастворимых продуктов окисления они имеют характер коллоидов, а само топливо представляет собой коллоидную систему. Следовательно, назначение присадки — стабилизировать эту систему, поддержать частички нерастворимых веществ в мелкодисперсном состоянии. Поэтому эти присадки и называются диспергентами, т. е. как бы размельчающими осадки. Конечным эффектом применения этих присадок является хорошая фильтруемость топлива после хранения и отсутствие загрязнений в топливоподающей системе дизельных или котельных установок.

Кроме сказанного, присадки этого типа, как правило, одновременно оказывают и антиокислительное действие, т. е. препятствуют образованию продуктов окисления. В качестве диспергентов-стабилизаторов для топлив предложены различные поверхностно-активные вещества: нафтенаты, сульфонаты, феноляты металлов, так называемые «полярные» полимеры и многие другие вещества. На практике нашли применение главным образом полярные полимеры. Они представляют собой высокомолекулярные сополимеры двух мономеров, один из которых имеет неполярный характер, а другой — полярный. Так присадка FOA-2 представляет собой раствор в керосине полимера с молекулярным весом $\sim 50\,000$.

Антинагарные присадки к топливам

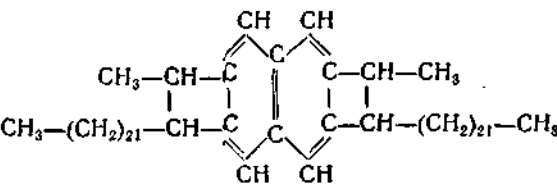
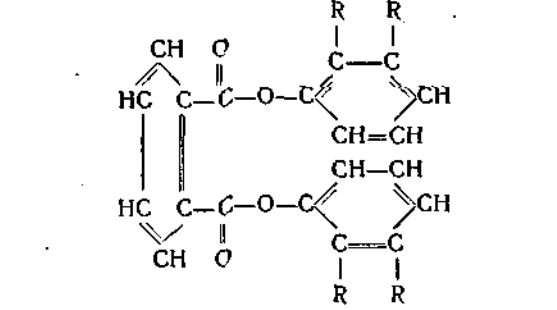
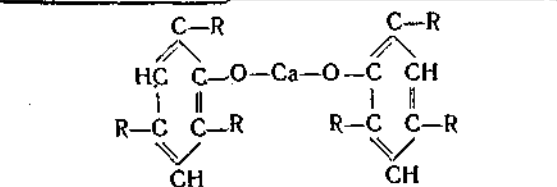
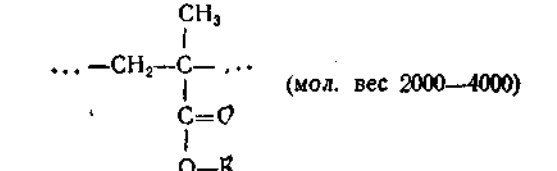
При сгорании этилированных бензинов образуются бром-свинцовистые нагары, которые вследствие своей хорошей электропроводности нарушают нормальную работу запальных свечей. Кроме того, эти нагары резко снижают температуру самовоспламенения чисто сажистых отложений, что в свою очередь влечет за собой преждевременное воспламенение рабочей смеси. Указанные явления значительно ухудшают условия эксплуатации двигателей карбюраторного типа.

Нагарообразование в двигателях дизеля при сжигании сернистых и ароматизированных топлив также нарушает нормальную эксплуатацию двигателя. Для борьбы с этими неполадками к топливам добавляются «антинагарные» присадки. В этилированные бензины вводят вещества, содержащие фосфор, например трикрезилфосфат, хлорпропилтиофосфат и др. Действие этих присадок таково, что образуются соединения фосфора со свинцом. Эти соединения неэлектропроводны и не снижают температуры самовоспламенения углеродистых нагаров. В результате — нарушение в работе свечей и преждевременные вспышки от самовоспламенения исчезают. Присадки к дизельному топливу призваны улучшать процесс сгорания и тем самым снижать нагарообразование (см. § 20).

Депрессаторы

При низких температурах нефтяные масла застывают и теряют подвижность. Это затрудняет транспортировку масел в зимних условиях, ухудшает их прокачиваемость по маслопроводящей системе, а также является причиной износа трущихся частей в двигателях при запуске их на холоду. Причина застывания масел, как уже указывалось, — образование кристаллической решетки твердых углеводородов и резкое повышение вязкости при низких температурах. Выпадение кристаллов парафиновых углеводородов при низких температурах в реактивных и дизельных топливах затрудняет фильтрацию этих топлив, что может вызвать серьезные затруднения с подачей топлива в двигатель. Для снижения темпе-

ратуры застывания и улучшения прокачиваемости некоторых сортов дизельных и реактивных топлив, а также различных нефтяных масел к ним добавляются присадки, получившие название *депрессоров* или *депрессаторов*. Эта группа присадок была предложена более 30 лет тому назад. Наиболее употребительные присадки следующие:

Присадки	Химическое строение
Парафлю, депрессатор АзНИИ (алкилнафталины)	
Сантопур	
Алкилфенолы, например АФК-триалкилфенолят кальция	
Полиметакрилаты	

Добавка указанных присадок к топливам и маслам позволяет снижать их температуры застывания на 20—30°С, а иногда и больше. Кроме того, вязкость дистиллятных масел при низких

температурах в присутствии присадок увеличивается менее резко, чем без присадок. Присадки этого типа имеют большое практическое значение. Эффективность депрессаторов зависит как от количества добавленной присадки, так и от химического состава топлив или масел, от вязкости масел и содержания в них твердых парафинов.

О механизме действия депрессаторов единого мнения не существует. Вероятно, препятствовать начальной кристаллизации парафинов они не в состоянии. Видимо, их воздействие в основном заключается в том, что они затрудняют рост кристаллов парафина, разрушают структуру кристаллических решеток и тем самым сдвигают температуру потери подвижности в область более низких температур.

Присадки, препятствующие образованию кристаллов льда в топливах, и антиобледенительные присадки

Вследствие гигроскопичности авиационных и реактивных топлив, особенно содержащих повышенное количество ароматических углеводородов, в них накапливается влага. При низких температурах в баках самолетов в топливе образуются кристаллики льда. Это может вызвать забивание фильтров и, следовательно, опасность аварии. Для предотвращения выпадения из топлива льда применяются присадки типа спиртов и гликолей. В частности, широко употребляются этиловый и изопропиловый спирты. Механизм действия подобных присадок заключается в том, что, растворяясь в воде, они снижают ее температуру застывания.

При низких температурах и большой влажности воздуха иногда наблюдается обледенение карбюраторов автомобильных двигателей. Это приводит к временной или даже полной остановке двигателя. Борьба с этим вредным явлением ведется путем добавления к автотопливу присадок, которые получили название *антиобледенительных*. Они представляют собой различные спирты, гликоли и их эфиры. Эти вещества либо, растворяясь в воде, снижают ее температуру застывания, либо, адсорбируясь на мелких кристалликах льда, препятствуют их объединению в сплошную корку льда.

Присадки против скопления статического электричества в топливах

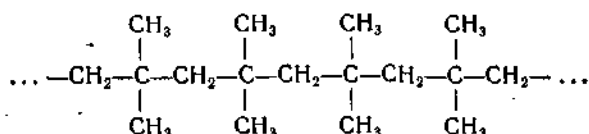
Вследствие весьма низкой электропроводности нефтяных топлив накопление в них зарядов статического электричества очень опасно. По этой причине неоднократно происходили взрывы и пожары. Заряды значительной силы возникают при перекачках, использовании бензинов для отмывки тканей и тому подобных операциях. Единственной защитой в этих случаях должно быть увеличение проводимости топлива, чтобы электрические заряды переходили на заземленные металлические части резервуаров или аппаратуры. Для увеличения проводимости топлив к ним добавляют специальные присадки, например соли органических кислот. Так,

импортная «антистатическая» присадка фирма «Шелл» представляет собой смесь растворов двух солей: калийной и ди-(2-этилгексил)сульфосукциниловой кислоты и хромонных солей моно- и диалкилсалициловых кислот с длиной боковых цепей до 10.

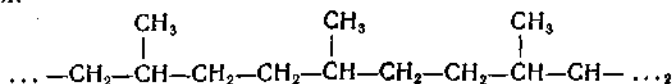
Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел

Вязкостными присадками называются такие вещества, которые при смешении с маловязкими маслами значительно увеличивают их вязкость при положительных температурах и не оказывают существенного влияния — при отрицательных. Следовательно, добавление присадок позволяет получать из маловязких масел высоковязкие, характеризующиеся к тому же пологой температурной кривой вязкости.

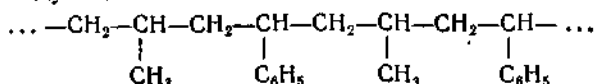
В качестве вязкостных присадок используются разнообразные полимеры, обладающие весьма большой вязкостью. Наибольшее распространение получили полиизобутилены (опанол, эксанол — в США, суперол — в Советском Союзе). Суперол был синтезирован Руденко в 1941 г. Полиизобутилены, применяемые в качестве присадки, имеют мол. вес от 15 000 до 25 000. Молекулы полимера такого молекулярного веса имеют лучшую растворимость в маслах и большую термическую стабильность, чем более высокомолекулярные образцы. Полимеризацию изобутилена ведут при очень низких температурах (-105° , -70° C) над различными катализаторами. При полимеризации над хлористым алюминием полимер получается наиболее разветвленного строения:



При полимеризации над катализатором Циглера (смесь $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с TiCl_4), по данным Топчиева и Кренцеля, получается полимер строения:



Кулиевым предложен сополимер изобутилена со стиролом (ИНХП-20). Его синтез осуществляется при температуре от -50 до -70° C над катализатором Циглера. Примерное строение сополимера следующее:

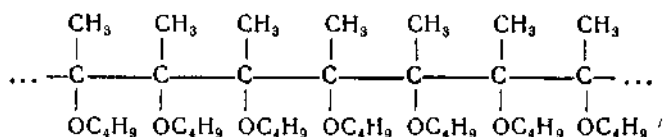


Немков и Динцес недавно разработали синтез полибутиленов из бутан-бутиленовой фракции с молекулярным весом 3000—4000.

Этот полимер оказался вполне пригодным в качестве присадки для специальных масел.

Помимо полиизобутиленов в качестве вязкостных присадок предложены и используются:

1. Полимеры винил-*n*-бутилового эфира, предложенные Шостаковским (виниполы). Их молекулярный вес 9000—12 000.



2. Полимеры эфиров метакриловой кислоты $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}]$. Существует много разновидностей полимеров этого типа в зависимости от длины углеродной цепи спиртовой части молекулы мономера (R). Эти присадки выпускаются за рубежом под названиями: *акрилоиды, полиакрилаты, вископлексы* и др.

3. Полиалкилстиролы и другие полимеры.

Механизм действия вязкостных присадок еще недостаточно выяснен. Некоторые ученые считают, что нитевидные, волокнистые молекулы полимеров в растворенном состоянии в масле при тепловом движении образуют клубки и тем самым увеличивают вязкость масла.

Недостаток многих полимерных присадок — их незначительная термическая и механическая стабильность.

Противоизносные присадки

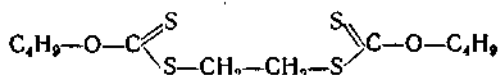
В условиях граничной смазки, когда смазываемые детали испытывают огромные давления, что повышает опасность быстрого износа и так называемых задиров, необходимо к маслам добавлять специальные присадки, повышающие их смазывающую способность. Это особенно важно для трансмиссионных и им подобных масел, предназначенных для смазки различных зубчатых, гипоидных и червячных передач, где развиваются давления до 30 000 кг/см². Присадки, способствующие созданию прочного пограничного слоя, получили название *противоизносных и противозадирных*. В качестве подобного рода присадок предложено очень много различных поверхностно-активных веществ. Как правило, эти присадки представляют собой кислородсодержащие вещества: кислоты, эфиры, а также сложные органические вещества, содержащие серу, хлор и фосфор. Механизм действия таких присадок по созданию прочного пограничного слоя может быть различен. Кислоты, эфиры и другие полярные кислородсодержащие вещества за счет сил адсорбции в определенном порядке ориентируются в поле металла.

Возможно и химическое взаимодействие молекул присадок с металлами, ведущее к образованию солей типа мыл, которые также создают прочный смазывающий слой. Фосфор, сера, хлор, входящие в состав присадок, также вступают в химическое взаимодействие с металлом и образуют неорганические пленки, имеющие характер *эвтектических сплавов*. Так как эти сплавы имеют значительно более низкую температуру плавления, чем сам металл, то в условиях граничной смазки при высоких температурах эти сплавы начинают течь и тем самым как бы полируют металлическую поверхность.

Из кислородсодержащих соединений в качестве противозносных присадок нашли распространение высшие жирные кислоты: олеиновая, стеариновая и другие; естественные жиры и масла; высокомолекулярные кетоны с арил-алкильными радикалами. В Советском Союзе в последнее время стали применяться специальные присадки, получаемые путем синтеза.

Так, например, Афанасьевым, Рогачевской и другими исследователями синтезированы диэфиры ксантогеновых кислот, которые применяются в качестве противозадирных присадок к трансмиссионным маслам:

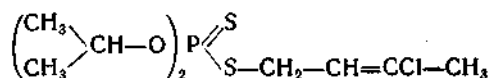
присадка ЛЗ-3/6 — дибутилксантогенат этилена



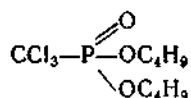
присадка ЛЗ-25к — диэтилксантогенат этилена;

присадка ЛЗ-23к — диизопропилксантогенат этилена;

присадка ЛЗ-309, содержащая Р, S и Cl:



Санин синтезировал дибутиловый эфир трихлорметилфосфиновой кислоты, названной присадкой хлорэф-40



Кулиев с сотрудниками создали присадку ХНФК, представляющую собой осерненный хлорнафталин.

Хорошей специальной антизадирной присадкой оказался диалкилтиофосфат цинка, обладающий, как упоминалось выше, антиокислительными свойствами. Помимо указанных веществ в качестве противозносных присадок предлагались осерненные масла, сульфокислоты и их соли, хлорированные кислоты и их эфиры.

(трихлорстеариновая кислота, метилдихлорстеарат), различные дисульфиды, трикрезилфосфат и многие другие органические препараты.

Моющие присадки

Как уже указывалось (§ 22), масла для двигателей внутреннего сгорания эксплуатируются в условиях, способствующих их глубокому окислению и термическому разложению, что в конечном итоге приводит к отложениям различного рода осадков, нагаров и образованию лаковых пленок на деталях двигателей.

Многие поверхностно-активные вещества оказались хорошими присадками, снижающими отложения нагаров и лакообразование на поверхности поршней. Такие присадки получили название *моющих, антинагарных, диспергирующих*.

Следует отметить, что ни один из этих терминов не отражает правильно действия присадок этого типа. Ни предотвратить накопление углистых частиц в масле, ни смыть с металлических поверхностей или размельчить (диспергировать) их — присадки не могут. Однако, поскольку внешний эффект их действия заключается в том, что поршни двигателей после эксплуатации на масле с *моющей* присадкой остаются чистыми и поршневые кольца вследствие этого не пригорают, в то время как эксплуатация двигателя на том же масле, но без присадки, приводит к загрязнению поршней, образованию лаковых пленок и пригоранию колец, название «моющие» укоренилось за этими присадками. О механизме действия моющих присадок имеются различные представления. Одной из главных их функций является «диспергирующая» способность, заключающаяся в том, что они сохраняют образующиеся в масле углеродистые частички в мелкодисперсном состоянии. Видимо укрупнению частичек нагара препятствует адсорбция молекул присадки на их поверхности. Таким образом, система масло — частички нагара представляют собой стабильную суспензию. По мнению Семенидо, глубже всего процессы окисления и нагарообразования протекают в канавках для поршневых колец. Именно здесь образуются высокоуглеродистые соединения, которые отлагаются в канавках в виде пленок. Поршневые кольца истирают эти пленки, моющие присадки способствуют при этом сверхтонкому измельчению нагара, а циркулирующее масло затем смывает измельченные частички.

Как видно, и назначение и механизм действия моющих присадок близки к вышеописанным диспергентам — стабилизаторам для топлив.

Вещества, применяемые в качестве моющих присадок, представляют собой соли органических кислот, феноляты металлов, различные тиофосфорные соединения и некоторые другие поверхностно-активные соединения.

Ниже показано химическое строение некоторых моющих присадок, имеющих практическое применение

Присадки	Строение
Алкилсалицилат кальция (АСК)	$ \begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{R} \end{array} -\text{CO}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{OC}- \begin{array}{c} \text{C}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{R} \end{array} $ (где $\text{R}=\text{C}_{14}-\text{C}_{18}$)
Алкиларилсульфонат кальция	$ \begin{array}{c} \text{C}-\text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} -\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2- \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{C}-\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} $
Сульфонаты бария и кальция (СВ-3, СК-3)	Бариевые и кальциевые соли ароматических сульфокислот, полученных при сульфировании очищенного дизельного масла.

Следует отметить, что моющие присадки чаще всего обладают способностью улучшать и другие качественные показатели масел (антикоррозионные, антиизносные и т. п.). И наоборот, большинство многофункциональных присадок (см. ниже) обладают моющими свойствами.

Антипенные присадки

Стабильные масляные пены могут образоваться как в авиационных двигателях при работе на больших высотах, так и в автомобильных двигателях при очень больших скоростях. Сильное вспенивание масла по ряду технических причин недопустимо. Для борьбы с этим нежелательным явлением применяются антипенные присадки, которые могут не только предупреждать образование пены, но и разрушать эту воздушно-масляную коллоидную систему. Механизм действия антипенных присадок заключается в снижении прочности поверхностных масляных пленок вследствие адсорбции на них молекул присадок. Лучшими присадками этого типа являются кремнийорганические соединения — *силиконы* или полисилоксаны (см. гл. VIII). Добавляют их к маслам в очень незначительных количествах (порядка 0,1%).

Многофункциональные присадки

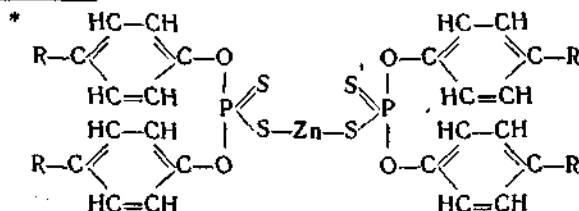
Из вышесказанного следует, что для придания нефтяным маслам высоких эксплуатационных свойств к ним надо добавлять

Таблица 37

Строение и свойства
некоторых наиболее типичных
многофункциональных присадок

Присадки	Строение	Функции
Сульфонатная АзНИИ-5	Бариевая соль сульфокислот сульфи- рованного петролатума $R-SO_2-O-Ba-O-SO_2-R$	Моющая, антикор- розионная и де- прессатор
Алкилфенольная ЦИАТИМ-339		Моющая, антикор- розионная и де- прессатор
Алкилфенольная АзНИИ-7	Бариевая соль сульфидалкилфенола 	Моющая, антикор- розионная про- тивоизносная
Алкилфенольная (конденсирован- ная с формаль- дегидом) бес- сернистая БФК-1		Моющая, антикор- розионная, анти- окислительная
Диалкилдитиофос- фатная ЛАНИ-317		Противозадирная, антиокислитель- ная, антикорро- зионная
Смешанная АзНИИ-8	Смесь присадок АзНИИ-5 и АзНИИ-7	Моющая, анти- коррозионная, де- прессатор и противоизносная

Присадки	Строение	Функции
Смешанная АзНИИ-8у	Смесь присадок АзНИИ-7 с сульфонатной СБ-3	Моющая, антикоррозионная, противозносная
Смешанная ВНИИ-НП-360	Смесь алкилфенолята бария (ВНИИ-НП-350) и цинковой соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты (ВНИИ-НП-354) *	Моющая, противозносная, антиокислительная, антикоррозионная



значительное количество разнообразных присадок. Это неудобно, дорого, а, кроме того, в ряде случаев действие одних присадок парализуется присутствием других. Поэтому наибольший интерес представляют комплексные или многофункциональные присадки, способные одновременно улучшать различные свойства масел.

Многофункциональные присадки могут представлять собой либо смеси присадок различного действия, либо специфические сложные органические соединения. В этом последнем случае наиболее эффективными оказались типичные поверхностно-активные вещества, как правило содержащие металл, серу, фосфор и другие полярные функциональные группы.

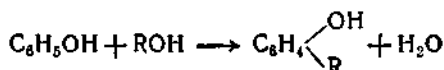
В Советском Союзе разработаны и применяются разнообразные многофункциональные присадки (табл. 37).

§ 41. Химизм синтеза различных присадок

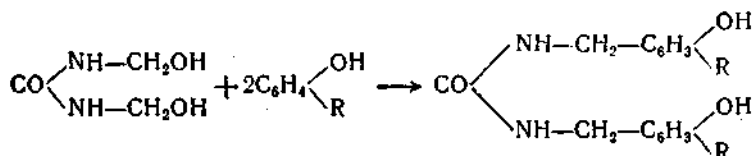
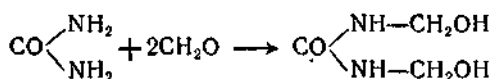
Производство сложных антиокислительных, моющих, депрессаторных, многофункциональных и других присадок осуществляется путем многостадийного органического синтеза. Сырьем для производства присадок служат такие продукты переработки нефти и нефтехимического синтеза, как парафины, сульфокислоты, алкилфенолы, спирты и различные неорганические реагенты. В качестве примера рассмотрим синтез некоторых присадок, имеющих различное химическое строение.

Синтез антиокислительной присадки АзНИИ-11 (Кулиев, Зейналова, Абдинова).

1. Алкилирование фенола α -олефинами или спиртами:

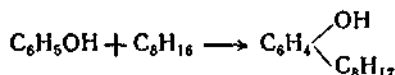


2. Конденсация мочевины и алкилфенола с формальдегидом:



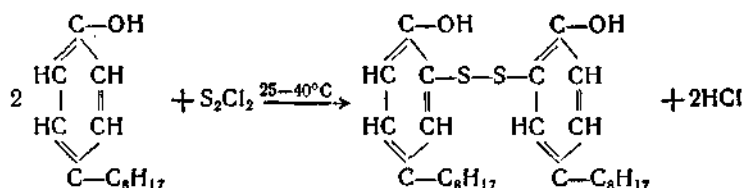
Синтез антиокислительной присадки АН-22к (Исагулянци, Тишкова, Папок, Зусева).

1. Алкилирование фенола диизобутиленом:

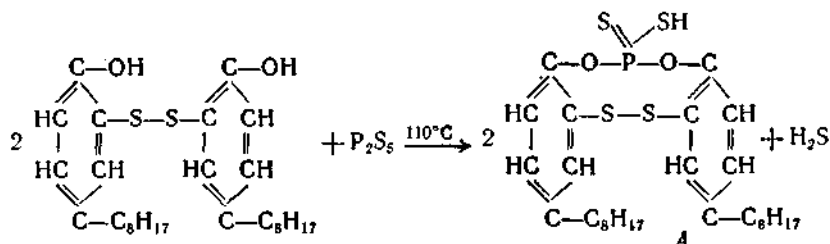


n-трет-октилфенол

2. Получение дисульфида октилфенола:



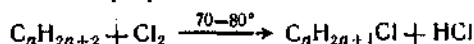
3. Получение диэфиродитиофосфорной кислоты:



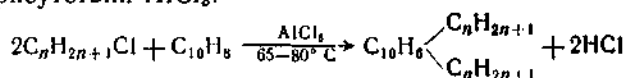
4. Получение кальциевой соли кислоты (А) обработкой ее $Ca(OH)_2$.

Синтез депрессатора АЗНИИ (Гейман, Кулиев, Шхиян).

1. Хлорирование парафина:

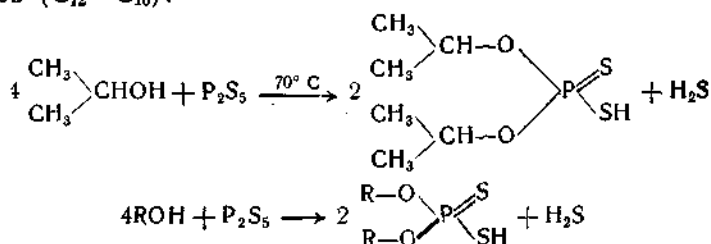


2. Конденсация хлорпарафина с нафталином в растворе керосина в присутствии $AlCl_3$:

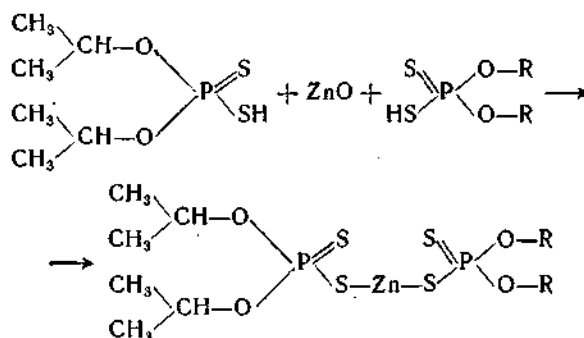


Синтез многофункциональной присадки ЛАНИ-317 (Санин, Шер, Афанасьев, Рогачевская).

1. Фосфирование изопропилового спирта и вторичных высших спиртов ($C_{12}-C_{16}$):

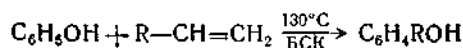


2. Нейтрализация смеси полученных диалкилдитиофосфорных кислот окисью цинка:

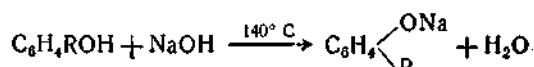


Синтез мощей присадки АСК (Монастырский).

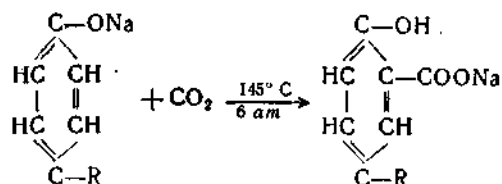
1. Алкилирование фенола α -олефинами в присутствии катализатора — бензолсульфокислоты (БСК):



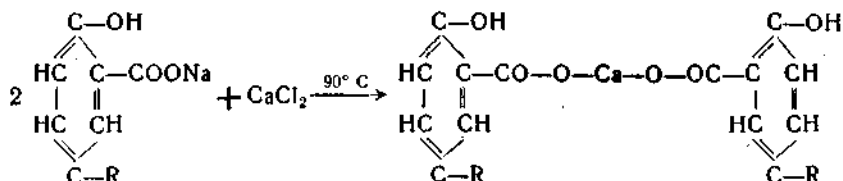
2. Получение алкилфенолята натрия:



3. Карбоксилирование алкилфенолята натрия:



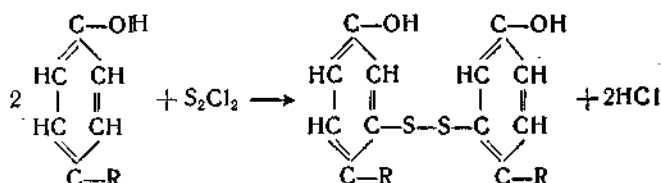
4. Получение алкилсалицилата кальция:



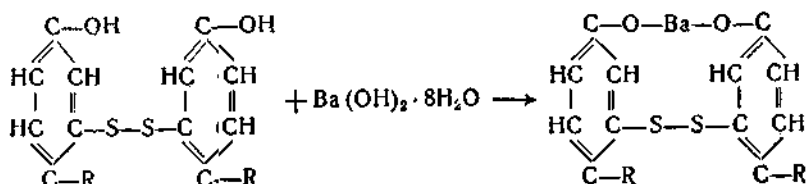
Синтез многофункциональной присадки ЦИАТИМ-339 (Дружнина и другие исследователи)

1. Получение алкилфенола алкилированием фенола полимерди-стилатом газов крекинга.

2. Получение дисульфида алкилфенола:



3. Обработка дисульфида гидратом окиси бария:



ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Нефть и углеводородные газы являются прекрасным и, пожалуй, универсальным химическим сырьем для производства огромного количества химических продуктов и потребительских товаров.

В настоящее время в очень больших масштабах и в самых разнообразных направлениях проводится вторичная переработка нефтяного и газового сырья, называемая *нефтехимическим синтезом*.

В недавнем прошлом большинство органических продуктов получалось из древесины и каменных углей. Соответственно этому важными отраслями химической индустрии были лесохимическая и углехимическая промышленности. В последние годы стала бурно развиваться *нефтехимическая промышленность*. Ближайшие перспективы ее развития исключительно благоприятны как по масштабам производства, так и по безграничному разнообразию промежуточных и конечных продуктов синтеза на базе углеводородного сырья.

Химии и технологии процессов нефтехимического синтеза посвящены специальные учебники и монографии. Поэтому в этой главе разбираются только основные пути, по которым идет развитие этой отрасли химической промышленности.

В первую очередь следует уяснить, какие конкретно углеводороды и их простейшие производные выступают в роли первичного сырья для дальнейших синтезов. После этого необходимо в самом общем виде ответить на вопрос, что именно синтезируется и производится из этого сырья.

Возможности химической переработки углеводородного сырья очень велики. Поэтому классификация по сырью или по конечным продуктам иногда бывает весьма затруднительной. Из одного и того же исходного продукта можно получить самые разнообразные вещества. И, наоборот, один и тот же продукт может быть получен из различных углеводородов. Так, например, из этилена производят: этиловый спирт и полиэтилен; этилбензол и этиленгликоль;

Таблица 38

Основные виды сырья
для нефтехимического синтеза

Сырье	Основные источники или пути получения
Метан CH_4	Природные и попутные нефтяные газы, газы крекинга и пиролиза
Этан C_2H_6	То же
Пропан C_3H_8	» »
Бутан C_4H_{10}	» »
Изобутан <i>изо</i> - C_4H_{10}	Газы каталитического крекинга Изомеризация нормального бутана
Этилен C_2H_4	Газы пиролиза этана и пропана, газы крекинга и тер-моконтактной газификации
Пропилен C_3H_6	Газы крекинга и пиролиза
Бутилены нормальные C_4H_8	Газы крекинга Дегидрирование бутана
Изобутилен <i>изо</i> - C_4H_8	Газы крекинга Изомеризация нормальных бутиленов
Дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Дегидрирование нормального бутана. Контактное разложение этилового спирта
Изопрен $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	Дегидрирование изопентана Синтез из изобутилена и формальдегида $\text{изо-C}_4\text{H}_8 + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \rightarrow$ 4, 4-диметилдноксан 1, 3 $\rightarrow \text{изо-C}_5\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Ацетилен C_2H_2	Термический и окислительный пиролиз метана
Изопентан <i>изо</i> - C_5H_{12}	Попутные газы, нефть Изомеризация нормального пентана
Циклогексан C_6H_{12}	Нефть Гидрирование бензола

Сырье	Основные источники или пути получения
Бензол C_6H_6	Термический пиролиз Каталитический риформинг узких фракций бензина Деалкилирование гомологов бензола
Толуол $C_6H_5CH_3$	Пиролиз Каталитический риформинг узких фракций бензина
Этилбензол $C_6H_5C_2H_5$	Алкилирование бензола пропиленом Пиролиз
Изопропилбензол (кумол) $C_6H_5-CH \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$	Алкилирование бензола этиленом
Ксилолы $C_6H_4(CH_3)_2$	Пиролиз средних фракций нефти Каталитический риформинг узких фракций бензина
Стирол $C_6H_5-CH=CH_2$	Дегидрирование этилбензола
α -Метилстирол $C_6H_5-\underset{\begin{matrix} \\ CH_3 \end{matrix}}{C=CH_2}$	Дегидрирование кумола
α -Олефины $C_6H_{12}-C_{16}H_{32}$	Крекинг парафинистых продуктов
Твердые и мягкие парафины C_nH_{2n+2}	Нефть Синтез из окиси углерода и водорода
Олефины изостроения до C_{16} <i>изо</i> - C_nH_{2n}	Полимеризация пропилена и бутиленов
Синтез-газ ($CO + H_2$)	Газификация твердых топлив Конверсия метана с водяным паром
Формальдегид CH_2O	Окисление метана Окисление метилового спирта
Фенол C_6H_5OH	В основном получается по методу Сергеева из кумола $C_6H_5CH \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{O} C_6H_5\overset{\begin{matrix} CH_3 \\ \end{matrix}}{C}-O-O-H \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5OH + CH_3-CO-CH_3$

Продолжение

Сырье	Основные источники или пути получения
Окись этилена $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Окисление этилена Дегидрохлорирование этиленхлоргидрина, получаемого из этилена
Хлористый винил $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Гидрохлорирование ацетилена Дегидрохлорирование дихлорэтана, получаемого из этилена

ацетальдегид и пропионовый альдегид и многие, многие другие органические соединения, а на их базе — синтетические каучуки, синтетические волокна, моющие вещества и т. д.

С другой стороны, например, дивинильный синтетический каучук можно получать из этилена, через этиловый спирт и дивинил и из бутана — дегидрированием его до дивинила. Таких примеров в нефтехимическом синтезе очень много. Поэтому правильный выбор сырья и путей его химической переработки в тот или иной конечный продукт можно сделать только после всестороннего исследования как химизма процессов, так и их техно-экономических показателей.

В качестве исходного сырья для нефтехимического синтеза наибольшее значение имеют в настоящее время углеводороды и их простейшие производные (табл. 38). Отметим, что в тех случаях, когда исходные вещества служат сырьем для получения высокомолекулярных полимерных материалов, их принято называть *мономерами*.

Перечисленные виды сырья конечно неравнозначны по своим потенциальным возможностям. Такие углеводороды, как этан, пропан, бутан, изопентан, этилбензол, являются в основном источником для получения высокоактивных непредельных углеводородов. Методами термического пиролиза и каталитического дегидрирования они перерабатываются соответственно в этилен, пропилен, бутadiены, дивинил, изопрен, стирол.

Часть перечисленных веществ служит исходным материалом для получения только одного какого-нибудь товарного продукта.

Так, например, дивинил, изопрен, α -метилстирол перерабатываются главным образом в соответствующие синтетические каучуки, хлористый винил — в полихлорвиниловую смолу, а формальдегид — в фенолформальдегидные смолы.

Циклогексан — родоначальник волокна найлон.

Изобутан используется в процессе алкилирования.

Твердые и мягкие парафины являются сырьем для окисления с целью получения высших жирных кислот и спиртов, а ксилолы — для окисления в двухосновные фталевые кислоты.

Таблица 39

Пути переработки основных видов сырья

Сырье	Пути переработки	Промежуточные или конечные продукты синтеза
Метан	Хлорирование Пиролиз Конверсия с H_2O или CO_2 Окисление Нитрование	Хлористый метил Хлористый метилен <i>Углерод</i> Четыреххлористый углерод Ацетилен Водород $\rightarrow$ аммиак $\rightarrow$ мочевины и минеральные удобрения Синтез-газ Формальдегид, метанол Нитрометан и его многочисленные производные
Этилен	Полимеризация Гидратация Алкилирование бензола Окисление Гидрохлорирование Хлорирование	Полиэтилен <i>Этилен</i> — смазочные масла Этиловый спирт Этилбензол Окись этилена Этиленхлоргидрин, этиленгликоль и многочисленные производные гл. олевого синтетического цикла Хлористый этил $\rightarrow$ тетраэтилсвинец Дихлорэтан $\rightarrow$ хлористый винил
Пропилен	Полимеризация Гидратация Алкилирование бензола Хлорирование Окисление Гидрохлорирование Синтез с аммиаком	Три-тетра- и пентамеры для синтеза моющих средств Полипропилен <i>Изопропиловый спирт</i> Кумол Аллилхлорид $\rightarrow$ глицерин и эп. хлоргидрин Акролеин $\rightarrow$ глицерин Пропиленхлоргидрин $\rightarrow$ окись пропилена, пропиленгликоль и их производные Нитрил акриловой кислоты (акрил. нитрил) — мономер для синтетического волокна нитрон и синтетического каучука
Изобутилен	Полимеризация Сополимеризация с изопреном Гидратация Алкилирование фенола	Полиизобутилен: присадки к смазочным маслам, пластмассы Бутилкаучук <i>трет-Бутиловый спирт</i> <i>трет-Бутилфенол</i>; синтетические смолы, присадки к смазочным маслам

Продолжение

Сырье	Пути переработки	Промежуточные или конечные продукты синтеза
Ацетилен	Гидратация Присоединение синильной кислоты Гидрохлорирование Присоединение уксусной кислоты Димеризация, гидрохлорирование и полимеризация	Ацетальдегид → уксусная кислота → уксусный ангидрид → ацетатное волокно и многие другие продукты органического синтеза Акрилонитрил → пластмассы, синтетические каучуки, синтетическое волокно Хлористый винил Винилацетат → поливинилацетат → синтетические волокна, пластмассы, эмульсия для лакокрасочной промышленности Винилацетилен → хлоропрен → хлоропреновый синтетический каучук Винилацетилен + ацетон → органические клеи
Бензол	Алкилирование этиленом пропиленом додеценем Окисление Нитрование Хлорирование Гидрирование	Этилбензол Кумол Додецилбензол → моющие средства Фенол Малеиновый ангидрид Нитробензол → анилин Хлорбензол и его производные Циклогексан → адипиновая кислота и гексаметилендиамина → синтетическое волокно нейлон
Фенол	Конденсация с формальдегидом Алкилирование различными углеводородами Многостадийный синтез для получения капролактама Многостадийный синтез для получения адипиновой кислоты	Новолачные и резольные смолы → фенопласты <i>n</i>-Алкилфенолы → присадки к топливам и маслам и другие продукты Синтетическое волокно капрон Синтетическое волокно нейлон или амид
Синтез-газ	Каталитический синтез углеводов Гидрирование окиси углерода Оксосинтез (реакция между окисью углерода, водородом и алкенами)	Моторные топлива, твердые парафины и церезины Метанол Альдегиды, высшие спирты → моющие средства

Сырье	Пути переработки	Промежуточные или конечные продукты синтеза
Оксид этилена	Гидратация Синтез с аммиаком Синтез с синильной кислотой Конденсация с алкил-фенолами, спиртами, аминами Конденсация с этилен-гликолем Полимеризация	Этиленгликоль → синтетическое волокно лавсан (конденсация с терефталевой кислотой) и другие многочисленные производные Этаноламины Этиленциангидрин → акрилонитрил Моющие средства, поверхностно-активные вещества Диэтиленгликоль Полигликоли

Некоторые из перечисленных исходных веществ используются не в одном, а в двух-трех главных направлениях.

Так, нормальные бутены путем дегидрирования превращаются в дивинил, а методом гидратации из них синтезируется вторично-бутановый спирт; изопропилбензол в основной массе перерабатывается на фенол и ацетон, а частично служит сырьем для получения α -метилстирола; стирол используется как мономер для получения полистирола и сополимерных синтетических каучуков.

Высшие олефины перерабатываются на спирты методом оксосинтеза, а также являются исходными материалами для производства моющих средств и присадок.

Наиболее универсальные виды сырья с точки зрения многообразия путем химической переработки следующие: метан, этилен, пропилен, изобутилен, ацетилен, бензол, фенол, синтез-газ, оксид этилена.

В табл. 39 показаны главные наиболее перспективные направления их использования.

Из приведенных далеко не полных данных видно, что химическая переработка газового и нефтехимического сырья осуществляется для получения в конечном счете самых разнообразных продуктов органического синтеза, полимерных и синтетических материалов. Среди всего многообразия можно выделить наиболее важные типы нефтехимической продукции, а именно:

пластические массы;
синтетические каучуки;
синтетические волокна;
синтетические смолы;
синтетические моющие средства и поверхностно-активные вещества;
химические удобрения;
продукты органического синтеза:
спирты, кислоты альдегиды,

кетоны, хлорпроизводные, эфиры, гликоли, полигликоли, глицерин и многочисленные их производные, имеющие широкое и разностороннее применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в быту;
присадки к топливам и маслам;
синтетические смазочные масла.

На современном этапе нефтехимической промышленности этот перечень характеризует и определяет основные направления использования газового и нефтяного сырья.

Сравнительно недавно выявилось еще одно чрезвычайно важное и интересное направление — *биосинтез белковых веществ* из жидких предельных углеводородов.

Еще в недалеком прошлом перед нефтехимией ставилась задача — освободить пищевое сельскохозяйственное сырье для прямого назначения.

Эта задача успешно выполняется.

Этиловый спирт в настоящее время получают не из зерна или картофеля методом брожения, а из этилена путем гидратации. Синтетические моющие средства и лакокрасочные материалы на основе синтетических смол освобождают животные жиры и растительные масла, потребляемые в мыловаренной промышленности и в производстве натуральной олифы. Внедрение синтетических клеев позволит перерабатывать казеин на продовольственные продукты, а не тратить его на казеиновый клей для фанерной промышленности. Эти примеры можно еще значительно приумножить. Однако в настоящее время имеется возможность на базе углеводородов нефти не только заменять в различных синтезах пищевое сырье, но и *создавать* кормовые вещества для животных, а в недалеком будущем, вероятно, и пищевые продукты для человека.

Сущность биосинтеза из нефти заключается в том, что определенные виды бактерий избирательно перерабатывают жидкие парафиновые углеводороды нормального строения из смеси с другими углеводородами. Таким образом, газойли, керосины и другие средние фракции парафинистых нефтей могут быть подвергнуты биологической депарафинизации, а в виде «отходов» получается при этом биомасса, состоящая в среднем на 50% из белков (дрожжи). Для осуществления процесса необходимо присутствие кислорода и питательных солей, содержащих N, P, K и Mg. Кислород нужен как для выработки энергии, т. е. для дыхания, без чего невозможны жизнедеятельные процессы в бактериальной массе, так и для самого биосинтеза клеток.

По данным французского исследователя Шампанья клеточное вещество микроорганизмов, получающихся при биологической депарафинизации, представляет собой *белково-витаминные концентраты*. Исследования этих белков показали, что они содержат те же самые аминокислоты и примерно в тех же соотношениях, какие имеются в животных белках. Исключение составляет аминокислота *метионин*, содержание которой в дрожжах не превышает 30% от нормы. Однако синтез метионина из пропилена хорошо освоен, и его можно добавлять к питательной биомассе. Расчеты показывают, что скорость производства белков с помощью бактерий из парафиновых углеводородов нефти в 2500 раз больше, чем в животноводстве.

Итак, жидкие парафины нефти приобрели значение одного из важнейших видов сырья. Их концентрирование, т. е. выделение из керосинов и дизельных фракций парафинистых нефтей при необходимости может быть легко осуществлено в процессе карбамидной депарафинизации.

В настоящее время ведутся широкие исследовательские и опытные работы по биосинтезу белков из нефти, и в ближайшее время начнется их промышленное производство. К 1970 г. в СССР намечается уже выпускать до 1 млн. тонн белково-витаминных концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

- А. Ф. Добрянский, *Химия нефти*, Гостоптехиздат, 1961.
- С. С. Наметкин, *Химия нефти*, Изд. АН СССР, 1955.
- С. Н. Попов, *Химия нефти и газа*, Изд. Львовского университета, 1960.
- С. Р. Сергненко, *Высокомолекулярные соединения нефти*, Гостоптехиздат, 1959.
- Ф. Д. Россияни, Б. Дж. Мэйр, А. Дж. Стрейф, *Углеводороды нефти*, Гостоптехиздат, 1957.
- Я. Б. Чертков, *Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах*, Изд. «Химия», 1964.
- Нефти восточных районов СССР*, Справочная книга под редакцией С. Н. Павловой, З. В. Дриацкой, Гостоптехиздат, 1962.
- К. Ван-Нес и Х. Ван-Вестен, *Состав масляных фракций нефти и их анализ*, ИЛ, 1954.
- Моторные, реактивные и ракетные топлива (IV изд.)* под редакцией К. К. Папок, Е. Г. Семенидо, Гостоптехиздат, 1962.
- А. А. Введенский, *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*, Гостоптехиздат, 1960.
- К. А. Червинский, *Управление реакциями нефтехимического синтеза*, Изд. «Химия», 1964.
- П. И. Лукьянов, А. Г. Басистов, *Пиролиз нефтяного сырья*, Гостоптехиздат, 1962.
- Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах*, тт. I, II, III, IV, V, VI, Гостоптехиздат, 1958—1964.
- Б. Т. Брукс, С. Э. Бурд, С. С. Куртц, Л. Шмерлинг, *Химия углеводородов нефти*, т. 2, Гостоптехиздат, 1958.
- Б. Н. Долгов, *Катализ в органической химии*, Госхимиздат, 1959.
- Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности* под редакцией проф. П. Эммета, Гостоптехиздат, 1959.
- А. А. Петров, *Каталитическая изомеризация углеводородов*, Изд. АН СССР, 1960.
- А. Ф. Красюков, *Нефтяной кокс*, Гостоптехиздат, 1963.
- И. М. Индюков, И. И. Сидорчик, *Низкомолекулярные ароматические углеводороды из нефтяного сырья*, Баку, 1964.
- В. П. Суханов, *Каталитические процессы в нефтепереработке*, Гостоптехиздат, 1963.
- А. Д. Сулимов, *Каталитический риформинг бензинов*, Изд. «Химия», 1964.
- Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки*, т. I, II, III, IV, Гостоптехиздат, 1960—1963.
- А. И. Динцес, А. В. Дружинина, *Синтетические смазочные масла*, Гостоптехиздат, 1958.
- Журналы: Нефтехимия АН СССР и Химия и технология топлив и масел.*

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

Иванова Л. В., Корнеев М. И., Юзбашев В. Н.
Технология переработки нефти и газа. Цена 95 коп.

В книге излагаются сведения о нефти и газе как сырье для производства топлив, масел и для нефтехимической промышленности; описаны свойства, состав и классификация нефтей, требования к переработке, процессы прямой перегонки, термического и каталитического крекинга, переработка природных и попутных газов.

Книга является основным учебником для учащихся нефтяных техникумов и может служить практическим пособием для среднего технического персонала и квалифицированных рабочих нефтегазоперерабатывающих заводов.

**Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа,
часть III. Очистка нефтепродуктов.
Цена 97 коп.**

Книга посвящена химии и технологии очистки нефтепродуктов. Описываются промышленные методы щелочной, сернокислой, селективной, адсорбционной и гидрогенизационной очистки топлив и масел, современные методы депарафинизации нефтепродуктов, методы и технология производства консистентных смазок, основных присадок и синтетических масел.

Книга является основным учебником для студентов нефтяных вузов по специальности «Технология нефти и газа». Она может также служить практическим руководством для инженерно-технического персонала нефтегазоперерабатывающих предприятий.

Книги можно приобрести в магазинах „Союзкнига“ и специализированных магазинах: № 21 „Книги по химии“ Ленинград, Д-11, Невский пр., 29 и № 8 „Техническая книга“ — Москва, К-50, ул. Медведева, 1.

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“

ИМЕЕТСЯ В ПРОДАЖЕ

Севастьянов М. И. Ремонт и эксплуатация технологических трубопроводов. Цена 63 коп.

В книге описаны технологические трубопроводы нефтеперерабатывающих, химических и газовых заводов, освещены способы наблюдения за состоянием трубопроводов и защита их от коррозии, подготовка к ремонту, технология ремонта, приемка, испытание и ввод в эксплуатацию трубопроводов после ремонта.

Книга предназначена в качестве практического руководства для рабочих, бригадиров и мастеров службы главного механика нефтеперерабатывающих, химических и газовых заводов.

Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа, ч. II Деструктивная переработка нефти и газа. Цена 1 р.

Во второй части учебника рассмотрены основы химизма и кинетики термического крекинга углеводородного сырья, промышленные процессы термического и каталитического крекинга, коксообразование, каталитический риформинг бензино-лигроиновых фракций нефти, переработка углеводородных газов. Описаны эксплуатация установок термического и каталитического крекинга, комплексные схемы переработки нефти на топливо и сырье для нефтехимического синтеза, комбинирование и укрупнение установок.

Книга является основным учебником для студентов нефтяных вузов по специальности «Технология нефти и газа». Она может также служить пособием для инженерно-технического персонала нефтеперерабатывающих предприятий.

Книги можно приобрести в магазинах «Союзкнига» и специализированных магазинах: № 21 «Книги по химии» Ленинград, Д-11, Невский пр., 29 и № 8 «Техническая книга» — Москва, К-50, ул. Медведова, 1.