



# ТопливоПромПрисадки

Группа компаний Бронт «BRONT» компания

ООО «ТопливоПромПрисадки»

620137 г. Екатеринбург, пр. Промышленный, 26, Деловой дом, оф. 413.

E-mail: [toplivopromprisadki@yandex.ru](mailto:toplivopromprisadki@yandex.ru); [www.toplivopromprisadki.ru](http://www.toplivopromprisadki.ru)

тел/факс (343)379-20-29, 379-49-81

## ХИМИЯ И МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ.

Нефть – это природная жидкая смесь разнообразных углеводородов с небольшим количеством других органических соединений; ценное полезное ископаемое, залегающее часто вместе с газообразными углеводородами (попутные газы, природный газ).

### **ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ**

Соединения сырой нефти – это сложные вещества, состоящие из пяти элементов – С, Н, S, О и N, причем содержание этих элементов колеблется в пределах 82–87% углерода, 11–15% водорода, 0,01–6% серы, 0–2% кислорода и 0,01–3% азота.

#### **Углеводороды**

– основные компоненты нефти и природного газа. Простейший из них – метан  $\text{CH}_4$  – является основным компонентом природного газа. Все углеводороды могут быть подразделены на алифатические (с открытой молекулярной цепью) и циклические, а по степени ненасыщенности углеродных связей – на парафины и циклопарафины, олефины, ацетилены и ароматические углеводороды.

#### **Парафиновые**

углеводороды (общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ) относительно стабильны и неспособны к химическим взаимодействиям. Соответствующие олефины ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) и ацетилены ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ) обладают высокой химической активностью: минеральные кислоты, хлор и кислород реагируют с ними и разрывают двойные и тройные связи между атомами углерода и переводят их в простые одинарные; возможно, благодаря их высокой реакционной способности такие углеводороды отсутствуют в природной нефти. Соединения с двойными и тройными связями образуются в крекинг-процессе при удалении водорода из парафиновых углеводородов во время деструкции последних при высоких температурах.

#### **Циклопарафины**

составляют важную часть большинства нефтей. Они имеют то же относительное количество атомов углерода и водорода, что и олефины. Циклопарафины (называемые также нафтенами) менее реакционноспособны, чем олефины, но более, чем парафины с открытой углеродной цепью. Часто они представляют собой главную составную часть низкокипящих дистиллятов, таких, как бензин, керосин и лигроин, полученных из сырой нефти.

#### **Ароматические углеводороды**

имеют циклическое строение; циклы состоят из шести атомов углерода, соединенных попеременно одинарной и двойной связью. В легких нефтепродуктах из дистиллятов каменноугольного дегтя ароматические углеводороды присутствуют в больших количествах, чем в первичных и крекинг-дистиллятах нефти. Они входят в состав бензина. В заметных количествах такие соединения присутствуют только в некоторых сырых нефтях, например на месторождениях о. Борнео (Калимантан). Они могут быть получены дегидрированием циклогексанов нефти с использованием катализаторов и высоких температур.

#### **Сернистые соединения.**

Наряду с углеводородами нефти содержат органические соединения серы, кислорода и азота. Сернистые соединения имеют характер либо открытых, либо замкнутых цепей. Примером первых являются алкил-сульфиды и меркаптаны.

Многие сернистые соединения нефти представляют собой производные тиофена – гетероциклического соединения, молекула которого построена как бензольное кольцо, где две  $\text{CH}$ -группы заменены на атом серы. Большая часть сернистых соединений сосредоточена в тяжелых фракциях нефтей, соответствующих гидрированным тиофенам и тиофанам. Сера в нефтях – нежелательный компонент. Сернистые соединения обычно имеют резкий неприятный запах и часто коррозионноактивны как в природном виде, так и в виде продуктов горения. Для удаления серы и ее соединений разработано много специальных процессов очистки.

#### **Кислородные соединения.**

Некоторые имеющиеся в нефтях кислородные соединения относятся к нафтеновым кислотам. Соединения этого типа встречаются довольно часто, и содержание их в некоторых нефтях России и Калифорнии достигает одного и более процента. Медьсодержащие нафтены используются как консерванты дерева, а кобальт-, марганец- и свинецсодержащие – как отвердители красок и лаков.

Фенолы (производные ароматических углеводородов, в которых присутствует гидроксильная группа OH), обнаружены в дистиллятах нефтей США, Японии и Польши. Эти соединения обычно являются продуктом крекинг-процессов, поскольку большей частью обнаруживаются в крекинг-дистиллятах и лишь частично в первичных дистиллятах. Промышленное производство креозолов (производных ароматических углеводородов, в которых присутствуют как гидроксильная, так и метильная группы), из крекинг-дистиллятов калифорнийских нефтей экономически выгодно, даже несмотря на их низкое содержание (менее 0,01%).

#### **Азотсодержащие соединения.**

Содержание азота в нефтях изменяется от следов до 3%. Азотсодержащие соединения в нефтях представлены соединениями ряда хинолина, частично или полностью насыщенными водородом и другими органическими радикалами; эти соединения, как правило, находятся в высококипящих фракциях сырых нефтей, начиная с керосина.

#### **Неорганические соединения.**

Почти все нефти содержат небольшое количество неорганических соединений, которые остаются в виде золы после сгорания нефтей. Зола содержит кремнезем, алюминий, известь, оксиды железа и марганца. Используя такие методы, как экстракция растворителем, иногда выгодно получать соединения ванадия из сажи, образующейся при сгорании ванадийсодержащих нефтей. Однако, как правило, использование нефтяной золы ныне весьма ограничено.

#### **ОЧИСТКА И ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ**

**Обычная сырая нефть из скважины** – это зеленовато-коричневая легко воспламеняющаяся маслянистая жидкость с резким запахом. На промыслах она хранится в крупных резервуарах, откуда транспортируется танкерами или по трубопроводам в резервуары перерабатывающих заводов. На многих заводах различные типы сырых нефтей разделяются по их свойствам согласно результатам предварительной лабораторной переработки. Она указывает приблизительное количество бензина, керосина, смазочных масел, парафина и мазута, которое можно выработать из данной нефти. Химически нефти очень различны и изменяются от парафиновых, которые состоят большей частью из парафиновых углеводородов, до нафтеновых или асфальтеновых, которые содержат в основном циклопарафиновые углеводороды; существует много промежуточных или смешанных типов. Парафиновые нефти по сравнению с нафтеновыми или асфальтеновыми обычно содержат больше бензина и меньше серы и являются главным сырьем для получения смазочных масел и парафинов. Нафтеновые типы сырых нефтей, в общем, содержат меньше бензина, но больше серы и мазута, а также асфальта.

#### **НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД** на о.Кюрасао (Вест-Индия)

Сырая нефть содержит некоторое количество растворенного газа, который соответствует по составу и строению природным газам и состоит из легких парафиновых углеводородов. Жидкая фаза сырой нефти содержит сотни углеводородов и других соединений, имеющих точку кипения от 38° С до примерно 430° С, причем процентное содержание каждого из углеводородов невелико. Например, бензиновая фракция может содержать до 200 индивидуальных углеводородов, однако в типичном бензине присутствует лишь около 60 углеводородов – от метана с т.кип. –161° С до мезитилена (ароматического углеводорода), с т.кип. 165° С. Они включают парафины, циклопарафины и ароматические соединения, но олефины отсутствуют. Огромный труд, необходимый для анализа состава углеводородов бензинов, делает практически невозможным проведение этих исследований при обычных шаблонных определениях. Что касается соединений, кипящих при температурах выше 165° С, присутствующих в керосине и высококипящих дистиллятах и остатках, трудности идентификации отдельных компонентов возрастают из-за большого количества соединений, перекрывания их температур кипения и возрастающей тенденции высококипящих соединений к разрушению при нагревании. Поэтому все горючие нефтяные продукты подразделяются на фракции по температурным пределам их кипения и по плотности, а не по химическому составу.

Соединения, присутствующие в асфальтах и подобных им тяжелых остаточных продуктах, чрезвычайно сложны. Анализы показывают, что они представляют собой полициклические соединения. См. также

**СТАДИИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА.** Сырая нефть и газ должны пройти серию стадий в процессе их очистки и переработки, прежде чем они превратятся в окончательные продукты, применяемые в промышленности и быту. После подъема под действием давления газа или воды в полевой (промысловый) сепаратор природный газ и легкий природный бензин удаляются, а жидкая нефть сохраняется. Серия насосных станций, работающих обычно в режиме эстафеты, подает нефть по трубопроводам в хранилища нефтеперерабатывающих предприятий. Там, путем термической обработки в ректификационных колоннах, происходит разделение на бензин, керосин, различные типы газойля, масляные дистилляты и тяжелые остатки, а затем их индивидуальная очистка.

#### **ПЕРЕГОНКА**

##### **Периодическая перегонка.**

На начальных этапах развития нефтехимической промышленности сырая нефть подвергалась так называемой периодической перегонке в вертикальном цилиндрическом перегонном аппарате. Процессы дистилляции были неэффективны, потому что отсутствовали ректификационные колонны и не получалось чистого разделения продуктов перегонки.

##### **Трубчатые перегонные аппараты.**

Развитие процесса периодической перегонки привело к использованию общей ректификационной колонны, из которой с различных уровней отбирались дистилляты с разной температурой кипения. Эта система используется и сегодня. Поступающая нефть нагревается в змеевике примерно до 320° С, и

разогретые продукты подаются на промежуточные уровни в ректификационной колонне. Такая колонна может иметь от 30 до 60 расположенных с определенным интервалом поддонов и желобов, каждый из которых имеет ванну с жидкостью. Через эту жидкость проходят поднимающиеся пары, которые омываются стекающим вниз конденсатом. При надлежащем регулировании скорости обратного стекания (т.е. количества дистиллятов, откачиваемых назад в колонну для повторного фракционирования) возможно получение бензина наверху колонны, керосина и светлых горючих дистиллятов точно определенных интервалов кипения на последовательно снижающихся уровнях. Обычно для того, чтобы улучшить дальнейшее разделение, остаток от перегонки из ректификационной колонны подвергают вакуумной дистилляции.

**Конструкция ректификационных колонн** в нефтеперерабатывающей промышленности становится произведением искусства, в котором ни одна деталь не остается без внимания. Путем очень точного контроля температуры, давления, а также потоков жидкостей и паров разработаны методы сверхтонкого фракционирования. Эти колонны достигают высоты 60 м и выше и позволяют разделять химические соединения, т.кп. которых отличается менее чем на 6° С. Они изолированы от внешних атмосферных воздействий, а все этапы дистилляции автоматически контролируются. Процессы в некоторых таких колоннах происходят в условиях высоких давлений, в других – при давлениях, близких к атмосферному; аналогично температуры изменяются от экстремально высоких до значений ниже -18° С.

### **ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ**

Склонность к дополнительному разложению более тяжелых фракций сырых нефтей при нагреве выше определенной температуры привела к очень важному успеху в использовании крекинг-процесса. Когда происходит разложение высококипящих фракций нефти, углерод-углеродные связи разрушаются, водород отрывается от молекул углеводородов и тем самым получается более широкий спектр продуктов по сравнению с составом первоначальной сырой нефти. Например, дистилляты, кипящие в интервале температур 290–400° С, в результате крекинга дают газы, бензин и тяжелые смолоподобные остаточные продукты. Крекинг-процесс позволяет увеличить выход бензина из сырой нефти путем деструкции более тяжелых дистиллятов и остатков, образовавшихся в результате первичной перегонки.

Выход кокса определяется природой перерабатываемого сырья и степенью рециклизации наиболее тяжелых фракций.

Как правило, из исходного крекируемого объема образуется примерно 15–25% лигроина и 35–50% газойля (т.е. легкого дизельного топлива) наряду с крекинг-газами и коксом. Последний используется в основном как топливо, исключая образующиеся специальные виды кокса (один из них является продуктом обжига и используется при производстве углеродных электродов). Коксование до сих пор пользуется популярностью главным образом как процесс подготовки исходного материала для каталитического крекинга.

### **КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ**

Катализатор – это вещество, которое ускоряет протекание химических реакций без изменения сути самих реакций. Каталитическими свойствами обладают многие вещества, включая металлы, их оксиды, различные соли.

#### **Процесс Гудри.**

Исследования Э.Гудри огнеупорных глин как катализаторов привели к созданию в 1936 эффективного катализатора на основе алюмосиликатов для крекинг-процесса.

Среднекипящие дистилляты нефти в этом процессе нагревались и переводились в парообразное состояние; для увеличения скорости реакций расщепления, т.е. крекинг-процесса, и изменения характера реакций эти пары пропускались через слой катализатора. Реакции происходили при умеренных температурах 430–480° С и атмосферном давлении в отличие от процессов термического крекинга, где используются высокие давления. Процесс Гудри был первым каталитическим крекинг-процессом, успешно реализованным в промышленных масштабах.

Целью большинства крекинг-процессов является достижение оптимального выхода бензина. При крекинге происходят распад тяжелых молекул, а также сложные процессы синтеза и перестройки структуры молекул углеводородов. Влияние разных катализаторов различно. Некоторые из них, такие, как оксиды хрома и молибден, ускоряют реакцию дегидрогенизации (отщепление водорода). Глины и специальные алюмосиликатные составы, используемые в промышленном каталитическом крекинге, способствуют ускоренному разрыву углерод-углеродных связей больше, чем отрыву водорода. Они также способствуют изомеризации линейных молекул в разветвленные. Эти составы замедляют полимеризацию (см. ниже) и образование дегтя и асфальта, так что нефти не просто деструктурируются, а обогащаются полезными компонентами.

### **РИФОРМИНГ**

**Риформинг** – это процесс преобразования линейных и нециклических углеводородов в бензолоподобные ароматические молекулы. Ароматические углеводороды имеют более высокое октановое число, чем молекулы других углеводородов, и поэтому они предпочтительней для производства современного высокооктанового бензина.

При термическом риформинге, как и при каталитическом крекинге, основная цель состоит в превращении низкооктановых бензиновых компонентов в более высокооктановые. Процесс обычно применяется к парафиновым фракциям прямой перегонки, кипящим в пределах 95–205° С. Более легкие фракции редко подходят для таких превращений.

**Существуют два основных вида риформинга** – термический и каталитический. В первом соответствующие фракции первичной перегонки нефти превращаются в высокооктановый бензин

только под воздействием высокой температуры; во втором преобразование исходного продукта происходит при одновременном воздействии как высокой температуры, так и катализаторов. Более старый и менее эффективный термический риформинг используется кое-где до сих пор, но в развитых странах почти все установки термического риформинга заменены на установки каталитического риформинга.

Если бензин является предпочтительным продуктом, то почти весь риформинг осуществляется на платиновых катализаторах, нанесенных на алюминийоксидный или алюмосиликатный носитель.

Большинство установок риформинга – это установки с неподвижным слоем. (Процесс каталитического риформинга, в котором используется стационарный катализатор, называется платформингом.) Но под действием давления ок. 50 атм (при получении бензина с умеренным октановым числом) активность платинового катализатора сохраняется примерно в течение месяца. Установки, в которых используется один реактор, приходится останавливать на несколько суток для регенерации катализатора. В других установках используется несколько реакторов с одним добавочным, где проводится необходимая регенерация. Жизнь платинового катализатора сокращается при наличии серы, азота, свинца и других «ядов». Там, где эти компоненты представляют проблему, обычно до входа в реактор проводят предварительную обработку смеси водородом (т.н. гидроочистка, когда до подачи в реактор нефтяных потоков – бензинов прямой перегонки – их пропускают через водородсодержащие газы, которые связывают вредные компоненты и снижают их содержание до допустимых пределов). Некоторые реакторы с неподвижным слоем заменяются на реакторы с непрерывной регенерацией катализатора. В этих условиях катализатор перемещается через реактор и непрерывно регенерируется.

Реакции, в результате которых при каталитическом риформинге повышается октановое число, включают:

- 1) дегидрирование нафтенов и их превращение в соответствующие ароматические соединения;
- 2) превращение линейных парафиновых углеводородов в их разветвленные изомеры;
- 3) гидрокрекинг тяжелых парафиновых углеводородов в легкие высокооктановые фракции;
- 4) образование ароматических углеводородов из тяжелых парафиновых путем отщепления водорода.

Большинство богатых водородом газов, выделяющихся в этих установках, используются при гидрокрекинге и т.п.

#### **ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНА**

Кроме крекинга и риформинга существует несколько других важных процессов производства бензина. Первым из них, который стал экономически выгодным в промышленных масштабах, был процесс полимеризации, который позволил получить жидкие бензиновые фракции из олефинов, присутствующих в крекинг-газах.

##### **Полимеризация.**

Полимеризация пропилена – олефина, содержащего три атома углерода, и бутилена – олефина с четырьмя атомами углерода в молекуле дает жидкий продукт, который кипит в тех же пределах, что и бензин, и имеет октановое число от 80 до 82. Нефтеперерабатывающие заводы, использующие процессы полимеризации, обычно работают на фракциях крекинг-газов, содержащих олефины с тремя и четырьмя атомами углерода.

##### **Алкилирование.**

В этом процессе изобутан и газообразные олефины реагируют под действием катализаторов и образуют жидкие изопарафины, имеющие октановое число, близкое к таковому у изооктана. Вместо полимеризации изобутилена в изооктен и затем гидрогенизации его в изооктан, в данном процессе изобутан реагирует с изобутиленом и образуется непосредственно изооктан.

Все процессы алкилирования для производства моторных топлив производятся с использованием в качестве катализаторов либо серной, либо фтороводородной кислоты при температуре сначала 0–15° С, а затем 20–40° С.

##### **Изомеризация.**

Другой важный путь получения высокооктанового сырья для добавления в моторное топливо – это процесс изомеризации с использованием хлорида алюминия и других подобных катализаторов.

Изомеризация используется для повышения октанового числа природного бензина и нафтенов с прямолинейными цепями. Улучшение антидетонационных свойств происходит в результате превращения нормальных пентана и гексана в изопентан и изогексан. Процессы изомеризации приобретают важное значение, особенно в тех странах, где каталитический крекинг с целью повышения выхода бензина проводится в относительно незначительных объемах. При дополнительном этилировании, т.е. введении тетраэтилсвинца, изомеры имеют октановые числа от 94 до 107 (в настоящее время от этого способа отказались ввиду токсичности образующихся летучих алкилсвинцовых соединений, загрязняющих природную среду).

##### **ГИДРОКРЕКИНГ**

Ранние работы по получению жидкого топлива из углей путем гидрирования под высоким давлением (процесс Бергуса) проводились главным образом в Германии с использованием весьма сильных катализаторов, таких, как оксиды молибдена, которые либо нечувствительны к присутствию серы, либо в значительной степени сохраняют свою активность после прошедшей сульфатизации. Для этого были необходимы следующие параметры: давление до 280 атм, температура ок. 450° С и катализатор.

Давления, используемые в современных процессах гидрокрекинга, составляют от примерно 70 атм для превращения сырой нефти в сжиженный нефтяной газ (LP-газ) до более чем 175 атм, когда

происходят полное коксование и с высоким выходом превращение паробразной нефти в бензин и реактивное топливо. Процессы проводят с неподвижными слоями (реже в кипящем слое) катализатора. Процесс в кипящем слое применяется исключительно для нефтяных остатков – мазута, гудрона. В других процессах также использовались остаточное топливо, но в основном – высококипящие нефтяные фракции, а кроме того, легкокипящие и среднестиллятные прямогонные фракции.

**Катализаторами** в этих процессах служат сульфидированные никель-алюминиевые, кобальт-молибден-алюминиевые, вольфрамовые материалы и благородные металлы, такие, как платина и палладий, на алюмосиликатной основе.

Там, где гидрокрекинг сочетается с каталитическим крекингом и коксованием, не менее 75–80% сырья превращается в бензин и реактивное топливо. Выработка бензина и реактивных топлив может легко изменяться в зависимости от сезонных потребностей. При высоком расходе водорода выход продукции на 20–30% выше, чем количество сырья, загружаемого в установку. С некоторыми катализаторами установка работает эффективно от двух до трех лет без регенерации.

Необходимость уменьшения загрязнения воздуха в промышленных районах США, Западной Европы и Японии обуславливает значительное увеличение использования процессов гидрирования для десульфатизации дистиллятов и остаточных топлив. Процессы гидрокрекинга, предназначенные главным образом для удаления серы при невысоких требованиях к выходу продукции, известны как «гидроочистка».

Газообразные легкие фракции прежде всего проходят через вакуумную установку для сжижения, затем полученный на этой стадии газоль проходит десульфуризацию гидроочисткой, прежде чем вновь смешивается с некоторыми вакуумными остатками и другими низкосернистыми легкими фракциями сырой нефти.

### **ОЧИСТКА ЛЕГКИХ ПРОДУКТОВ**

Гидроочистка в настоящее время – наиболее распространенный метод гидрогенизации олефинов и повышения качества легких продуктов за счет удаления серы и других примесей. По экономическим причинам, а также из-за проблем, связанных с примесями воздуха и воды, применяются и другие методы, например использование сульфида свинца в качестве катализатора в регенеративных растворителях и предварительное рафинирование с применением высоковольтных электропечей для лучшего отделения очищающего реагента от получаемого продукта.

### **МАСЛА И СМАЗКИ**

Нефтяная промышленность поставляет масла и смазки, различающихся по вязкости от жидких, почти как вода, до консистенции патоки. Как и в случае с другими нефтяными фракциями и продуктами, появились новые методы их производства – экстракция и деасфальтизация растворителями и др.

#### **Экстракция растворителями.**

К промышленным растворителям относятся хлорекс, фурфурол (побочный продукт переработки овсяной шелухи), нитробензол, фенолы, метилэтилкетоны и пр. Экстракция растворителями осуществляется обычно в режиме противотока (поток масел идет в одном направлении, а растворителя – в противоположном), что позволяет проводить более выборочное растворение и более глубокую очистку. При еще более избирательной процедуре колонна наполняется пористой средой (выполненной, например, в виде перфорированных пластин).

#### **Сжиженный пропан.**

Эффективность обработки смазочных масел повышается при использовании сжиженного пропана под давлением. Этот парафиновый углеводород (т. кип.  $-42^{\circ}\text{C}$ ) практически не оказывает растворяющего действия на асфальты и очень слабо растворяет твердые парафины при низких температурах. Тем не менее, регулируя и подбирая температуру и соотношения растворитель/масла, можно успешно удалять асфальт и твердые парафины.

#### **Депарафинизация растворителями.**

Депарафинизация растворителями – важный этап производства смазочных масел. Депарафинизация неочищенных или очистка смазочных масел дает разнообразные продукты – от светлых веретенных масел до тяжелых вакуумных смазок и товарных парафинов. Наиболее широко используются для депарафинизации смеси метилэтилкетона и толуола или бензола и ацетона.

### **КРЕКИНГ-ГАЗ**

Вторичные газообразные продукты получают из нефти в результате различных процессов крекинга. Тяжелые фракции при крекинге дают бензин, а бензиновые фракции умеренно крекируются с увеличением октанового числа. Газы, получающиеся при этих процессах, могут составлять 2–10% (масс.) от крекируемой нефти; они заметно отличаются от природных нефтяных газов. Главная их особенность – наличие олефинов, которые полностью отсутствуют в природных газах. В газах высокотемпературного крекинга может содержаться 50% олефинов, включая этилен, пропилен и бутилены. Как правило, олефины составляют более 10–25%. Крекинг-газы обычно содержат также небольшое количество водорода. Температура крекинга  $540^{\circ}\text{C}$  или выше при невысоком давлении благоприятна для образования этилена, а более умеренные температуры  $455\text{--}480^{\circ}\text{C}$  и высокое давление – для образования меньшего количества этилена и пропорционально большего количества пропилена и бутиленов.

### **БЕНЗИН**

Бензин – самый важный продукт переработки нефти; из сырой нефти производится до 50% бензина. Эта величина включает природный бензин, бензин крекинг-процесса, продукты полимеризации, сжиженные нефтяные газы и все продукты, используемые в качестве промышленных

моторных топлив. Каждому процессу переработки нефти предъявляются требования по количеству и качеству производимого бензина.

#### **Состав.**

Промышленный бензин представляет собой смесь углеводородов в интервале т.кип. 30–200° С. Некоторые бутаны, кипящие при температуре ниже 38° С, имеют высокое давление паров. Углеводороды в бензине включают многие изопарафины, а также ароматические углеводороды и нафтены, а в бензинах, полученных при крекинге, содержится от 15 до 25% олефинов. Октановое число углеводородов снижается в следующем порядке: изопарафины > ароматические > олефины > нафтены > *n*-парафины. Имеются различия между компонентами каждой из этих групп, зависящие от структуры молекул и точки кипения. Различные компоненты дают свой вклад в октановое число бензиновых смесей.

Крекинг-бензины содержат значительный процент тех компонентов, при смешении которых образуется моторное топливо. Однако их прямое использование во многих странах законодательно ограничивается, поскольку они содержат заметное количество олефинов, а именно олефины являются одной из главных причин образования фотохимического смога.

#### **Классификация бензинов.**

Бензины классифицируются по разным основаниям, включая интервалы температур кипения, октановое число, содержание серы.

#### **Интервалы температур кипения.**

Большинство бензинов кипит в интервале 30–200° С. 50%-ная точка, т.е. температура, при которой кипит половина компонентов смеси и которая определяет состав смеси во время прогрева двигателя, а частично и при разгоне транспортного средства, располагается в пределах 98–104° С. Высокое содержание низкокипящих компонентов, таких, как бутаны и пентаны, обуславливает исключительно высокое давление паров и в теплое время является причиной образования паровых пробок, когда газовые пузырьки препятствуют течению топлива по узким трубам двигателей и тепловых установок. В то же время недостаток низкокипящих компонентов служит причиной трудностей запуска двигателя зимой. 90%-ная точка кипения бензина определяет время прогрева двигателя и эффективность использования топлива.

#### **Октановое число.**

Октановое число – наиболее важная характеристика бензина. Оно обычно определяется в одноцилиндровой стационарной установке, снабженной различными приборами для регистрации склонности к детонации. Нормальный гептан (семь атомов углерода в линейной цепи) детонирует очень легко; для него принято нулевое октановое число. Изооктан (восемь атомов углерода в разветвленной цепи) не детонирует до тех пор, пока не будут достигнуты экстремальные условия давления, температуры и нагрузки; для него произвольно установлено октановое число 100. При испытании бензина с неизвестными детонационными свойствами его сравнивают со смесью гептана и изооктана, имеющей такую же способность к детонации, как и испытуемый бензин; октановое число бензина – это процентное содержание изооктана в такой смеси. Октановое число, определенное таким образом, не всегда соответствует характеристике в многоцилиндровом двигателе в дорожных условиях при изменяющихся скоростях, нагрузках и ускорениях.

В нефтяной промышленности используются два метода, делающие это сравнение более реальным, – моторный метод и исследовательский метод. Октановое число определяется как среднее из двух таких определений.

#### **Присадки.**

Практически все бензины содержат различные присадки, в том числе ингибиторы смолообразования и небольшое количество красителя. Законодательством многих промышленно развитых стран существенно снижен допустимый уровень соединений свинца в бензине (этилированный бензин, т.е. содержащий добавки тетраэтилсвинца, повышающие октановое число бензина, составляет менее 20% от всего бензина, вырабатываемого в США).

#### **КЕРОСИН**

Керосин – это легчайшее и наиболее летучее жидкое топочное топливо. Первоначально керосин использовался только для освещения, теперь он употребляется как топливо в печах, отопительных и нагревательных приборах, оборудовании ферм, а также как компонент моторного топлива. Хороший керосин должен иметь особый цвет (приблизительно 250–300 мм по шкале Штаммера для нефтепродуктов), достаточную вязкость для устойчивой и равномерной пропитки фитиля, должен гореть ясным высоким пламенем без копоти или отложения твердых углистых осадков на фитиле, копоти в дымоходах и на ламповом стекле. Безопасность керосина при использовании в осветительных лампах определяется стандартным тестом на вспышку. Керосин медленно нагревают в небольшой стеклянной или металлической чашке и к поверхности периодически прикасаются пламенем до тех пор, пока не появится небольшой дымок, соответствующий точке воспламенения.

#### **ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ**

##### **Дизельное топливо.**

Промежуточные нефтяные дистилляты, кипящие при температурах выше, чем керосин, но ниже, чем смазочные масла, представляют собой горючее для средне- и высокоскоростных дизельных двигателей.

##### **Цетановое число.**

Дизельные топлива оцениваются их цетановым числом – это реальное измерение *легкости воспламенения* под действием температуры и давления, а не *способности горения*. При этом топливо сравнивается со смесью цетана – парафинового углеводорода с 16-ю атомами углерода, который легко

воспламеняется под давлением, и *a*-метилнафталина, который не возгорается. Процент цетана в смеси, показывающий ту же воспламеняемость, что и дизельное топливо в стандартных условиях испытания, называется цетановым числом. Парафиновые топлива более подходят для дизельных двигателей, поскольку они легко воспламеняются под давлением без дополнительной искры зажигания. Однако в связи с возрастающей потребностью в дистиллятах прямой перегонки для других целей, кроме получения дизельного топлива, увеличивается использование тяжелых дистиллятов с более низким цетановым числом, получаемых при каталитическом крекинге. Повышение надежности воспламенения низкокачественных дизельных топлив, улучшение воспламеняемости, более известное как увеличение цетанового числа, достигается добавлением специальных масел. Они включают такие компоненты, как органические оксиды и пероксиды. Небольшие добавки амилнитрата удовлетворительно улучшают качество топлив.

#### **Реактивные топлива.**

Реактивные нефтяные топлива могут быть керосиновые либо нафтеновые. Они состоят главным образом из бензина прямой перегонки или керосина в топливах керосинового типа либо топливах №1 нафтенового типа.

#### **Топливо для отопления зданий.**

Использование легких дистиллятов в качестве бытового топлива постоянно возрастает, так как они удобнее и чище по сравнению, например, с углем. Конкуренцию им составляют природный газ и электричество.

#### **Мазут.**

Большинство промышленных котельных и тепловых электростанций используют в качестве топлив черные вязкие остаточные продукты переработки нефти – топочный мазут. В большинстве случаев это продукты крекинга, хотя имеются и продукты прямой перегонки.

#### **Парафиновые воски**

являются главным средством для защиты оборудования от действия воды. Все они имеют водяно-белый цвет и температуру плавления в пределах 50–95° С. Микрористаллические воски используются как изоляция в самых разнообразных отраслях, таких, как электротехническая промышленность и промышленность средств связи, а также при печати, гравировке и т.д. Вазелин, состоящий из тяжелых нефтяных остатков и парафиновых восков, производится фильтрованием цилиндрических дистиллятов и применяется в технике (в качестве антикоррозионной смазки и др.) и медицине (главным образом для изготовления мазей).

### **ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ИЗ НЕФТИ**

#### **Получение нефтепродуктов путем фракционирования.**

Нефтяная промышленность – это главный производитель химикатов. Ее первые успехи в разделении индивидуальных углеводородов были достигнуты при фракционировании природного газа и природного бензина. Первыми компонентами, выделенными таким путем, были метан, этан, пропан, нормальный бутан, изобутан и пентины. Соответствующим образом спроектированные ректификационные колонны дают возможность выделять из крекинг-газов небольшие фракции с узким диапазоном температур кипения, которые служат первичным сырьем для химического производства, – это углеводороды, имеющие от одного до пяти атомов углерода (как парафины, так и олефины).

#### **Химические продукты, получаемые окислением природного газа.**

Большое число химикатов производится в промышленных количествах путем окисления природного газа. Они включают метиловый (древесный) спирт, этиловый (пищевой) спирт, пропиловый спирт (с тремя атомами углерода), формальдегид, ацетон, метилэтилкетон, муравьиную кислоту, уксусную кислоту. Из этих компонентов, первично содержащих кислород, производятся многие другие продукты, хорошо известные в органической химии.

#### **Химические продукты, получаемые из олефинов.**

Олефины в крекинг-газах и низкокипящих фракциях нефтей легко реагируют с хлором, хлороводородной кислотой, серной кислотой и другими реагентами, образуя новые исходные вещества для дальнейшей переработки и производства большого числа химических продуктов. Из этого сырья производятся фреоны, гликоли, глицерин, каучук, пластмассы, инсектициды, спирты и моющие средства.

#### **Химические продукты, получаемые с помощью других процессов.**

Аммиак синтезируется из водорода, получаемого при крекинге природного газа, и азота, извлекаемого дистилляцией из сжиженного воздуха. Азотная кислота и нитрат аммония, используемые для производства удобрений и взрывчатых веществ, также получают из аммиака