

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УЧЕБНО – МЕТОДИЧЕСКИЙ

КОМПЛЕКС

по предмету

“ХИМИЯ НЕФТИ И ПРИРОДНОГО ГАЗА”

Для обучения 3 курса очной формы на 2021-2022 учебный год



Направление бакалавриата: **5140500 – химия (дневное отделение)**

Наманган-2021

Содержание

1. Учебные материалы.....	
1.1 Лекции.....	
1.2 Лабораторные занятия.....	
1.3 Лабораторные занятия.....	
1.4 Семинарные занятия.....	
1.5 Практические занятия.....	
1.6 Самостоятельные работы.....	
1.7 Курсовые работы.....	
2. Приложение.....	
2.1 Глоссарий.....	
2.2 Тесты.....	

УЧЕБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ.

1.1. ЛЕКЦИИ.

1. Лекция

Тема: Предприятия нефтегазоперерабатывающей отрасли страны, этапы их развития. Основные направления добычи нефти и газа, способы добычи нефти и газа и их подготовка к переработке.

План:

1. Основные информация о нефти
2. Предприятия нефтегазоперерабатывающей промышленности страны, их этапы развития. Основные направления добычи нефти и газа, способы добычи нефти и газа и их подготовка к переработке.
3. Физико-химические свойства масла. Исследование состава масла с использованием химических и физико-химических методов

Что такое нефть и газ известно всем. И в то же время даже специалисты не могут договориться между собой о том, как образуются нефтяные залежи. Такая ситуация покажется не столь уж странной, если начать знакомиться с «биографией» этого полезного ископаемого. В лучшем сорте угля – антраците, например, на углерод приходится 94%. Остальное достается водороду, кислороду и некоторым другим элементам. Конечно, чистого угля в природе практически не бывает: его пласты всегда засорены пустой породой, различными вкраплениями и включениями... Но в данном случае мы говорим не о пластах, месторождениях, а лишь об угле как таковом. В нефти содержится почти столько же углерода, сколько и в каменном угле – около 86%, а вот водорода побольше – 13% против 5-6% в угле. Зато кислорода в нефти совсем мало – всего 0,5%. Кроме того, в ней есть также азот, сера и другие минеральные вещества. Такая общность по элементному составу, конечно, не могла пройти незамеченной для ученых. И потому нефть вместе с газом относят к тому же классу горных пород, что уголь (антрацит, каменный и бурый), торф и сланцы, а именно – к классу каустобиолитов. Это замысловатое слово составлено из трех греческих слов: *kaustikos* – жгучий, *bios* – жизнь и *lithos* – камень. Можете теперь перевести сами. Такое название может показаться не совсем точным. Как это к классу камней, пусть органического происхождения, пусть даже и горючих, можно отнести жидкую нефть, а тем более природный газ?... Замечание вполне резонное. Однако, наверное, Вы удивитесь еще больше, когда узнаете, что нефть специалисты относят к минералам (хотя латинское слово *minera* означает «руда»). Вместе с газом она относится к числу горючих полезных ископаемых. Так уж сложилось исторически, и не нам с Вами эту классификацию менять. Просто давайте иметь ввиду, что минералы бывают не только твердыми. В химическом отношении нефть – сложнейшая смесь углеводородов, подразделяющаяся на две группы – тяжелую и легкую нефть. Легкая нефть содержит примерно на два процента меньше углерода, чем тяжелая, зато соответственно, большее количество водорода и кислорода. Главную часть нефтей составляют три группы углеводородов – алканы, нафтены и арены. Алканы (в литературе Вы можете также столкнуться с названиями предельные углеводороды,

насыщенные углеводороды, парафины) химически наиболее устойчивы. Их общая формула $C_nH_{(2n+2)}$. Если число атомов углерода в молекуле не более четырех, то при атмосферном давлении алканы будут газообразными. При 5-16 атомах углерода это жидкости, а свыше – уже твердые вещества, парафины. К нафтанам относят алициклические углеводороды состава C_nH_{2n} , $C_nH_{(2n-2)}$ и $C_nH_{(2n-4)}$. В нефтях содержится преимущественно циклопентан C_5H_{10} , циклогексан C_6H_{12} и их гомологи. И наконец, арены (ароматические углеводороды). Они значительно беднее водородом, соотношение углерод/водород в аренах самое высокое, намного выше, чем в нефти в целом. Содержание водорода в нефтях колеблется в широких пределах, но в среднем может быть принято на уровне 10-12% тогда как содержание водорода в бензоле 7,7%. А что говорить о сложных полициклических соединениях, в ароматических кольцах которых много ненасыщенных связей углерод-углерод! Они составляют основу смол, асфальтенов и других предшественников кокса, и будучи крайне нестабильными, осложняют жизнь нефтепереработчикам. Посмотрите, как устроены молекулы пентана C_5H_{12} , циклогексана C_6H_{12} и бензола C_6H_6 – типичных представителей каждого из этих классов: Кроме углеродной части в нефти имеются асфальто-смолистая составляющая, порфирины, сера и зольная часть. Асфальто-смолистая часть – темное плотное вещество, которое частично растворяется в бензине. Растворяющуюся часть называют асфальтеном, а нерастворяющуюся, понятно, смолой. Порфирины – особые органические соединения, имеющие в своем составе азот. Многие ученые полагают, что когда-то они образовались из хлорофилла растений и гемоглобина животных. Серы в нефти бывает довольно много – до 5%, и она приносит немало хлопот нефтяникам, вызывая коррозию металлов. И, наконец, зольная часть. Это то, что остается после сжигания нефти. В золе, обычно содержатся соединения железа, никеля, ванадия и некоторых других веществ. Об их использовании мы поговорим в дальнейшем. К сказанному, пожалуй, можно добавить, что геологический сосед нефти – природный газ – тоже непростое по своему составу вещество. Больше всего – до 95% по объему – в этой смеси метана. Присутствуют также этан, пропан, бутаны и другие алканы – от C_5 и выше. Более тщательный анализ, позволил обнаружить в природном газе и небольшие количества гелия. Использование природного газа началось давно, но осуществлялось поначалу лишь в местах его естественных выходов на поверхность. В Дагестане, Азербайджане, Иране и других восточных районах с незапамятных времен горели ритуальные «вечные огни», рядом с ними процветали за счет паломников храмы. Позже отмечены случаи применения природного газа, получаемого из пробуренных скважин или колодцев и шурфов, сооружаемых для разных целей. Еще в первом тысячелетии нашей эры в китайской провинции Сычуань при бурении скважин на соль было открыто газовое месторождение Цзылюцзынь. Практичные люди из Сычуаня довольно скоро научились использовать этот газ для выпаривания соли из рассола. Вот Вам пример типично энергетического применения. В течение многих столетий человек использовал такие подарки природы, но промышленным освоением эти случаи не назовешь. Лишь в середине 19 века природный газ становится технологическим топливом, и одним из первых примеров можно привести стекольное производство, организованное на базе

месторождения Дагестанские огни. Кстати, в настоящее время более 60% стекольного производства базируется на использовании в качестве технологического топлива именно природного газа. Вообще говоря, преимущества газового топлива стали очевидны довольно давно, пожалуй, с момента появления промышленных процессов термической (без доступа воздуха) деструкции твердых топлив. Развитие металлургии привело к замене примитивных смолокурен коксовыми печами. Коксовому газу быстро нашлось бытовое применение – появились газовые рожки для освещения улиц и помещений. В 1798 году в Англии было устроено газовое освещение главного корпуса мануфактуры Джеймса Уатта, а в 1804 году образовалось первое общество газового освещения. В 1818 году газовые фонари осветили Париж. И очень скоро коксование стали применять для получения не столько металлургического кокса, сколько сначала светильного, а потом и бытового газа. Газификация быта стала синонимом прогресса, процессы газификации топлива совершенствовались, а получаемый газ стали все чаще называть «городским газом». Интересно отметить, что совершенствование пирогазетической технологии шло по пути более полного использования топливного потенциала. При сухой перегонке типа коксования в газ переходит не более 30-40% теплоты топлива. При окислительной газификации с добавлением кислорода, воздуха, водяного пара можно добыть перевода в газ до 70-80% и более потенциальной теплоты. Практически при газификации твердого топлива в зольном остатке органических соединений не остается. Однако у газа, получаемого при окислительной газификации, теплота сгорания ниже, чем у газа при коксовании. Поэтому при производстве городского газа комбинировали процессы коксования с газификационными. Впоследствии, уже в 20 веке, появилась возможность повысить калорийность бытового газа, включив в схему газификации операцию каталического метанирования – превращения части оксида углерода и водорода, содержащихся в газе окислительной газификации, в метан. Тем самым удалось достичь необходимой для нормальной работы горелок теплоты сгорания получаемого бытового газа не менее 16,8 Мдж/м³ (4000 ккал/м³). Итак, газ заменил другие виды топлива сначала для освещения, затем для приготовления пищи, отопления жилищ. Но почти столетие для этих целей использовался практически только искусственный газ, полученный из твердых топлив. А что же природный газ? Дело в том, что всерьез стали искать и разрабатывать месторождения природного газа в 20-х годах 20 века. И лишь в 30-х годах техника бурения на большие глубины (до 3000 метров и более) позволила обеспечить надежную сырьевую базу газовой промышленности.

Нефть (из тур. *neft*, от перс., *naft*) — природная маслянистая горючая жидкость со специфическим запахом, состоящая в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и некоторых других химических соединений. Относится к каустобиолитам (ископаемое топливо).

подавляющая часть месторождений нефти приурочена к осадочным породам. Цвет нефти обычно чисто-чёрный. Иногда варьирует в буро-коричневых тонах (от грязно-жёлтого до тёмно-коричневого, почти чёрного), изредка встречается нефть, окрашенная в светлый жёлто-зелёный цвет, и даже бесцветная, а также насыщенно-зелёная нефть. Имеет специфический запах,

также варьирующий от лёгкого приятного до тяжёлого и очень неприятного. Цвет и запах нефти в значительной степени обусловлены присутствием азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, которые концентрируются в смазочном масле и нефтяном остатке. Большинство углеводородов нефти (кроме ароматических) в чистом виде лишено запаха и цвета

Как появилась нефть достоверно неизвестно, но история ее образования насчитывает более 50-350 млн. лет. Самой достоверной является теория органического происхождения, которая объясняет появление нефти образованием из останков микроорганизмов. В результате биохимических процессов отмирающие организмы образовали слои, которые под воздействием времени погружались вглубь. Давление сверху и повышение температуры без кислорода привели к преобразованию их в углеводороды.

Нефть используется людьми уже очень давно. Упоминания о нефтяном промысле найдены в раскопках, датированных более 6000 лет до н.э. Предполагается, что нефть использовали при строительстве стен Вавилона, в Древнем Египте, Индии, Греции и не только. Тем не менее, применение нефти ограничивалось лишь строительством (как вяжущий материал, асфальт) и в качестве зажигательной смеси. Так в истории несколько веков нефть считалась самым страшным оружием, сильнее пороха. Уже в XX и XXI веке нефтяные продукты приобрели особое значение, когда стали использоваться как топливо.

Прежде чем, рассматривать химию и состав нефти, стоит упомянуть о её происхождении. Всего существует две теории, как появилась нефть:

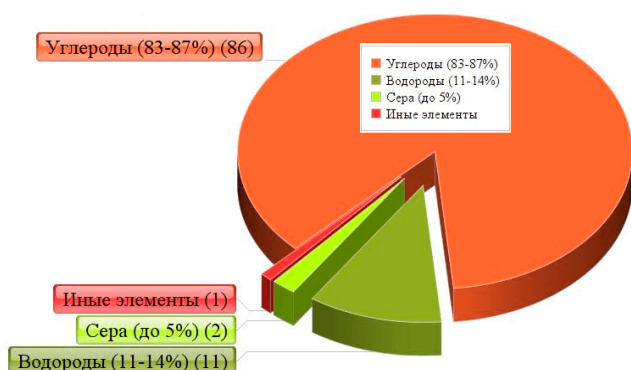
1. **Органическая (биогенная)** — нефть образовалась из остатков древних живых организмов (планктон, водоросли) за десятки или сотни миллионов лет под действием давления и температуры. Эта теория считается доминирующей и позволяет более точно прогнозировать появление месторождений.

2. **Неорганическая (абиогенная)** — образование произошло в результате химической реакции при огромном давлении и температуре из неорганических веществ. Данной теории придерживался Д.И. Менделеев, к сожалению, гипотеза не нашла практического применения и уступила биогенной.

Что касается состава, то нефть содержит в себе более 1000 различных веществ, преимущественно (90%) углеводородов. В связи с этим, какой-либо единой формулы нефти не существует. Остальные 10% занимают:

- сера (до 5%);
- азот;
- кислород;
- допускается незначительное количество магния, железа, алюминия, меди и иных химических элементов.

Что касается углеводородной части, то она включает в себя примерно 83-87% углеводородов, остальные 11-14% занимает водород.



Кроме того, при более глубоком рассмотрении, из чего состоит нефть, можно выделить несколько сотен углеводородных соединений: парафиновые (50%) — в большей степени это жидкие углеводороды, но

- в растворенном состоянии есть и газообразные, а также твердые;
- нафтеновые;
 - ароматические и т.д.

Формула без учета атомов разных соединений выглядит так C_xH_x , а метана с одним атомом углерода и 4 водорода – CH_4 .

Физические свойства нефти характеризуются молекулярной массой 220-400 г/моль и плотностью 0,65-1,05 г/см³. Нефть легко воспламеняется. В зависимости от количества газов в ее составе температура составляет от 35 до +121 градус по Цельсию. Не растворяется в воде

2. В XX веке в Узбекской ССР, а также в пограничных с ней предгорьях Киргизской ССР, с развитием газопроводных систем и сектора газопереработки создавались подземные хранилища газа различной мощности, в том числе такие крупные, как: «Газли», а также «Северно-Сохское», «Майлуу-Суу»/«Майли Сай» (около 800 м над уровнем моря). После распада СССР между новыми государствами возникли споры по вопросу управления ПХГ «Северно-Сохское», которое находится на территории Киргизии и используется для обеспечения поставок узбекского газа. Менее вместительное киргизское ПХГ «Майлуу-Суу», расположенное вблизи одноименных нефтегазового и уранового месторождений и в 20-30 км от государственной границы с РУз, в 90-е годы было почти полностью законсервировано. Рассмотрим развитие и текущее состояние сектора хранения газа Узбекистана.

В 1970-1985 гг. в Бухаро-Хивинском районе вблизи месторождения «Газли» (эксплуатируется с 1961 г.) были построены крупнейшее в Центральной Азии одноименное ПХГ «Газли» и пять дожимных компрессорных станций. Данные объекты были предназначены для очистки и аккумулирования газа, отбора топлива в местную газораспределительную сеть и магистральные газопроводы «Бухара-Урал» и «САЦ». При вводе в эксплуатацию вместимость ПХГ «Газли» составила 2,0-2,4 млрд. куб. м. В 2008-2011 гг. компанией «Zeromax GmbH» произведена коренная реконструкция систем, обеспечивающих функционирование ПХГ, и указанный показатель вырос до 3,1 млрд. куб. м. Модернизация ПХГ была необходима для поддержания местной добычи газа, повышения надежности снабжения потребителей, расположенных в северной части РУз, обеспечения рабочих параметров 2-й нитки МГП «Средняя Азия-Китай».

В августе 2011 г. разработаны планы по расширению активной мощности этого ПХГ до 10 млрд. куб. м путем строительства дожимной компрессорной станции высокого давления, новых очистительных и вспомогательных систем. В 2013 г. проект стоимостью 242 млн. долл. США был отложен по причине сворачивания узбекско-российского сотрудничества (компаний «Узбекнефтегаз» и «Газпром»). В долгосрочной перспективе он может быть реализован, например, в рамках программы сотрудничества ПАО «Газпром» и НХК «Узбекнефтегаз», которая предусматривает совместную деятельность компаний в геологоразведке, сфере хранения газа в ПХГ на территории Узбекистана и другие мероприятия.

Вторым относительно крупным ПХГ, подключенным к газотранспортной системе Узбекистана и Киргизии, является «Северо-Сохское ПХГ» (вместимость – 1 млрд. куб. м). Оно расположено в Бургандинском

горном массиве (Ферганская область) на спорной территории вблизи киргизского с. Зарташ, при этом часть местных газопроводов, включая высокогорный МГП «Ахангаран-Пунган» (построен Узбекистаном в 2010 г.) и указанное ПХГ управляются узбекскими специалистами. В 2000-х годах республики неоднократно конфликтовали в скрытой и явной форме по вопросам обеспечения газом объектов, находящихся в Ферганской долине РУз и на юге Киргизии, незаконных подключений к газопроводам, недостачи (воровства) топлива на киргизской стороне.

В 1999 г. Узбекистан завершил проект по созданию «Ходжаабадского ПХГ». В его строительстве участвовали компания «Узбекнефтегаз» и фирма «BSI Industries, Inc.» (США). Это ПХГ предназначено для обеспечения поставок газа в распределительные сети, расположенные в Ферганской долине Узбекистана и южной части Киргизии.

Таким образом, в настоящее время на территории Республики Узбекистан находятся два крупных ПХГ («Газли» и «Ходжаабадское») суммарной вместимостью около 4,0 млрд. куб. м. В первой половине 2018 г. вопрос о территориальной принадлежности «Северо-Сохского ПХГ» оставался неурегулированным.

Ниже в таблице приведены данные о национальных нефтегазоперерабатывающих предприятиях.

Наименование предприятия	Дата создания	Дата модернизации *)	Примечание
Нефтеперерабатывающие заводы			
Алты-Арыкский НПЗ (в 1906 г. - Ванновский нефтеперегонный завод, впоследствии - завод братьев Нобель)	1906 г.	2000 г.	Входит в структуру Ферганского НПЗ.
Ферганский НПЗ	1959 г.	2000 г.	Крупнейший НПЗ в регионе. Выпускает около 60-ти видов нефтепродуктов, в основном - моторное топливо, моторные масла, смазки, технические жидкости.
Бухарский НПЗ	1997 г.	...	Узбекско-французско-японское СП, включающее компании Узбекнефтегаз, Technip (Франция) и Marubeni-JGC (Япония). Обеспечивает около 80% внутреннего спроса на дизельное топливо
Джаркурганский НПЗ	2005 г.	...	СП Узбекистан-Россия

(мини-завод)			(компании «Узбекнефтегаз» и «Петромаруз», С-Петербург), мощность - 130 тыс. т сырья в год. Выпускаемая продукция – светлые и темные нефтепродукты.
НПЗ в Джизакской области (проект)	2021 г.	...	Участники СП «Jizzah Petroleum» - «Gas Project Development Central Asia AG» (дочерняя структура ПАО «Газпром», 40%) и АО «Узбекнефтегаз» (60%), мощность НПЗ по сырью - 5 млн. т в год.
Газоперерабатывающие комплексы			
Мубарекский ГПЗ	1971-1972 гг.	2018 г.	Годовая мощность – 30 млрд. куб. м сухого газа и 570 тыс. т газового конденсата
Шуртанский ГПЗ (ГХК)	1980 г.	2001 г.	Годовая мощность – 20 млрд. куб. м газа. Выпускает товарный газ, СУГ, бутан, пропан, стабильные бензины.
Устюртский ГХК (ООО UZ-KOR Gas Chemical)	2015 г.	...	СП Узбекистан-Республика Корея. Сырьевая база – месторождения Восточный Бердах, Западный Бердах, Сургиль. Крупнотоннажная продукция - метан (товарный газ), полиэтилен, полипропилен (эти товары в основном экспортируются), а также этан, СУГ, газовый конденсат. Продукты пиролиза направляются на Бухарский НПЗ для дальнейшей переработки. Проектная мощность ГХК – переработка 4,2 млрд. куб. м газа, выпуск около 500 тыс. т химической продукции, из них 390 тыс. т полиэтилена, 80 тыс. т полипропилена.
Кандымский ГПК	2018 г.	...	СП (ПАО «Лукойл» и АО «Узбекнефтегаз»), годовая мощность – 4,8 млрд. куб. м.,

			выпускаемая продукция – товарный газ, стабильный газовый конденсат, товарная сера.
--	--	--	--

Таблица Основные характеристики перерабатывающих заводов нефтегазового сектора Республики Узбекистан.

3. Основные физические свойства нефти:

- вязкость — свойство текучих веществ оказывать сопротивление при перемещении (средние значения 40 – 60 мм²/с);
- плотность — отношение массы к объёму (как правило, варьируется от 0,83 до 0,96);
- молекулярная масса (в среднем 220 – 400 г/моль);
- t° застывания (-62...+35 °С);
- t° вспышки (-35...+121 °С).

Иные физические свойства:

- тепловые свойства;
- электрические свойства;
- оптические свойства.

Таким образом, нефть преимущественно состоит из углеводородов в жидкой форме с растворенными газами и твердыми телами. Остальные составляющие не имеют преобладающего значения, за исключением серы, которая может занимать до 5%.

Нефть залегает в недрах от нескольких десятков метров до 5-6 километров. Большое количество пластов содержится от 1-6 км в глубину, причем содержать они могут не только нефть. Но и газ.

Горные породы, в которых находится нефть, называют коллекторы. Представить себе можно ее в виде твердой и плотной пористой мочалки, в порах содержится нефть.

Как добывают нефть кратко можно представить следующим образом:

1. **Геологоразведка.** Происходит определение координат и границ месторождения, состав и количество нефти. Определяется рентабельность разработки найденного месторождения разными способами добычи – фонтанным, компрессорным или насосным.

2. **Бурение.** В каждом методе бурят скважину толщиной от 10 до 100 сантиметров разной глубины.

3. **Разработка.** Самый простой и дешевый способ – фонтанный. Доступен в отдельных месторождениях только на начальном этапе разработки, когда давление в скважине высокое. Компрессорный – подразумевает закачку в резервуар газа или воздуха, в результате чего увеличивается давление и нефть выходит. Преимуществом такого метода является простота в управлении и отсутствие деталей в установке подверженных быстрому износу. Недостаток – высокая стоимость оборудования. Насосный – самый распространенный. Подбирается насос необходимый для разработки в конкретном месте, даже в море. В России 855 добывают подобным способом.

процесс нефтедобычи имеет множество нюансов. Для начала рассмотрим кратко, как добывают нефть, на примере пошагового алгоритма:

1. Разведка и поиск месторождения (например, с помощью научных геофизических методов по разведке земной поверхности колебаниями);
2. Бурение и оценка экономической перспективности;
3. Установка оборудования для добычи;
4. Добыча сырой нефтегазовой смеси из скважины, как правило, её находят в так называемых «ловушках», т.е. подземных резервуарах;
5. Отправка сырья по нефтепроводу в дожимную насосную станцию (ДНС);
6. Удаление путём сепарации газа, технической воды и иных тел;
7. Отправка очищенной нефти в цех подготовки и переработки (ЦППН);
8. Финальная очистка и отправка «товарной» нефти логистическими путями по необходимому адресу, например, в нефтеперерабатывающий завод (НПЗ).

Такой способ добычи нефти не единственный. Всего принято выделять три способа добычи:

1. **Фонтанный** — из-за очень высокого пластового давления нефть сама выходит на поверхность;
2. **С помощью штангового глубинного насоса** — дополнительно к фонтанной арматуре установлен станок-качалка, который движется за счёт электродвигателя;
3. **С помощью электроцентробежного насоса** — создаёт дополнительное давление за счёт электрического питания.

Для чего используется нефть

Наиболее известно в широких кругах применение нефти в качестве топлива:

- бензин;
- керосин;
- дизельное топливо;
- мазут;
- смазочные материалы.
-



Тем не менее, топливо — далеко не единственное применение нефти. Как уже упоминалось, продукты переработки нефти широко используются в производстве повсюду:

- полиэтилен (пакеты, трубы, плёнки и т.д.);
- полипропилен (детали для автомобилей, ковры, посуда, бытовая техника, медицинские инструменты и иное);
- полистирол (утеплитель для жилых помещений, упаковки, пластмассовые бочки и т.д.);
- поливинилхлорид (пластиковые окна, подвесные потолки и иное);
- синтетический каучук (резина, обувь, одежда и т.д.).

Нефть применяется в различных отраслях, в том числе косметологии. В сыром виде нужна для строительства ЛЭП и трубопроводов.

Методы использования нефти, согласно их популярности и объемам переработки сырья:

1. **Производство жидкого топлива** – бензина, дизельного топлива, авиационного керосина, мазута.
2. **Изготовление пластмассы**, которая применяется для производства бытовой техники, проводов, канцелярских товаров, игрушек.
3. **Создание лекарственных препаратов**. Всем известные – салициловая кислота, аспирин, антибиотики, средства против аллергии и вирусов.
4. **Текстильное производство**. Является составным элементом синтетических тканей, таких как акрил, нейлон, лайкра, полиэстер из которых шьют обувь, сумки. Нижнее белье, одежду.
5. **Косметология** – лаки для ногтей, карандаши для глаз и бровей, ароматы. И также производные нефтяные продукты применяют для изготовления бижутерии и красителей.

В итоге, нефть представляет собой маслянистую жидкость из углеводородных соединений с небольшими примесями. Из неё делают топливо, а также большинство окружающих нас предметов, которые содержат резину или пластмассу (бытовая техника, обувь, пакеты, автомобильные детали, крыши и многое другое). Добыча нефти происходит под землёй. Сначала ищется месторождение с помощью геофизической разведки, а затем производится бурение. Платформы для добычи могут находиться на суше, морской или болотистой поверхности. Они с помощью насосов качают сырую нефть, которая в дальнейшем очищается от газов и воды. Не только сама товарная нефть, но и практически каждый элемент от очищения поступает на переработку, в том числе, отходы от сжигаемого газа.

Контрольные вопросы

1. Теории о происхождении нефти?
2. Неорганическая и органическая теории образования нефти?
3. Основные регионы поставки нефти и газа в Узбекистане?
4. Когда и где был открыт первый нефтеперерабатывающий завод в Узбекистане?
5. Научная классификация нефти?
6. Понятие о нефтеперерабатывающей отрасли?

7. Может ли добываемая в Узбекистане нефть удовлетворить наши потребности?
8. Где добывается самое чистое масло в мире?
9. Зависит ли качество масла от возраста масла?
10. Какова цель ОПЕК?
11. Страна с самыми большими запасами нефти и газа в мире?

2. Лекция

**Тема: Развитие нефтеперерабатывающей промышленности.
Классификация масла. Научно-техническая классификация.**

План:

1. Нефтехимический синтез
2. Процессы дегидрирования, гидрирования, алкилирования, циклизации, изомеризации, нитрования, сульфатирования, окисления при переработке нефти и природного газа.
3. Изучить кинетику и механизм переработки нефти и природного газа.

1. Нефтехимический синтез, получение химических продуктов на основе нефти и углеводородных газов синтетическим путём. Углеводороды нефти и газов природных горючих, газов нефтяных попутных, газов нефтепереработки служат основным сырьём в производстве важнейших массовых синтетических продуктов: пластмасс, каучуков и волокон, азотных удобрений, поверхностно-активных и моющих веществ, пластификаторов; топлив, смазочных масел и присадок к ним, растворителей, экстрагентов и др. (см. Нефтепродукты). Все эти продукты широко применяются в различных отраслях народного хозяйства и в быту, с ними связано развитие многих новых областей техники (космонавтики, атомной энергетики и др.). В промышленно развитых странах нефтехимический синтез позволил создать крупную и быстро развивающуюся нефтехимическую промышленность. Углеводороды нефти и газов, являясь доступным, более технологичным и дешёвым сырьём, вытесняют остальные виды сырья (угли, сланцы, растительное, животное сырьё и пр.) почти во всех процессах органического синтеза (см. Основной органический синтез).

Нефтехимический синтез базируется на успехах органической химии, катализа, физической химии, химической технологии и др. наук и связан с глубоким изучением состава нефтей и свойств их компонентов. В основе процессов переработки углеводородного сырья в целевые продукты лежат многочисленные реакции органической химии: пиролиз, окисление, алкилирование, дегидрирование и гидрирование, галогенирование, полимеризация, нитрование, сульфирование и др.; важнейшее значение среди них имеют каталитические реакции. В производстве продуктов нефтехимического синтеза большое место занимает подготовка углеводородного сырья и получение первичных исходных углеводородов: предельных (парафиновых), непредельных (олефиновых, диеновых, ацетилен), ароматических и нафтеновых. Основная их часть превращается в

функциональные производные с активными группами, содержащими кислород, азот, хлор, фтор, серу и др. элементы.

Предельные (алкановые) углеводороды занимают важное место по объёму использования в нефтехимическом синтезе. Для производства различных химических продуктов потребляют низшие газообразные углеводороды (метан, этан, пропан, бутан, пентаны) и жидкие или твёрдые парафины (от C_6 до C_{40}). Низшие парафиновые углеводороды выделяются из газов природных и попутных. Газы нефтяные попутные и получаемые при стабилизации нефти содержат предельные углеводороды $C_2—C_5$ в количестве 83—97 объёмных %. Из них выделяют этан-пропановую фракцию, изобутан, н-бутан, пентан. Природный газ с содержанием 96—97% метана используется в качестве технического метана в основном для производства аммиака, ацетилен, метилового спирта, хлорпроизводных соединений, сероуглерода, синильной кислоты. Жидкие и твёрдые нормальные парафины $C_6—C_{40}$ получают из продуктов переработки нефти (бензино-керосиновых, дизельных и масляных дистиллятов) кристаллизацией при охлаждении, карбамидной депарафинизацией (см. Депарафинизация нефтепродуктов) и с помощью молекулярных сит, а также др. методами. Переработкой парафинового сырья обеспечивается всё возрастающая потребность нефтехимического синтеза в непредельных углеводородах (олефинах, диенах, ацетилене). Основным методом производства олефинов (этилена, пропилена, бутиленов) является высокотемпературный пиролиз разнообразного сырья, начиная от этана и газового бензина до тяжёлых нефтяных фракций и сырой нефти. Олефины получают также попутно в процессах нефтепереработки. Каталитическим дегидрированием (см. Гидрогенизация) превращают бутан в бутадиен, а изопентан в изопрен — в основные мономеры для производства каучуков синтетических.

Большое промышленное значение имеют процессы конверсии парафиновых углеводородов в синтез-газ (смесь окси углерода с водородом, см. Конверсия газов). Сырьём могут быть газы природные, попутные, нефтепереработки и любые нефтяные фракции. Из синтез-газа получают дешёвый водород, потребляемый в больших количествах для синтеза аммиака, гидроочистки нефтепродуктов, гидрокрекинга и др. процессов. Аммиак служит исходным продуктом для производства удобрений (аммиачной селитры, мочевины), синильной кислоты и др. Двухступенчатой конверсией метана производят также концентрированную углерода окись, используемую для многих процессов нефтехимического синтеза. Синтез-газ широко применяется в оксосинтезе, основанном на реакциях олефинов с окисью углерода и водородом. Из окси углерода и водорода вырабатывается метанол — сырьё, из которого получают формальдегид, важнейший продукт для производства пластмасс, лаков, клеев и пр. материалов.

Применяя реакции окисления, галогенирования, нитрования, сульфирования и др., из парафинов производят разнообразные продукты. Путём прямого жидкофазного окисления воздухом лёгких фракций (пределы выкипания 30—90 °С) бензина прямой перегонки при 150—210 °С и 4 Мн/м² (40 ат) в присутствии ацетата кобальта или марганца вырабатывают в больших количествах уксусную кислоту. Многотоннажным процессом является

жидкофазное окисление воздухом твёрдых нормальных парафинов в высшие жирные кислоты (C_{10} — C_{20}). В промышленности реализовано производство высших спиртов окислением n-парафинов (C_{10} — C_{20}). Из них вырабатывают поверхностно-активные вещества, моющие вещества типа алкилсульфатов и пр.

В промышленных масштабах вырабатывают галогенопроизводные парафинов. Из метана получают метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четырёххлористый углерод и др. продукты. Метиленхлорид и четырёххлористый углерод являются хорошими растворителями. Хлороформ используют для синтеза тетрахлорэтилена, хлорфторпроизводных, ценного мономера тетрафторэтилена и прочих. Хлорированием этана производят гексахлорэтан и др. хлорпроизводные. Продукт хлорирования твёрдых парафинов хлорпарафин-40 (около 40% Cl) используется в качестве пластификатора, хлорпарафин-70 (около 70% Cl) — для пропитки бумаги и тканей повышенной огнестойкости. Продукты полного фторирования узких фракций керосина и газойля являются ценными смазочными веществами и гидравлическими жидкостями, обладающими высокой термической и химической стойкостью. Они могут работать продолжительное время при 250—300 °С в очень агрессивных средах. Фреоны — хлорфторпроизводные метана и этана — применяются в качестве хладагентов в холодильных машинах. Нитрованием пропана и парафинов, кипящих выше 160—180 °С, азотной кислотой вырабатывают смесь нитропарафинов. Они используются как растворители и промежуточные продукты синтеза нитроспиртов, аминоспиртов, взрывчатых веществ. Сульфохлорированием и сульфоокислением керосиновых фракций C_{12} — C_{20} и n-парафинов получают поверхностно-активные вещества типа алкилсульфонатов.

Непредельные углеводороды. Благодаря высокой реакционной способности эти соединения широко используются в нефтехимическом синтезе. Многие продукты синтезируются на основе олефинов, диеновых углеводородов и ацетилен.

Олефины. Первое место по масштабам промышленного потребления среди олефинов занимает этилен; во всё возрастающих количествах применяют пропилен и бутены. Из высших олефинов основное значение имеют α-олефины с прямой цепью, получаемые термическим крекингом твёрдого или мягкого парафина при температуре около 550 °С и каталитической олигомеризацией этилена с помощью алюминийорганических катализаторов. Полимеризацией олефинов получают высокомолекулярные продукты — полиэтилен, полипропилен и др. полиолефины. Полиэтилен — самый массовый вид пластмасс. Его производство растёт очень быстро, и он широко используется во всех отраслях промышленности. Быстро прогрессирует синтез винилхлорида окислительным хлорированием этилена или смеси этилена с ацетиленом. Винилхлорид широко используется для производства многих полимерных материалов. Из поливинилхлорида изготавливают плёнки, трубы и прочие.

Большое значение в нефтехимическом синтезе приобрели окись этилена и окись пропилена; из них синтезируют гликоли, поверхностно-активные вещества, этанолламины и др. Значительное количество этилена расходуется на алкилирование бензола для производства стирола, окисление в ацетальдегид и уксусную кислоту, для производства винилацетата и этилового спирта. Для

получения спиртов, альдегидов и некоторых др. соединений используется оксосинтез. Хлорированием олефинов производят многие ценные растворители, инсектициды и др. вещества. Из высших олефинов синтезируют алкилсульфаты, присадки к нефтепродуктам.

Диены. Бутадиен-1,3 и 2-метил-бутадиен-1,3 (см. Изопрен) являются основными мономерами в производстве синтетических каучуков. В промышленности бутадиен получается как побочный продукт пиролиза и дегидрированием бутана и бутиленовой фракции продуктов пиролиза нефтяного сырья на этилен. К перспективным методам производства изопрена относится дегидрирование изоамиленов, выделенных из лёгких крекинг-бензинов, и дегидрирование изопентана, содержащегося в попутных газах и получаемого изомеризацией н-пентана. Часть бутадиена расходуется на получение хлоропрена, циклододекатриена-1,5,9 — полупродукта в производстве полиамидных волокон.

Ацетилен. Большое количество ацетилена производится из метана и др. парафиновых углеводородов окислительным пиролизом, электрокрекингом и пиролизом различного нефтяного сырья в водородной плазме. Димеризацией ацетилена в присутствии однохлористой меди получают винилацетилен, используемый главным образом для производства хлоропрена (см. также Хлоропреновые каучуки). Из ацетилена получают также акрилонитрил, винилхлорид, ацетальдегид, но во всех этих случаях ацетилен постепенно вытесняется более дешёвыми этиленом и пропиленом.

Ароматические углеводороды. Бензол, толуол, ксилолы, три - и тетраметилбензолы, нафталин являются ценным сырьём для синтеза многих продуктов. Ароматические углеводороды образуются в процессах каталитического риформинга бензиновых и лигроиновых фракций. В значительных количествах эти соединения получают попутно при пиролитическом производстве этилена. Бензол и нафталин получают также деалкилированием их алкилпроизводных в присутствии водорода. Для производства этим способом бензола используют алкилароматические углеводороды (толуол, ксилолы, высшие алкилпроизводные) и бензины пиролиза. Сырьём для получения нафталина являются тяжёлые фракции риформинга, газойля каталитического крекинга. Алкилированием бензола этиленом получают этилбензол, алкилированием пропиленом — изопропилбензол, превращаемые дигидрированием в ценнейшие мономеры для производства каучуков — стирол и а-метилстирол. Из изопропилбензола при окислении воздухом получают в больших количествах фенол и ацетон. На основе алкилароматических соединений синтезируют пластификаторы, смазочные масла и присадки к ним, поверхностно-активные вещества. Окислением ароматических углеводородов получают терефталевую кислоту, служащую для производства волокон (лавсана), малеиновый и фталевый ангидрид, ценные пластификаторы и компоненты термостойких пластмасс (полиимиды). В меньших масштабах используется хлорирование, нитрование и др. реакции. Из хлорфенолов и хлорнафталинов производят эффективные гербициды, растворители и изоляционные масла для трансформаторов. Бензилхлорид используется для синтеза ряда соединений, содержащих бензильную группу (бензиловый спирт, его эфиры и прочие).

Нафтены. Из этих углеводородов только циклогексан приобрёл большое значение в нефтехимическом синтезе. В небольших количествах циклогексан выделяется чёткой ректификацией бензиновых фракций нефти (содержащих 1—7% циклогексана и 1—5% метилциклопентана). Метилциклопентан превращают в циклогексан изомеризацией с хлористым алюминием. Промышленная потребность в циклогексане удовлетворяется в основном получением его гидрированием бензола в присутствии катализатора. Окислением циклогексана кислородом воздуха производят циклогексанон и адипиновую кислоту, которые используются в производстве полиамидных синтетических волокон (капрона и нейлона). Адипиновая кислота и др. дикарбоновые кислоты, получаемые при окислении циклогексана, используются для синтеза эфиров, применяемых в качестве смазочных масел и пластификаторов. Циклогексанон находит применение как растворитель, а также как заменитель камфоры.

Большое внимание уделяется развитию микробиологического синтеза на базе нефтяного сырья. Из парафиновых углеводородов получают белково-витаминные концентраты для питания животных.

2. Основные соображения. Переработка природного сырья после первичной перегонки может осуществляться и другими способами.

Алкилирование. После переработки подготовленных материалов получают высококачественные компоненты для бензина. Метод основан на химическом взаимодействии олефиновых и парафиновых углеводородов, в результате чего получают высококипящий парафиновый углеводород.

Изомеризация. Применение данного метода позволяет получить из низкооктановых парафиновых углеводородов вещество с более высоким октановым числом.

Полимеризация. Позволяет осуществить превращение бутиленов и пропилена в олигомерные соединения. В результате получают материалы для производства бензинов и для проведения различных нефтехимических процессов.

Коксование. Применяется для производства нефтяного кокса из тяжелых фракций, получаемых после перегонки нефти. Нефтеперерабатывающая отрасль относится к перспективным и развивающимся. Производственный процесс все время совершенствуется за счет введения нового оборудования и методик.

При переработке нефти происходят следующие реакции изомеризация, гидрирование, дегидрирование, полимеризация, крекинг, циклизация, ароматизация, обессеривание и т. д. В большей или меньшей степени все эти реакции термодинамически возможны для углеводородных систем. Однако благодаря селективному действию катализатора и подбору условий процесса — давления, температуры — многие из этих реакций подавляются (скорость реакций становится незначительной), несмотря на то, что они могут быть термодинамически чрезвычайно благоприятными. Так, например, гидрокрекинг парафинов проводят только при высоких температурах, несмотря на то, что и при комнатных температурах происходящие при этом реакции характеризуются сильно отрицательными стандартными свободными энергиями.

Повышение химической стабильности продуктов переработки нефти, в том числе и бензиновых дистиллятов, достигается в промышленности двумя путями. Первый — очистка нестабильных дистиллятов с помощью серной кислоты, адсорбентов, гидрированием и т. д.

Первичная переработка нефти включает процессы ее очистки от солей и воды, испарения основных фракций в трубчатых печах и разделения на фракции в ректификационных колоннах. Наиболее часто крекингу подвергают фракции нефти, конденсирующиеся при 300—500 °С. Широко применяемый в крекинге алюмосиликатный катализатор отравляется примесями, которые могут находиться в крекируемом нефтепродукте. Сильное, но обратимое отравление алюмосиликатного катализатора происходит при наличии в сырье азотистых соединений. Необратимо отравляется катализатор соединениями щелочных металлов. Снижают активность катализатора соединения никеля, железа, ванадия и других тяжелых металлов. Нарушается работа катализатора при значительном содержании водяных паров. Для крекинга применяют дистиллаты нефти, не содержащей значительных количеств катализаторных ядов, или же подвергают нефть (или крекируемый дистиллат) очистке от сернистых соединений гидрированием

В состав нефтехимических предприятий могут быть включены установки гидродеалкилирования толуола, гидрирования бензола в циклогексан, синтеза капролактама из циклогексана и многие другие, потребляющие водород. Но даже при включении таких процессов не возникает необходимости в производстве специального водорода. В то же время возможны дополнительные источники получения водорода, например каталитическое дегидрирование бутана в изобутилен, дегидрирование последнего с получением бутадиена, деалкилирование толуола в присутствии водяного пара. Хотя полученный водородсодержащий газ нуждается в дальнейшей переработке для выделения водорода (из-за низкой концентрации в нем H_2), однако в целом нефтехимическое предприятие может иметь от 0,5 до 3% избыточного водорода на перерабатываемое сырье пиролиза. Последний часто используется только как топливо, но в ряде случаев его можно использовать и в переработке нефти. В третьей пятилетке предусматривалось увеличение объема переработки нефти, а также внедрение процессов химической переработки, обеспечивающих выработку высокооктановых добавок к бензинам. В этот период были внедрены каталитическая полимеризация и гидрирование. Значительно улучшены процессы производства масел и консистентных смазок. Если не считать термических методов, переработка нефтей и нефтяных фракций с применением водорода для получения ценных товарных продуктов возникла и начала использоваться в промышленности раньше, чем другие промышленные процессы превращения, в том числе каталитический крекинг, алкилирование и каталитический риформинг. На протяжении многих лет. гидрирование углеводородов является предметом интенсивных исследований. Эти исследования продолжаются и в настоящее время и охватывают широкую область, что и объясняет многочисленность публикаций, посвященных этой теме, включая патенты

Каталитическое гидрирование обычно осуществляется в избытке водорода, что замедляет обратный процесс дегидрирования. Нужно отметить,

что процесс дегидрирования очень важен при переработке нефти. Некоторые виды нефти богаты циклоалканами, особенно метилциклопентаном, 1,2-диметилциклопентаном, циклогексаном и метилциклогексаном. Эти циклоалканы, называемые также нафтенами, в процессе очистки нефти специально изомеризуют и дегидрируют до ароматических углеводородов (они подробно обсуждаются в гл. 15 и 16), которые имеют большое промышленное значение. Гидрирование. Эти процессы лежат в основе промышленных процессов каталитического гидрооблагораживания нефтяных остатков, используемых для производства малосернистого котельного топлива и получения качественного сырья для вторичных процессов переработки нефти

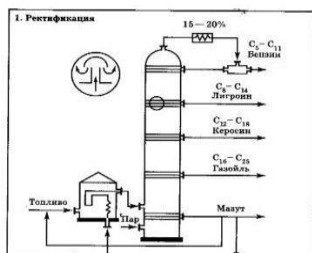
3. Нефтепереработка – достаточно сложный процесс, для проведения которого требуется привлечение специализированного оборудования. Из добытого природного сырья получают множество продуктов – разные типы топлива, битумы, керосины, растворители, смазки, нефтяные масла и другие. Переработка нефти и газа начинается с транспортировки углеводородов на завод. Производственный процесс происходит в несколько этапов, каждый из которых очень важен с технологической точки зрения.

Процесс переработки

Процесс переработки нефти начинается с ее специализированной подготовки. Это вызвано наличием в природном сырье многочисленных примесей. В нефтеносной залежи содержится песок, соли, вода, грунт, газообразные частицы. Для добычи большого количества продуктов и сохранения месторождения энергоресурса используют воду. Это имеет свои преимущества, но значительно снижает качество полученного материала.

переработка нефти

- перегонка (ректификация)
- крекинг (разложение)
- риформинг



Наличие примесей в составе нефтепродуктов делает невозможной их транспортировку к заводу. Они провоцируют образование налета на теплообменных аппаратах и других емкостях, что значительно снижает их срок службы.

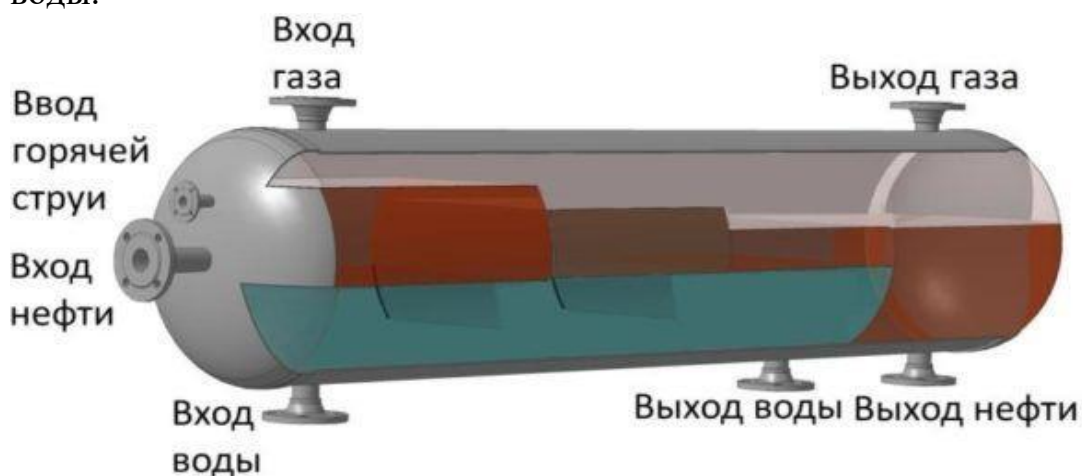
Поэтому добытые материалы подвергаются комплексной очистке – механической и тонкой. На данном этапе

производственного процесса происходит разделение полученного сырья на нефть и природный газ. Это происходит при помощи специальных нефтяных сепараторов.

Для очистки сырья в основном его отстаивают в герметических резервуарах. Для активации процесса разделения материал подвергают действию холода или высокой температуры. Электрообессоливающие установки применяются для удаления, содержащихся в сырье, солей.

После первичной очистки получают труднорастворимую эмульсию. Она представляет собой смесь, в которой частички одной жидкости равномерно распределяются во второй. На этом основании выделяют 2 типа эмульсий:

- гидрофильная. Представляет собой смесь, где частички нефти находятся в воде;
- гидрофобная. Эмульсия в основном состоит из нефти, где находятся частички воды.



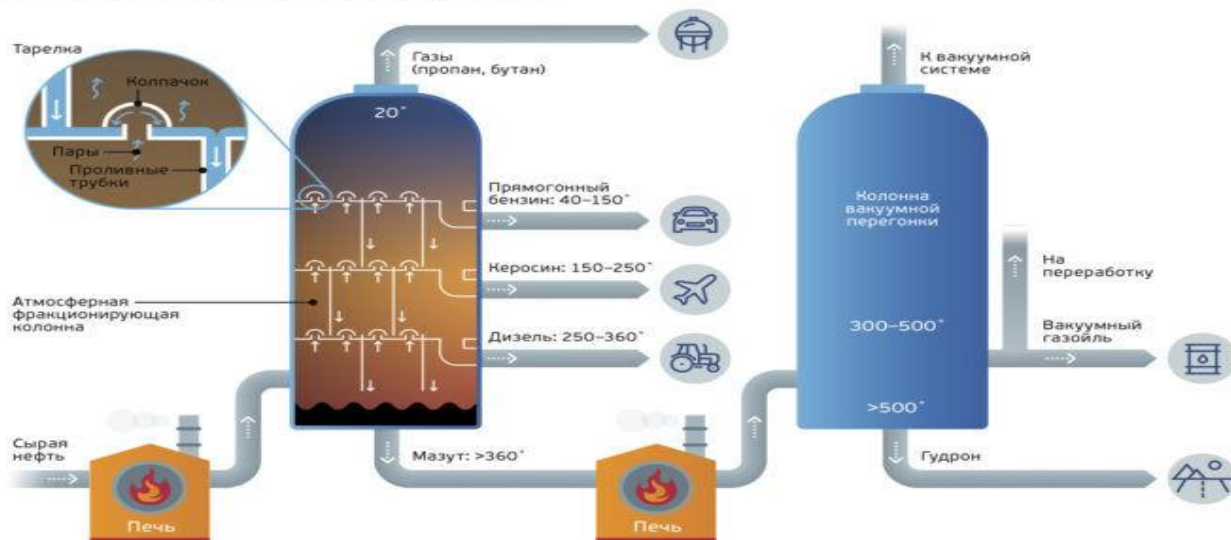
Процесс разрушения эмульсии может происходить механическим, электрическим или химическим способом. Первый метод подразумевает отстаивание жидкости. Это происходит при определенных условиях – подогрев до температуры 120-160 градусов, повышение давления до 8-15 атмосфер. Расслаивание смеси обычно происходит в течение 2-3 часов.

Чтобы процесс разделение эмульсии прошел удачно, необходимо не допускать испарение воды. Также выделение чистой нефти осуществляется при помощи мощных центрифуг. Эмульсия разделяется на фракции при достижении 3,5-50 тысяч оборотов в минуту.

Применение химического метода подразумевает применение специальных поверхностно-активных веществ, называемых деэмульгаторами. Они помогают растворить адсорбционную пленку, в результате чего нефть очищается от частиц воды. Химический метод зачастую применяется совместно с электрическим. Последний способ очистки подразумевает воздействие на эмульсию электрического тока. Он провоцирует объединение частиц воды. В результате он легче удаляются из смеси, что позволяет получить нефть высочайшего качества. Добыча и переработка нефти происходит в несколько этапов. Особенностью производства различных продуктов из природного сырья считается то, что даже после качественной очистки полученный продукт не подлежит применению по прямому назначению.

Исходный материал характеризуется содержанием различных углеводородов, которые существенно отличаются молекулярным весом и температурой кипения. В его составе присутствуют вещества нафтеновой, ароматической, парафиновой природы. Также в исходном сырье содержатся сернистые, азотистые и кислородные соединения органического типа, которые также должны быть удалены.

СХЕМА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ



Все существующие способы переработки нефти направлены на ее разделение на группы. В процессе производства получают широкий спектр продукции с разными характеристиками.

Первичная переработка природного сырья осуществляется на основании разных температур кипения ее составляющих частей. Для осуществления данного процесса привлекаются специализированные установки, которые позволяют получить различные нефтепродукты – от мазута до гудрона.

Если перерабатывать природное сырье таким способом, не удастся получить материал, готовый к дальнейшему использованию. Первичная перегонка направлена лишь на определение физико-химических свойств нефти. После ее проведения можно определить необходимость осуществления дальнейшей переработки. Также устанавливают тип оборудования, которое необходимо привлечь для выполнения нужных процессов.

Контрольные вопросы

1. Сколько нефти в настоящее время могут перерабатывать НПЗ в нашей стране?
2. Где находится крупнейшее в мире газовое месторождение?
3. Сколько нефти добывалось в сутки на первом Чимганском нефтяном месторождении?
4. Каким был первый маслонасос?
5. Какие месторождения в Туркестане приобрели братья Нобель?
6. На чем в настоящее время специализируется Алтыярикский НПЗ?
7. В мире нет месторождений нефти и газа, но страна-лидер по их разработке?
8. Кто из ученых первым выдвинул первую теорию образования нефти?
9. Состав природного газа?
10. Как высокое содержание серы и солей в масле влияет на качество масла?

3. Лекция

Тема: Физико-химические свойства нефти. Изучение состава нефти химическими и физико-химическими методами.

План

1. Фракционный и химический состав нефти
2. Методы определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов

3. Фракционный состав на нефтеперерабатывающих заводах

Важнейшей характеристикой при определении области применения нефтепродуктов является фракционный состав нефти. Химический и фракционный состав нефтей необходимо знать для выбора наиболее рационального комплекса процессов нефтепереработки, их моделирования, обоснования мощности нефтеперерабатывающих установок, а также для развития представлений о генезисе нефти и решения задач нефтяной геологии.

Нефти различных месторождений заметно различаются по фракционному составу – содержанию лёгких, средних и тяжёлых дистиллятов. Большинство нефтей содержит 15-25% бензиновых фракций, выкипающих до 180, 45-55% фракций, перегоняющихся до 300-350[1].

Целью настоящей работы является рассмотрение методов определения фракционного состава нефтепродуктов.

1. Фракционный и химический состав нефти

Нефть представляет собой сложную многокомпонентную смесь. В её составе обнаружены углеводороды различного строения, многочисленные гетероорганические соединения. Полностью разделить такую смесь на индивидуальные соединения не представляется возможным.

Важным показателем качества нефти является её фракционный состав. Фракционный состав определяется при лабораторной перегонке, в процессе которой при постепенно повышающейся температуре из нефти отгоняют фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания. Каждая из фракций характеризуется температурами начала и конца кипения.

При промышленной перегонке нефти используют не лабораторный метод постепенного испарения, а схемы с однократным испарением и дальнейшей ректификацией. Светлые дистилляты, выкипающие до 350, отбирают при давлении, несколько превышающем атмосферное. При атмосферной перегонке выделяют следующие фракции, название которым присвоено в зависимости от направления их дальнейшего использования:

начало кипения (140) – бензиновая фракция;
140 - 180 лигроиновая фракция (тяжёлая нефть);
140 - 220 (180 - 240) керосиновая фракция;
180 - 350 дизельная фракция (лёгкий или атмосферный газойль, соляровый дистиллят);

Остаток после отбора светлых дистиллятов называется мазутом. Мазут разгоняют под вакуумом, при этом в зависимости от направления переработки нефти получают следующие фракции:

для получения топлив
350 - 500 вакуумный газойль (вакуумный дистиллят)
>500 вакуумный остаток (гудрон)
для получения масел
300 - 400 (350 - 420) – лёгкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)
400 - 450 средняя масляная фракция (машинный дистиллят)
450 – 490 тяжёлая масляная фракция (цилиндровый дистиллят)
>490

Мазут и полученные из него фракции называют тёмными. Продукты, получаемые при вторичных процессах переработки нефти, так же, как и при первичной перегонке, относят к светлым, если они выкипают до 350 и к тёмным, если пределы выкипания 350 и выше[2].

Нефти различных месторождений заметно различаются по фракционному составу, содержанию светлых и тёмных фракций. Например, в Ярегской нефти (Коми Россия) содержится 18,8% светлых фракций, а в Самотлорской (Западная Сибирь) – 58,8%[3].

Основными химическими элементами, содержащимися в нефти, являются углерод и водород. Также в нефти содержатся азот, кислород, сера.

В нефтях обнаружены углеводороды почти всех гомологических рядов, кроме алкенов. Нефти различных месторождений сильно различаются по содержанию углеводородов. Известны нефти с повышенным содержанием алканов, циклоалканов (нафтенов) и аренов.

2. Методы определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов

Для облегчения анализа нефтей и нефтепродуктов используют разнообразные методы их предварительного разделения как по молекулярным массам, так и по химическому составу. Для разделения нефти и выделения различных групп углеводородов и гетероатомных компонентов применяют химические и физические методы. Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов. Физические (физико-химические) методы основаны на различии концентраций компонентов в сосуществующих равновесных фазах.

Простыми условно названы методы разделения, при которых изменение концентрации разделяемых компонентов в сосуществующих фазах достигается лишь благодаря сообщению системе энергии, а сложными – методы с применением дополнительных разделяющих агентов, увеличивающих различие составов фаз.

К физико-химическим методам разделения относят также разнообразные виды хроматографии, различающиеся агрегатным состоянием подвижной и неподвижной фаз[4].

Перегонка – старейший метод разделения нефти на фракции, содержащие компоненты с близкими молекулярными массами, которым удалось выделить из нефтей ряд индивидуальных соединений. Фракционный состав нефти определяют с помощью перегонки при атмосферном давлении без ректификации на стандартном аппарате. При этом оценивают выход фракций, выкипающих до 300, перегоняют более высококипящие нефтяные фракции и нефтепродукты при атмосферном давлении не рекомендуется, так как они при этом могут разлагаться.

Для фракционирования масляных фракций вместо насадочных аппаратов можно применять колонки с вращающимся ротором, имеющие меньшее гидравлическое сопротивление и обеспечивающие получение фракций без разложения вплоть до 550

Для выделения высококипящих масляных фракций возможно использование молекулярной перегонки. Процесс протекает в глубоком вакууме при небольшом расстоянии между поверхностями испарения и

конденсации, меньшем, чем длина свободного пробега молекул. В связи с этим испарившиеся молекул не сталкиваются и достигают конденсатора с минимальными затратами энергии. Современные роторные плёночные аппараты позволяют отгонять фракции с температурой кипения до 650 практически без разложения[5].

Ректификация при различных давлениях используется для выделения индивидуальных углеводородов из бензиновых фракций. При этом учитывается, что наиболее пологий характер зависимости давления насыщенного пара от температуры отмечается для n-алканов, более крутая зависимость характерна для алкановизостроения и циклоалканов.

Для разделения смесей углеводородов с близкими температурами кипения, например ареновC8, необходима сверхчёткая ректификация. Так, для выделения наиболее высококипящего изомера – о-ксилола используют ректификационные колонны, имеющие 100-150 тарелок при кратности орошения $(5\div 8) : 1$.

Одним из методов газоразделения наряду с абсорбцией является низкотемпературная ректификация с использованием таких хладагентов, как аммиак или пропан[6].

В зависимости от условий проведения испытания перегонку при атмосферном воздухе проводят двумя способами.

Метод А – для автомобильных бензинов, авиационных бензинов, авиационных топлив для турбореактивных двигателей, растворителей с установленной точкой кипения, нефти, уайт-спирита, керосина, газойлей, дистиллятных жидких топлив и аналогичных нефтепродуктов.

Метод Б – для нефти и тёмных нефтепродуктов.

При разногласиях в оценке качества нефти и нефтепродуктов применяют метод А.

Сущность метода заключается в перегонке 100 см³ испытуемого образца при условиях, соответствующих природе продукта, и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объёмами конденсата

3. Фракционный состав является важным показателем качества нефти.

В процессе перегонки на нефтеперерабатывающих заводах при постепенно повышающейся температуре из нефти отгоняют части — фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания.

Перегонка свыше 370°C не производится, так как начинается крекинг^[1]. При атмосферной перегонке получают следующие фракции, выкипающие до 350°C, — светлые дистилляты:^[2]

- до 100°C — петролейная фракция;
- до 140°C — бензиновая фракция
- 140—180°C — лигроиновая фракция;
- 180—220°C — керосиновая фракция;
- 220—350°C — дизельная фракция (220—300°C газойлевая, 300—350°C соляровая).

Также указываются следующие точки кипения фракций нефти:^{[3][4]}

- легкие концы / природный газ
- до 70°C легкий бензин

- 70-100°С легкая нафта
- 100—150°С средняя нафта
- 150—190°С тяжелая нафта
- 190—235°С легкий керосин
- 235—265°С тяжелый керосин
- выше 265°С источники расходятся:
 - 265—343°С атмосферный газойль по другим данным 265—450°С
 - 265—360°С дизельное топливо
- после 343—426°С атмосферный остаток

Согласно БСЭ газойль получается при 200—400°С и занимает промежуточное положение между лёгкими маслами (температурный интервал смазочных масел 350—500°С^[2]) и керосином, используется в качестве дизельного топлива или для каталитического крекинга);^[5]

Последнее время фракции, выкипающие до 200 °С, называют легкими, или бензиновыми, от 200 до 300 °С — средними, или керосиновыми, выше 300 °С — тяжелыми, или масляными.

Все фракции, выкипающие до 350 °С, называют светлыми, остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С) называется мазутом. Дальнейшая ректификация мазута при атмосферном давлении крайне затруднена, поэтому его разгоняют под вакуумом,^[источник?] при этом получают следующие фракции в зависимости от переработки:

- для получения топлива (350—500 °С) — вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);
- более 500 °С — вакуумный остаток (температурный интервал смола и асфальтенов, то есть гудрон^[2]).

Получение масел происходит в следующих температурных интервалах:^[источник?] 300—400 °С — легкая фракция, 400—450 °С — средняя фракция, 450—490 °С — тяжелая фракция, более 490 °С — гудрон. Асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО) также относят к тяжелым компонентам нефти — Тпл ~80°С

Контрольные вопросы

1. Что такое стабилизация масла?
2. На какой глубине из земной коры извлекается основная масса нефти?
3. Как добывают нефть?
4. Типы зубьев бурового оборудования?
5. Что сначала извлекают из нефти?
6. Зависит ли качество нефти и газа от возраста?
7. нефть это...?
8. Объясните метод газлифта?
9. В чем разница между производством земли и воды при добыче нефти и газа?
10. Как опресняется нефть?
11. Отличие добычи нефти Минбулака от других нефтяных месторождений

4. Лекция

Тема: Процессы дегидратации, гидрирования, алкилирования, циклизации, изомеризации, нитрования, сульфатирования, окисления при переработке нефтяного и газового сырья.

План:

1. Содержание ароматических углеводородов в нефтяных фракциях
2. Насыщенные, ненасыщенные углеводороды в составе нефти
3. Названия ненасыщенных и ароматических углеводородов

1. Содержание ароматических углеводородов в нефтяных фракциях

Арены представлены в нефти моноциклическими и полициклическими. Обычно нефти содержат 15--20% аренов. В ароматических (смолистых) нефтях их содержание доходит до 35%. В зависимости от распределения ароматических углеводородов по фракциям нефти можно подразделить на три группы:

1) нафтено-ароматические - нефти, ароматические углеводороды которых (в основном, полициклические) концентрируются в высших фракциях. Это тяжелые смолистые нефти с плотностью $> 0,9$;

2) нафтеновые - нефти, ароматические углеводороды которых концентрируются в основном в средних фракциях. Плотность таких нефтей 0,85--0,9;

3) парафинистые нефти - нефти, ароматические углеводороды которых сконцентрированы в легких фракциях (до 300°C).

Во фракциях до 200°C (бензиновые фракции) содержатся только гомологи бензола. В нефтях найдены все гомологи бензола, включая C₉. Монозамещенные гомологи бензола, содержащие 4 и более атомов углерода в боковой цепи, встречаются редко. Наиболее распространенными являются толуол, этилбензол, ксилолы (м-ксилол преобладает как более термодинамически устойчивый), затем триметилбензолы, далее идут кумол, пропилбензол, метилэтилбензолы.

Во фракциях 200-350°C преобладают алкилбензолы, главным образом ди- и тризамещенные, молекулы которых содержат метильные группы и алкильную группу состава C₇-C₈. Кроме гомологов бензола, в этих фракциях содержатся гомологи нафталина (моно-, би-, три- и тетраметилнафталины). Найдены также гомологи дифенила. Нафталин встречается редко.

Во фракциях >350°C, кроме высших гомологов бензола и гомологов нафталина, содержатся диарилалканы -- углеводороды, в молекулах которых изолированные ароматические ядра связаны с углеводородным мостиком, например:

В высших фракциях содержатся в небольшом количестве также гомологи полициклических углеводородов с конденсированными кольцами, таких как:

Основная же часть этих углеводородов концентрируется в гудроне. Широко представлены в высших фракциях нефтей углеводороды смешанного строения, молекулы которых содержат наряду с ароматическими кольцами

нафтеновые кольца и алкильные боковые цепи. Более подробно мы рассмотрим эти углеводороды специально.

Ароматические углеводороды имеют более высокие температуры кипения, чем соответствующие им по числу атомов углерода нафтены (табл. 2). Это объясняется более плотной упаковкой молекул ароматических углеводородов (плоское кольцо), а также более сильным физико-химическим взаимодействием между молекулами - наличием π -электронов (исключение составляют бензол и циклогексан, имеющие близкие свойства).

Таблица 1

Углеводород	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	c_4^{20}
Метил циклогексан	101	-126	0,7692
Толуол	110,8	-95,5	0.8670

Алкилбензолы симметричного строения имеют более высокие температуры плавления. Например, *n*-ксилол ($+13,2^\circ\text{C}$) и *o*-ксилол (-25°C). С увеличением числа углеводородных атомов в боковой цепи константы алкилбензола приближаются к константам алканов. Ароматические углеводороды избирательно растворяются в определенных растворителях, таких как гликоли, метанол, жидкий SO_2 , анилин.

Молекулы аренов в нефтях ассоциированы как между собой, так и с молекулами алканов и нафтенов. Образование ассоциатов подтверждается отклонением от аддитивности физико-химических свойств бинарных смесей аренов, а также смесей аренов с нафтенами и алканами.

Образование комплексов с пикриновой кислотой (пикратов)

Полициклические арены (в частности, нафталин, антрацен и их гомологи) легко образуют пикраты. Бензол и его гомологи не образуют стабильных комплексов и могут служить растворителями при комплексообразовании. Пикраты получают по следующей методике.

К нефтяной фракции или раствору арена добавляют раствор пикриновой кислоты (в ацетоне, хлороформе, спирте). Смесью подогревают; при охлаждении выпадают кристаллы пикратов -- молекулярных соединений пикриновой кислоты с аренами. Образование комплекса происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия арена (донор π -электронов) с пикриновой кислотой (акцептор π -электронов). В комплексе молекулы углеводорода и пикриновой кислоты располагаются друг над другом в параллельных плоскостях:

Пикраты ароматических углеводородов - твердые кристаллические вещества желтого цвета, имеющие четкие температуры плавления. Каждому полициклическому углеводороду соответствует пикрат с определенной температурой плавления. По температуре плавления пикрата можно идентифицировать полициклический ароматический углеводород.

Комплексообразование с пикриновой кислотой используется также как метод выделения полициклических аренов. Пикраты легко разлагаются горячей водой. Пикриновая кислота растворяется в воде, а полициклические арены выделяются в свободном виде.

Полициклические арены образуют комплексы также и с другими ароматическими полинитросоединениями, в частности с 1,3,5-тринитробензолом.

Однако комплексообразование с 1,3,5-тринитробензолом не используется в аналитических целях, так как из комплекса трудно выделить углеводороды (три-нитробензол не растворяется в воде).

Сульфирование ароматических углеводородов

Все ароматические углеводороды нефтей легко сульфируются концентрированной серной кислотой:

Так как сульфирование является обратимой реакцией, то для предотвращения десульфирования необходимо связывать выделяющуюся воду. С этой целью к концентрированной серной кислоте добавляют пентоксид фосфора (смесь Каттвинкеля). Сульфирование нефтяных фракций применяют для извлечения ароматических углеводородов. Сульфирование проводят при небольших температурах (обычно при комнатной), чтобы исключить изомеризацию углеводородов и окислительную дегидрогенизацию шестизвенных нафтенов; применяют избыток серной кислоты. Если ароматический углеводород содержит короткие алкильные цепи, то образующаяся сульфокислота растворяется в избытке серной кислоты и переходит в сернокислотный слой.

Если алкильная группа большая, то образующаяся сульфокислота будет плохо растворяться в серной кислоте и частично оставаться в углеводородной фазе.

Полученные при сульфировании сульфокислоты можно превратить в углеводороды, нагревая их с водой, с соляной кислотой (или обработкой водяным паром):

Однако эта реакция протекает не со всеми углеводородами гладко, поэтому в настоящее время она не применяется при анализе.

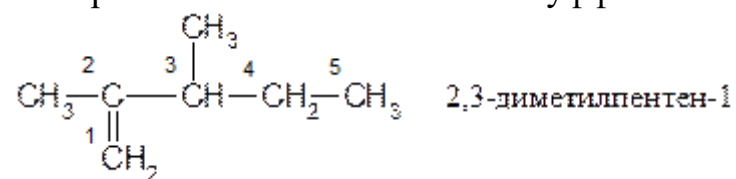
2. Природные нефти и продукты их перегонки содержат парафиновые (метановые), циклические (насыщенные) и ароматические углеводороды. В незначительных количествах иногда встречаются ненасыщенные углеводороды. По характеру преобладания той или иной группы углеводородов, нефти подразделяются на метановые, нафтеновые, ароматические. Метановые (парафиновые) углеводороды нефти содержат от одного до сорока атомов углерода в цепи. Первые пять соединений (от C₁ до C₅) в обычных условиях газообразны. Они в основном входят в природные или попутные газы, находясь в нефти в растворенном состоянии. В их составе преобладает метан (до 70%). Наряду с газообразными и жидкими углеводородами, нефти содержат высококипящие (~3000С) вещества, которые в обычных условиях бывают твердыми. Средняя относительная молекулярная масса их может быть близка к 500, что соответствует полимерам, содержащим в цепи 40 атомов углерода. Из твердых углеводородов нефти можно выделить три основных компонента - парафин, церезин и озокерит. Парафин - белый полупрозрачный продукт с температурой плавления 600С; он содержит в основном смесь предельных углеводородов нормального строения. Церезин состоит преимущественно из слабозветвленных изопарафинов; температура его плавления близка к 800С. Озокерит представляет собой смесь высококипящих предельных углеводородов. Нафтены объединяют

циклопарафиновые соединения. Это могут быть и моно-, и полициклические соединения с общей формулой C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} . Атомы углерода в них соединены простой одинарной связью в циклические структуры, содержащие чаще всего каркас из пяти и шести углеродных атомов. Обычно в нефтях может находиться до 80% циклопарафинов. Нафтены имеют более высокую температуру кипения и плавления, чем метановые углеводороды с тем же числом атомов углерода. Последняя группа углеводородов в составе нефти - ароматические. Их содержание в нефти может достигать до 35%. Ароматические углеводороды имеют более высокую температуру кипения, чем нафтенновые компоненты углеводородной части нефти. Этот класс соединений особенно беден водородом и обладает более высокой термической устойчивостью. Ароматические углеводороды представлены в нефти моно- и полициклическими соединениями. Алкены в природной нефти содержатся в крайне малых количествах. Также невелико содержание в нефти кислород- и азотсодержащих соединений. Основное количество кислородсодержащих соединений нефти приходится на органические кислоты и фенолы. Азотсодержащие соединения находятся в нефти в виде гетероциклических соединений, одно из них - производное пиррола - порфирин. Продукты преобразования его придают нефти такое отличительное свойство, как оптическая активность. Следует отметить сернистые соединения, содержащиеся в нефти: неорганические соединения - сероводород и свободная сера, органические - меркаптаны, алифатические сульфиды, сульфоновые кислоты, эфиры серной кислоты. Содержание сернистых соединений достаточно высоко и может достигать 6%. Они ухудшают качество нефти, снижают ее потребительскую стоимость. После отгонки всех остальных фракций нефти остаются смолы - сложная смесь высокомолекулярных продуктов. Их в нефти может быть довольно много - до 40%. Один из компонентов смол - асфальтен. Это смесь твердых высокоплавких веществ черного цвета. Наряду с органическими соединениями в состав нефти входят соли различных неорганических кислот. Нефть извлекает их, проходя через различные слои породы. Эти соединения играют значительную роль в характеристике зольного остатка после сжигания нефти. Содержание золы составляет сотые доли процента, а на долю металлов в них приходится до 60%.

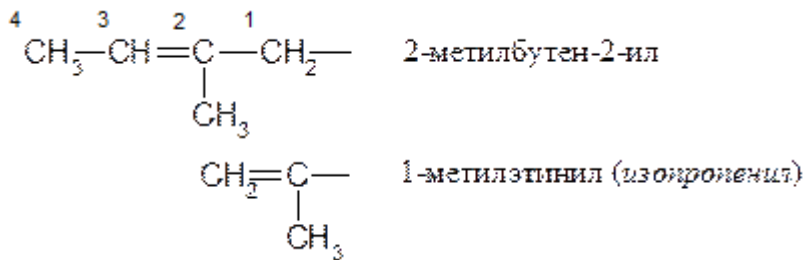
3. Названия ненасыщенных и ароматических углеводородов

Алкены (соединения с одной двойной связью)

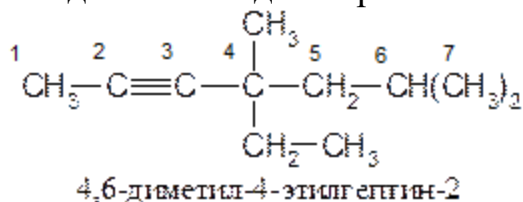
В главную цепь обязательно входит двойная связь с наименьшим порядковым номером. Окончание названия - суффикс «-ен» (алкены).



Название ненасыщенного углеводородного заместителя строится также, как и насыщенного, нумерацию проводят от свободной валентности:

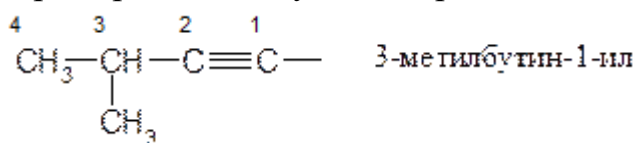


Соединения с одной тройной связью, **алкины**

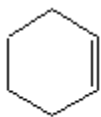


Положению тройной связи - наименьший номер.

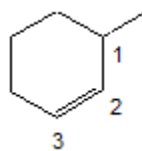
Пример названия углеводородного заместителя с тройной связью:



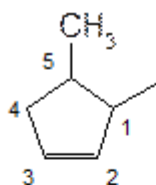
Названия ненасыщенных карбоциклических углеводородов



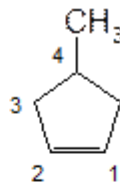
циклогексен



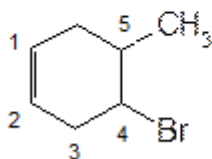
циклогексен-2-ил



5-метилциклопентен-2-ил



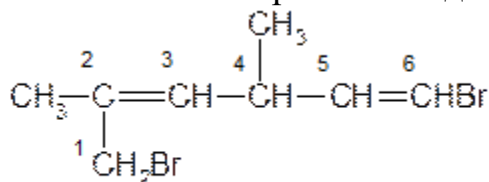
4-метилциклопентен



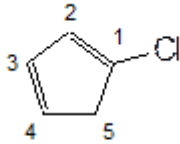
4-бром-5-метилциклогексен

· Диены

Названия осуществляют по принципам номенклатуры алкенов с применением умножительной приставки «ди-».



1,6-дибром-2,4-диметилгексадиен-2,5

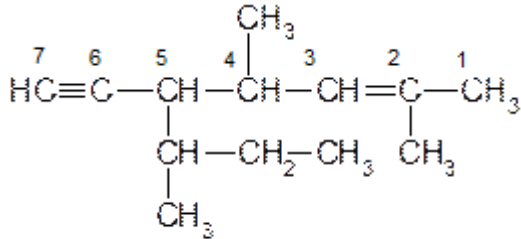


1-хлорциклопентадиен-1,3

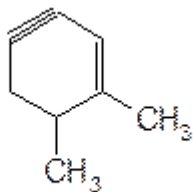
· Енины

Соединения с **двойными и тройными** связями (**енины**)

Двойная связь в номенклатуре ИЮПАК старше тройной, поэтому двойная связь имеет меньший порядковый номер.



5-втор-бутил-2,4-диметилпентен-2-ин-6



1,6-диметилциклогексен-1-ин-3

Контрольные вопросы

1. Как обезвоживается масло?
2. Как отличить газы от нефти?
3. Самое крупное газовое месторождение в стране?
4. Вождение нефти?
5. Процесс экстракции?
6. Дипарафинизация?
7. Что такое мазут?
8. Химические и физико-химические методы определения состава нефти?
9. Плотность, вязкость?
10. Виды бензина?
11. Поместите тарелки в колонну?
12. Простое вождение?

Лекция 5

Тема: Фракционный и элементный состав нефти. Кинетика и механизм переработки нефти и природного газа. Роль, значение и современное учение о нефти и природном газе. Описание и состав масла. Химико-технологические характеристики.

1. Фракционный состав нефти. Поскольку нефть представляет собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удастся разделить их на индивидуальные соединения со строго определенными физическими

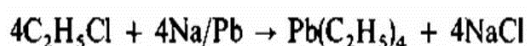
константами, в частности температурой кипения при данном давлении. Принято разделять нефть и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты называют фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постоянно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения и конца кипения.

При исследовании качества новых нефтей (т. е. составлении технического паспорта), их фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колоннами (например, на АРН-2 по ГОСТ 11011-85). Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам перегонки так называемую кривую истинной температуры кипения в координатах температура - выход фракций в % мас., (или % об.).

Нефти различных месторождений значительно различаются по фракционному составу и, следовательно, по потенциальному содержанию дистиллятов моторного топлива и смазочных масел. Большинство нефтей содержит 10-30 % бензиновых фракций, выкипающих до 200 °С и 40-65% керосиногазойлевых фракций, перегоняющихся до 350 °С. Известны месторождения легких нефтей с высоким содержанием светлых (до 350 °С). Так, Самотлорская нефть содержит 58 % светлых, а газоконденсаты большинства месторождений почти полностью (85-90 %) состоят из светлых. Добываются также очень тяжелые нефти, состоящие в основном из высококипящих фракций (например, нефть Ярегского месторождения, добываемая шахтным способом).

2. Бензиновая фракция

Эта фракция используется для получения различных сортов моторного топлива. Она представляет собой смесь различных углеводородов, в том числе неразветвленных и разветвленных алканов. Поэтому бензиновую фракцию нередко подвергают термическому риформингу, чтобы превратить неразветвленные молекулы в разветвленные. Качество бензина как моторного топлива определяется его октановым числом. (Октановое число указывает процентное объемное содержание 2,2,4-триметилпентана (изооктана) в смеси 2,2,4-триметилпентана и гептана (алкан с неразветвленной цепью), которая обладает такими же детонационными характеристиками горения, как и испытуемый бензин.



Плохое моторное топливо имеет нулевое октановое число, а хорошее топливо-октановое число 100. Октановое число бензиновой фракции, получаемой из сырой нефти, обычно не превышает 60. Характеристики горения бензина улучшаются при добавлении в него антидетонаторной присадки, в качестве которой используется тетраэтилсвинец(IV), $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Тетраэтилсвинец представляет собой бесцветную жидкость, которую получают при нагревании хлорэтана со сплавом натрия и свинца:

При горении бензина, содержащего эту присадку, образуются частицы свинца и оксида свинца(II). Они замедляют определенные стадии горения бензинового топлива и тем самым препятствуют его детонации. Вместе с тетраэтилсвинцом в бензин добавляют еще 1,2-дибромэтан. Он реагирует со свинцом и свинцом(II), образуя бромид свинца(II). Поскольку бромид свинца(II) представляет собой летучее соединение, он удаляется из автомобильного двигателя с выхлопными газами.)

Групповой состав нефтей. Из элементного состава следует, что нефть в основном состоит из углеводородов. Наиболее широко в нефти представлены углеводороды трёх классов: алканы, циклоалканы и арены.

Присутствуют также углеводороды смешанного строения. Сравнительно жёсткие условия, в которых в природе находится нефть (температура до 200 0 С и более), обуславливает незначительное содержание лишь в некоторых нефтях таких химически активных углеводородов, как алкены и алкины.

Соединения с циклическими и полициклическими структурами преобладают в нефтях, приуроченным к относительно молодым отложениям (третичным), а алифатические структуры более характерны для нефтей из палеозойских отложений.

Из неуглеводородных компонентов нефтей известны кислородные, сернистые, азотистые соединения, также смолы и асфальтены, содержащие и кислород, и серу, и азот, но с не вполне ясной химической природой. Имеются и некоторые другие элементарно - органические соединения, но характер их тоже пока не совсем ясен.

Нефть содержит также и минеральные вещества.

Алканы. Углеводный состав нефти - является наиболее важным показателем их качества, определяющим выбор метода переработки, ассортимент и эксплуатационные свойства получаемых нефтепродуктов. В исходных нефтях содержатся в различных соотношениях все классы углеводов, кроме алкенов: алканы, цикланы, арены, а также гетероатомные соединения. Алканы (C_nH_{2n+2}) - парафиновые углеводы - составляют значительную часть групповых компонентов нефтей, газоконденсатов и природных газов. Общее содержание их в нефтях составляет 25-75 % мас. и только в некоторых парафинистых нефтях типа Мангышлакской достигает 40-50 %. С повышением молярной фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. Попутные нефтяные и природные газы практически полностью, а прямогонные бензины чаще всего на 60-70 % состоят из алканов. В масляных фракциях их содержание снижается до 5-20 % мас. Из алканов в бензинах преобладают 2- и 3-монометилзамещенные, при этом доля изоалканов с четвертичным углеродным атомом меньше, а этил- и пропилзамещенные изоалканы практически отсутствуют. С увеличением числа атомов углерода в молекуле алканов свыше 8 относительное содержание монометилзамещенных снижается. В газойлевых фракциях (200-350 °С) нефтей содержатся алканы от додекана до эйкозана. Установлено, что среди алканов в них преобладают монометилзамещенные и изопреноидные (с чередованием боковых метильных групп через три углеродных атома в основе углеродной цепи) структуры. В среднем содержание алканов изопреноидного строения составляет около 10-11 %.

Циклоалканы. Циклоалканы (ц. C_nH_{2n}) - нафтеновые углеводы - входят

в состав всех фракций нефтей, кроме газов. В среднем в нефтях различных типов они содержатся от 25 до 80 % мас. Бензиновые и керосиновые фракции представлены в основном гомологами циклопентана и циклогексана, преимущественно с короткими (C1 - C3) алкилзамещенными цикланами. Высококипящие фракции содержат преимущественно полициклические гомологи цикланов с 2-4 одинаковыми или разными цикланами сочлененного или конденсированного типа строения. Распределение цикланов по фракциям нефти самое разнообразное. Их содержание растет по мере утяжеления фракций и только в наиболее высококипящих масляных фракциях падает. Можно отметить следующее распределение изомеров цикланов: среди C7 - циклопентанов преобладают 1,2 - и 1,3-диметилзамещенные; C8 - циклопентаны представлены преимущественно триметилзамещенными; среди алкилциклогексанов преобладает доля ди- и триметилзамещенные, не содержащие четвертичного атома углерода.

Цикланы являются наиболее высококачественной составной частью моторного топлива и смазочных масел. Моноциклические цикланы придают моторному топливу высокие эксплуатационные свойства, являются более качественным сырьем в процессах каталитического реформинга. В составе смазочных масел они обеспечивают малое изменение вязкости от температуры (т. е. высокий индекс). При одинаковом числе углеродных атомов цикланы по сравнению с алканами характеризуются большей плотностью и, что особенно важно, меньшей температурой застывания.

Арены. Арены (ароматические углеводороды) с эмпирической формулой $C_nH_{n+2-2Ka}$ (где Ka - число ареновых колец) - содержатся в нефтях обычно в меньшем количестве (15-50 %), чем алканы и цикланы, и представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях. Распределение их по фракциям различно и зависит от степени ароматизированности нефти, выражающейся в ее плотности. В легких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракции, как правило, снижается. Нефти средней плотности цикланового типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций. Установлена следующая закономерность распределения изомеров аренов в бензиновых фракциях: из C8-аренов больше 1,3-диметилзамещенных, чем этилбензолов; C9-аренов преобладают 1,2,4-триметилзамещенные. Арены являются ценными компонентами в автобензине (с высокими октановым числом), но нежелательными в реактивном топливе и дизельном топливе. Моноциклические арены с длинными боковыми алкильными цепями придают смазочным маслам хорошие вязкостно-температурные свойства.

Гетероатомные соединения. Гетероатомными называют соединения, в которых кроме атомов углерода содержатся гетероатомы (O, S, N). Во всех нефтях присутствуют гетероатомные соединения: кислородные, сернистые, азотистые. В нефтях содержатся гетероатомные соединения как циклического, так и в значительно меньшей степени ациклического характера. Содержание и соотношение их зависит от возраста и происхождения нефти.

Количество гетероатомных соединений в низкомолекулярной части

нефти невелико (до 10%). Основная их масса концентрируется в высокомолекулярной части (до 40%) нефти и особенно в смолисто-асфальтовом остатке (до 100%).

Смолисто-асфальтовых веществ больше в молодых нефтях, и поэтому они обычно содержат больше гетероатомных соединений.

Присутствие определённых гетероатомных соединений и их содержание в нефтях имеет большое значение для решения вопроса об исходном материале нефти и процессов её преобразования в период созревания.

Влияние химического состава бензинов на их антидетонационные свойства органический топливо моторный нефть

Антидетонационные свойства бензиновых фракций нефтей определяются, в основном, соотношением групп алканов, изоалканов, циклопентанов, циклогексанов и аренов. Физико-химические свойства автомобильных бензинов и регулировочные параметры двигателей должны быть тщательно увязаны друг с другом.

К основным характеристикам автомобильных бензинов относят:

- детонационную стойкость;
- испаряемость (фракционный состав и давление насыщенных паров);
- плотность;
- углеводородный состав.

Одним из основных показателей качества автомобильных бензинов является их детонационная стойкость, от которой в наибольшей степени зависят надежность, повышение мощности, экономичность и продолжительность эксплуатации двигателя автомобиля.

Бензин прямой перегонки восточных сернистых нефтей являются низкооктановыми (ОЧ = 43-53). В них содержится 5-11% ароматических углеводородов, 10-30% нафтеновых, 60-80% - нормальных парафиновых, 1,2% олефиновых и 0,048-0,2% серы. Высокостабильны. Содержат мало фактических смол. Используются для производства автомобильных бензинов.

Бензин прямой перегонки малосернистых нефтей типа бакинских, майкопских, эхабинских, туркменских обладают большей детонационной стойкостью (ОЧ = 62-70). Почти не содержат серы.

Бензины термического крекинга (ОЧ = 66-70) получают из остатков переработки нефти (мазута). Содержат много олефиновых углеводородов и серы (0,3-0,4%) и обладают низкой химической стабильностью. Ароматические углеводороды 2,5-14%, Олефины 21-52%, нафтены 8-10%, парафины 35-60%. При хранении и транспортировании образуются смолы, их октановое число понижается.

Бензины каталитического крекинга получают из легкого сырья - керосино-газойлевой фракции прямой перегонкой (авиационный бензин) и из тяжелого дистиллята - вакуумного газойля (фракции 320-4200С) (автомобильный бензин). Высокая детонационная стойкость (ОЧ = 75-77). Содержат ароматические углеводороды 20-26%, олефины 12-28%, нафтены 10-18%, паврафины и изопарафины 33-48%.

Разработка методов оценки антидетонационных свойств бензинов началась в 1918-1919 гг. почти одновременно с изучением явления детонации в двигателях, когда Г. Рикардо создал двигатель с переменной

степенью сжатия и предложил оценивать топливо значением степени сжатия, при котором двигатель развивает максимальную мощность. Этот показатель был назван наивысшей полезной степенью сжатия.

Дальнейшие исследования показали несостоятельность метода, так как значение наивысшей полезной степени сжатия не только не оставалось постоянным при переходе на другой двигатель, но изменялось даже при работе на одном и том же двигателе в зависимости от условий окружающей среды.

Позже был разработан метод оценки детонационной стойкости топлива с помощью топливных эквивалентов, основанный на сравнении антидетонационных качеств испытуемого топлива с антидетонационными свойствами некоторых определенных видов топлива, принятых за эталон. В качестве эталонных видов топлива выбирались два: одно из которых детонирует слабо, а другое - сильно, с таким расчетом, что все виды топлива, подлежащие испытанию, по своей склонности к детонации находились между выбранными эталонами. За величину, характеризующую антидетонационные качества топлива, было принято процентное содержание слабодетонирующего топлива в эталонной смеси, эквивалентной по детонационной стойкости исследуемому образцу.

Введение сравнительной оценки антидетонационных свойств бензина дало возможность оценивать эти качества с помощью некоторой условной единицы, а также контролировать антидетонационные качества топлива на специальных одноцилиндровых моторных установках, что существенно упростило испытания.

Сравнительные испытания проводили на разнообразных установках (двигателях) и при различных режимах работы. В качестве эталонных топлив применяли бензол, толуол, спирт, которые смешивали с каким-либо легкодетонирующим бензином. Однако такие эталоны не позволяли получать удовлетворительные результаты, так как условия работы двигателя на бензоле, толуоле и спирте значительно отличаются от условий работы на товарных бензинах.

Кроме того, при использовании в качестве легкодетонирующего эталона промышленного бензина невозможно повсеместно обеспечить строгое постоянство его антидетонационных качеств. Накопленный опыт показал, что относительное расположение топлива по антидетонационным свойствам не является постоянным, а зависит в значительной степени от режима работы испытательной установки, метода сравнения топлива с эталоном, состава сравниваемых видов топлива и т. д. В связи с этим возникла необходимость установить единую единицу измерения, оценивающую антидетонационные качества топлив, а также разработать единообразные условия испытания.

Мерой детонационной стойкости бензина является октановое число (ОЧ) по условно принятой шкале. В этой шкале в качестве эталонного топлива стали применять химически чистые углеводороды - сильно детонирующий нормальный гептан (C_7H_{16}) и слабо детонирующий изооктан (2,2,4-триметилпентан) (C_8H_{18}) и их смеси, удовлетворяющие основным требованиям к эталонному топливу:

□ постоянный состав и возможность получения идентичного качества;

- длительный срок хранения;
- антидетонационные свойства, охватывающие весь диапазон бензинов;
- близость условий сгорания в двигателе к условиям сгорания товарных бензинов.

Контрольные вопросы

1. Разделить жидкую часть масла на фракции в зависимости от температуры кипения?
2. Фракция Бинзина?
3. Извлечение легких углеводородов из нефти?
4. Каков элементный состав масла?
5. Превратить нефть в сырье?
6. Черная фракция?
7. Виды дизельного топлива (зимние и летние различия)?
8. Что получается из остатков после откачки масла в нормальных условиях?
9. Изомеризация?
10. Какие катализаторы используются при риформинге бензина?

6-Лекция

Тема: Свойства нефти и нефтепродуктов. Плотность, показатель преломления, вязкость. Температуры кристаллизации и воспламенения. Оптические свойства. Методы разделения нефти и природного газа на компоненты, прогон, ректификация, экстракция, адсорбция, кристаллизация и экстракционная кристаллизация, термодиффузия, диффузия через мембраны. Коллоидные свойства масла.

План:

1. Процесс переработки нефти
2. Термическая обработка нефти
3. Термическая обработка газов крекинга

1. Переработка нефти начинается с перегонки или фракционирования сырой нефти в отдельные углеводородные группы. Полученные в результате продукты непосредственно связаны с характеристиками обрабатываемой сырой нефти. Большая часть этих продуктов перегонки далее преобразуются в более полезные продукты путем изменения их физических свойств и структур молекул под действием крекинга, реформинга и других процессов преобразования. Эти продукты последовательно подвергаются различным процессам очистки и разделения, таким как извлечение, гидроочистка и очистка от активной серы, с целью образования конечных продуктов. В то время как самые простые операции по нефтепереработке обычно ограничиваются атмосферной и вакуумной перегонкой, большие нефтеперерабатывающие заводы осуществляют фракционирование, преобразование, обработку и смешивание со смазочным материалом,

производство тяжелого топлива и асфальта; они могут также производить обработку нефтепродуктов.

Первый нефтеперерабатывающий завод, который открылся в 1861, производил керосин путем простой атмосферной перегонки. Побочными продуктами были гудрон и нефтя (сырая нефть). Вскоре было обнаружено, что высококачественные смазочные материалы могут быть произведены путем перегонки нефти в вакууме. Однако, на протяжении следующих 30 лет керосин был тем продуктом, который потребители хотели иметь больше всего. Два наиболее значимых события, которые изменили данную ситуацию, были:

- Изобретение электрического света, который уменьшил спрос на керосин
- Изобретение двигателя внутреннего сгорания, который создал спрос на дизельное топливо и бензин (нефтя). С появлением массового производства и Первой мировой войны резко увеличилось число транспортных средств, использующих бензин, и спрос на бензин соответственно вырос. Однако, только определенное количество бензина могло быть получено из сырой нефти с помощью процессов атмосферной и вакуумной перегонки. Первый процесс термического крекинга был разработан в 1913 году. Термический крекинг подвергал тяжелые топлива действию давления и чрезмерного тепла, разделяя физически его большие молекулы на меньшие по размеру, производя дополнительный бензин и дистиллятные топлива. Сложная форма термического крекинга, легкого крекинга, была разработана в конце 1930-ых с целью получения более желанных и ценных продуктов.

Когда были разработаны бензиновые двигатели с более высоким сжатием, появился спрос на бензин с более высоким октановым числом, имеющий лучшие антидетонационные характеристики. Внедрение процессов каталитического крекинга и полимеризации в середине-конце 1930-х удовлетворило этот спрос путем обеспечения повышенного выхода бензина с более высокими октановыми числами. Алкилирование, другой каталитический процесс, был разработан в начале 1940-ых для производства авиационного бензина с более высоким октановым числом и использование исходного сырья нефтепродуктов, начальных материалов для взрывчатых веществ и синтетического каучука. Впоследствии был разработан процесс каталитической изомеризации, преобразующий углеводороды с целью производства повышенных количеств исходного сырья для алкилирования.

После Второй мировой войны были внедрены различные процессы реформинга, которые улучшили качество и выпуск бензина, и произвели продукты более высокого качества. Некоторые из них использовали катализаторы и водород с целью изменения молекул и удаления серы. Улучшенные катализаторы и технологические методы, такие как гидрокрекинг и реформинг, создавались на протяжении 1960-ых с целью увеличения выпуска бензина и улучшения его антидетонационных характеристик. В каталитические процессы также производили молекулы с двойной связью (алкены), формируя основы современной нефтехимической промышленности.

Число и типы различных процессов, используемых на современных

нефтеперерабатывающих заводах, зависят, прежде всего, от природы исходного сырья сырой нефти и требований к конечному продукту. На процессы также оказывают влияние экономические факторы, включая стоимость сырой нефти, стоимости продуктов, наличие коммунальных услуг и транспорта. Хронология внедрения различных процессов дается в Таблице.1.

Таблица .1 Резюме истории процесса переработки нефти

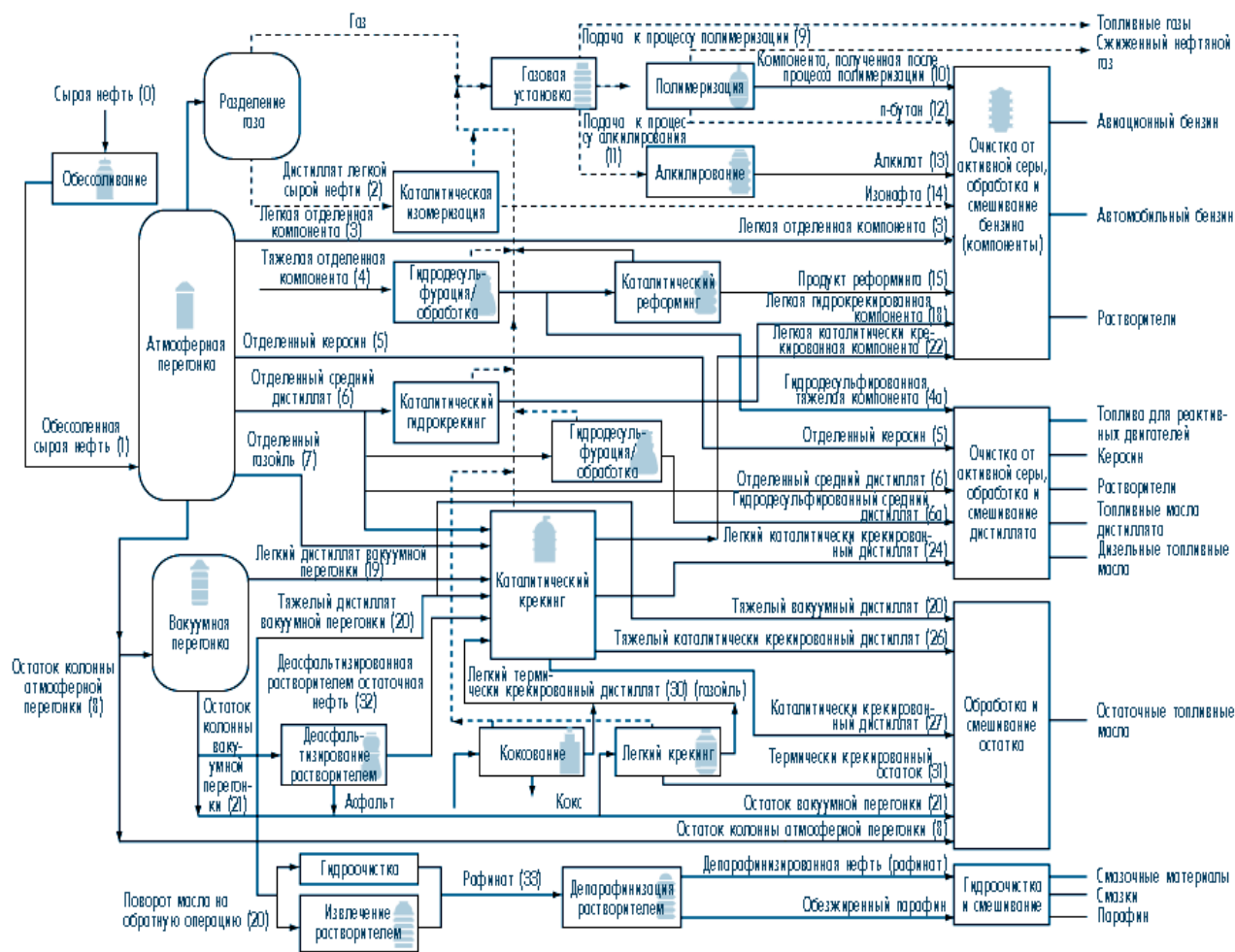
Год	Название процесса	Цель процесса	Побочные продукты процесса
862	Атмосферная перегонка	Производство керосина	Нафта, мазут и т.д.
1870	Вакуумная перегонка	Смазочные материалы (первоначальные) Исходное сырье для крекинга (1930-ые)	Гудрон, остаток Исходное сырье для установки коксования
1913	Термический крекинг	Увеличение бензина	Остаток, бункерное топливо
1916	Очистка от активной серы	Уменьшение серы и запаха	Сера
1930	Термический реформинг	Повышение октанового числа	Остаток
1932	Гидрирование	Удаление серы	Сера
1932	Коксование	Производство базовых компонент бензина	Кокс
1933	Извлечение растворителем	Улучшение коэффициента вязкости смазочного материала	Ароматсоединения
1935	Депарафинизация растворителем	Улучшение температуры текучести	Парафины
1935	Каталитическая полимеризация	Повышение выхода бензина и октанового числа	Исходное сырье для нефтепродуктов

1937	Каталитический крекинг	Бензин с более высоким октановым числом	Исходное сырье для нефтепродуктов
1939	Легкий крекинг	Уменьшение вязкости мазута	Увеличенный дистиллят, гудрон
1940	Алкилирование	Увеличение октанового числа и выхода бензина	Исходное сырье для нефтепродуктов
1940	Изомеризация	Производство исходного сырья для алкилирования	Нафта
1942	Крекинг с флюидизированным катализатором	Увеличения выхода бензина и октанового числа	Исходное сырье для нефтепродуктов
1950	Деасфальтизация	Улучшение качества моторных масел	Асфальт
1952	Каталитический реформинг	Преобразование низкокачественной нефти	Ароматсоединения
1954	Гидродесульфурация	Удаление серы	Сера
1975	Гидрокрекинг остатков	Увеличение выхода бензина из остатка	Тяжелые остатки
1956	Очистка от активной серы ингибитором	Удаление меркаптана	Дисульфиды
1957	Каталитическая изомеризация	Преобразование в молекулы с высоким октановым числом	Исходное сырье для алкилирования
1960	Гидрокрекинг	Улучшение качества и уменьшение серы	Исходное сырье для алкилирования
1974	Каталитическая депарафинизация	Улучшение температуры текучести	Воск

Основные процессы и операции нефтепереработки

Процессы и операции по переработке нефти можно классифицировать на следующие основные области: разделение, преобразование, обработка, компоудирование, вспомогательные операции нефтепереработки и нетехнологические операции нефтепереработки. См. упрощенную блок схему на Рис. .1.

Блок схема процесса переработки



Примечание: Числа в круглых скобках относятся к типичным маршрутам технологических процессов продукта. Жидкости ————— Газы - - - - -
 Источник: OSHA 1996

Разделение. Сырая нефть физически разделяется путем фракционирования в колоннах атмосферной и вакуумной перегонки на группы углеводородных молекул с различными диапазонами температур кипения, называемыми “фракциями”.

Преобразование. Процессы преобразования, используемые для изменения размера и/или структуры углеводородных молекул включают:

- Разложение (разделение) путем гидрокрекинга, термического или каталитического крекинга, коксования и легкого крекинга
- Унификация (объединение) через алкилирование и полимеризацию
- Изменение (перегруппирование) с помощью изомеризации и каталитического реформинга

·Обработка.

На начальном этапе нефтепереработки использовались различные методы обработки для удаления неуглеводородов, примесей и других составляющих, которые неблагоприятно влияют на функциональные свойства конечных продуктов или уменьшают эффективность процессов преобразования. Методы обработки включают как химические реакции, так и физическое разделение, такие как растворение, поглощение или осаждение, используя многообразие процессов и их сочетание. Методы обработки включают удаление или разделение ароматсоединений и нафтенов, а также удаление примесей и нежелательных загрязнителей. Очистка от активной серы соединений и кислот используется для десульфурации сырой нефти перед получением и для обработки продуктов в ходе и после процесса изготовления. Другие методы обработки включают обессоливание сырой нефти, химическую очистку от активной серы, обработку кислотой, контактную очистку глиной, гидросульфурацию, очистку растворителем, щелочную мойку, гидрообработку, сушку, экстракцию растворителем и депарафинизацию растворителем.

Компоудирование - процесс смешивания и объединения углеводородных фракций, добавок и других компонент с целью создания конечных продуктов с определенными заданными рабочими свойствами.

Вспомогательные операции нефтепереработки. Другие операции нефтепереработки, которые требуются для поддержания производства углеводородов, включают восстановление легких фракций нефти; извлечение кислых компонент из воды; обработку и охлаждение твердых отходов, сточных вод и технической воды; производство водорода; восстановление серы; и обработку кислот и остаточного газа. На отдельных установках производят катализаторы, реагенты, пар, воздух, азот, кислород, водородные и топливные газы.

Нетехнологические средства нефтепереработки. Все нефтеперерабатывающие заводы имеют множество помещений, функций, оборудования и систем, которые поддерживают технологические операции с углеводородами. Типичные операции поддержки - генерирование тепла и энергии; перемещение продукта; хранение в резервуарах; отгрузка и обработка; факельных систем сжигания и сброса давления; печи и нагреватели; устройства управления и сигнализации, датчики, отбор проб, испытания и инспектирование. Нетехнологические средства и системы поддержки включают средства тушения пожаров, системы охлаждающей воды и взрывозащиты, приборы контроля шума и загрязнения окружающей среды, лаборатории, диспетчерские, склады, средства технического обслуживания и административные помещения, а также подъездные пути и эстакады.

2.Термическая обработка нефтей проводится перед их перекачкой по трубопроводу для улучшения реологических свойств и заключается в нагреве

нефти до определенной температуры с последующим ее охлаждением с постоянной скоростью до температуры перекачки в статических условиях.

При **термической обработке нефтей** нагрев их до температуры 90 С способствует растворению содержащихся в них твердых парафинов. Дальнейшее охлаждение нефти по заданному режиму обеспечивает построение крупнокристаллической, не связанной пространственной сеткой структуры. Это приводит к понижению температуры застывания нефти и снижению ее вязкости при определенных температурах.

Сущность метода **термической обработки нефти** заключается в высокотемпературном крекинге нефти (700 - 800) с малым временем пребывания ее в реакционной зоне. Теплоносителем служат движущиеся шары, выполненные из специального теплопроводного и теплостойкого материала.

Крекинг и пиролиз-процессы **термической обработки нефти** и нефтепродуктов, при которых происходит расщепление молекул нефтепродукта с одновременной изомеризацией и уплотнением части продуктов расщепления. Если процесс проводится при температуре ниже 600 и целью его является увеличение выхода бензина, такой процесс называется крекингом. Если для ускорения процесса применяют катализатор, крекинг называется каталитическим. Если процесс идет при температурах выше 700 и проводится для получения ароматических соединений (бензола, толуола и др.), он называется пиролизом нефтепродуктов.

Крекинг и пиролиз-процессы **термической обработки нефти** и нефтепродуктов, в ходе которой происходит расщепление молекул их компонентов с одновременной изомеризацией и соединением (уплотнением) части продуктов расщепления. Такой термический процесс, проводимый при температуре ниже 600 С с целью увеличения выхода бензина, называется крекингом (стр. Если для ускорения крекинга применяют катализатор, то процесс называется каталитическим крекингом (стр. Термический процесс, проводимый при температурах выше 700 С для получения ароматических соединений (бензола, толуола и др.) и непредельных углеводородов, называется пиролизом (стр.

Могут образовываться при **термической обработке нефтей**.

В работе [11] отмечается, что **термическая обработка нефти** входит составной частью в стоимость добычи и нередко экономия на реагентах может быть поглощена увеличением затрат на других операциях, С другой стороны, постоянное использование реагентов и хорошая эксплуатация оборудования позволяют существенно снизить затраты при добыче нефти.

За последнее время стали широко применять способ получения гомологов бензола **путем термической обработки нефти** (300 - 700 С) в присутствии катализаторов - окисей металлов. Этот процесс называется ароматизацией нефти. Ароматизация нефти - это превращение предельных углеводородов в ароматические.

За последнее время стали широко применять способ получения гомологов бензола **путем термической обработки нефти** (300 - 700 С) в присутствии катализаторов - окисей металлов. Этот процесс называют ароматизацией нефти. Ароматизация нефти - это превращение предельных углеводородов в ароматические.

Наиболее интересным выводом из опытов, проведенных Leslie, представляется тот факт, что при **термической обработке нефти нафтенового основания** в условиях, при которых имеют место, главным образом, первичные химические превращения, без наличия значительных вторичных реакций, автор получил большое количество непредельных соединений.

Основной причиной, обуславливающей меньшую степень парафинизации лифтовых труб в скважинах, эксплуатируемых ЭЦН, следует считать **термическую обработку нефти** в насосе при температурах выше пластовой.

При этом основными коррозионными агентами являются сероводород, хлористый водород и низкомолекулярные летучие кислоты. При **термической обработке нефти** эти компоненты образуются, соответственно, из термически нестабильных сернистых соединений, хлоридов щелочноземельных металлов, хлорорганических соединений и нафтеновых кислот.

Методы химической переработки перечислены ниже. Крекинг и пиролиз-процессы **термической обработки нефти** и нефтепродуктов, в ходе которой происходит расщепление молекул их компонентов с одновременной изомеризацией и соединением (уплотнением) части продуктов расщепления. Такой термический процесс, проводимый при температуре ниже 600 С с целью увеличения выхода бензина, называется крекингом (стр. Если для ускорения крекинга применяют катализатор, то процесс называется каталитическим крекингом (стр. Термический процесс, проводимый при температурах выше 700 С для получения ароматических соединений (бензола, толуола и др.) и непредельных углеводородов, называется пиролизом (стр.

Ниже приведены методики расчета теоретически необходимого расхода реагентов для борьбы с коррозией. В этих методиках наиболее полно отражены процессы, протекающие при **термической обработке нефти**.

Название крекинг означает расщепление. Однако расщепление углеводородов является лишь основным, главенствующим направлением при **термической обработке нефти**. Ему сопутствуют процессы дегидрогенизации, а также вторичные реакции конденсации и полимеризации ненасыщенных углеводородов, образовавшихся при распаде исходного сырья, и другие превращения

Одним из основных современных приемов обезвоживания нефти является термическая, или тепловая, обработка, которая заключается в том, что нефть перед отстаиванием нагревают. Вязкость вещества бронирующего слоя на поверхности частицы воды при повышении температуры уменьшается и прочность оболочки снижается, что облегчает слияние глобул воды. Кроме того, снижение вязкости нефти при нагреве увеличивает скорость оседания частиц при отстаивании. **Термическая обработка нефти** редко осуществляется только для отстаивания, чаще такая обработка применяется как составной элемент более сложных комплексных методов обезвоживания нефти, например в составе термохимического обезвоживания (в сочетании с химическими реагентами и отстаиванием), в комплексе с электрической обработкой и в некоторых других комбинированных методах обезвоживания.

Из имеющегося опыта известно, что концентрация нефтепродуктов, ПАВ, фенолов и других загрязнений (включая механические примеси) в сточной

воде оказывает значительное влияние на степень ее очистки. Это влияние еще более усугубляется при совместном присутствии в сточных водах нефтепродуктов и ПАВ. Удаление из воды эмульгированных нефтепродуктов представляет значительно большие трудности, чем всплывающих, так как они могут длительное время находиться в воде во взвешенном состоянии, не укрупняясь и не всплывая. В сточных водах *термической обработки нефти* и нефтепродуктов всегда наблюдается присутствие фенолов, концентрация которых может колебаться от 20 до 1 000 мг / л и более.

Это объясняется тем, что температура застывания не характеризует прочности структуры. Она дает некоторое представление о возможной прокачиваемости нефтей и пригодна для классификации нефтей, но в гидравлических расчетах следует применять предел текучести. Хотя температура застывания и предел текучести зависят от *термической обработки нефти*, однако, как показывает статистика, величины предела текучести значительно стабильнее, чем температуры застывания.

Термическая обработка газов крекинга

Современная технология нефтепереработки направлена в основном на максимальное получение бензинов. Поэтому после прямой отгонки бензиновых фракций остаточные продукты подвергаются термической обработке (крекингу) с целью получения дополнительных ресурсов бензина. Наряду с получением целевого продукта — бензина — образуются более легкие продукты расщепления — газообразные углеводороды неопределенного характера. К наиболее легким углеводородам принадлежит интересующий нас этилен. Суммарное количество газов и содержание в них этилена зависит от условий термической обработки. При обычном термическом крекинге (400—450° С) количество крекинг-газа от взятого нефтепродукта составляет 7%, а при каталитическом — около 20%. Количество этилена от массы всех газов - 2%. Термическая обработка нефти, протекающая при значительно более высокой температуре (пиролиз, порядка 700 С), дает выход газов до 40%, этилена в них до 19—20%.

Важное значение достижения высоких выходов в том случае, когда сырьем для получения газа синтеза является каменный уголь, следует из того обстоятельства, что затраты на получение очищенного газа синтеза в этом случае составляют 60—70% стоимости продуктов синтеза. Данные табл. 188 указывают также, что в процессе с железным катализатором можно, изменяя температуру, в широких пределах изменять фракционный состав получаемых продуктов. В таблице охарактеризованы также и методы приготовления катализатора и способы применения его в различных процессах. Тяжелое масло и парафин, получаемые в процессе синтеза при сравнительно низких температурах, порядка 240—280°, содержат мало циклических углеводородов и легко могут быть превращены в дизельное топливо посредством мягкого термического крекинга. Октановые числа бензинов синтеза над железным катализатором могут быть повышены на 6—10 пунктов в результате обработки этих бензинов бокситом при 280—300°, Температура застывания дизельных топлив, получаемых непосредственно при синтезе из окиси углерода и водорода, у всех образцов, кроме одного, выше 0°, Сообщается, что в процессе

с рециркуляцией горячего газа получается дизельное топливо с температурой застывания —25°.

Термическая обработка газов крекинга

Наиболее естественным для процессов нефтепереработки является использование так называемых технологических группировок. Можно, например, считать индивидуальными реагирующими веществами бензиновую фракцию, газ, мазут и т. п. Такой прием впервые был использован при кинетической обработке процессов термического и каталитического крекинга и оказался весьма плодотворным (см. гл. X). Термическая обработка сужает спектр кислотных центров, при чем в большей степени число слабокислотных центров. В отличие от этого термопаровая обработка в первую очередь воздействует на сильнокислотные центры. При крекинге нефтяных фракций конверсия зависит от общей кислотности. Рост доли сильных центров приводит к увеличению выхода газа и кокса, рост доли средней силы центров, наоборот, способствует увеличению выхода бензина и селективности катализатора.

В процессе изучения влияния условий старения на активность катализатора было установлено, что при этом изменяется и его селективность — на образцах катализаторов, после их термической и термопаровой обработки, при крекинге образуются более непредельные продукты, выход кокса и газа уменьшается в большей степени, чем выход бензина. В работе такое изменение селективности объясняется наличием на поверхности катализатора по крайней мере двух видов активных центров. Одни из них ответственны за реакции крекинга, и в процессе термической или термопаровой обработки их число на единицу поверхности катализатора не меняется. Другие катализируют реакцию перераспределения водорода, и при спекании катализатора их свойства и число активных центров на единицу поверхности существенно изменяются.

Увеличение содержания натрия в катализаторе вызывает почти полное падение активности, что приводит к резкому уменьшению выхода бензина, газа и кокса. Относительные выходы продуктов крекинга при этом не изменяются, а кислотность катализатора резко падает. Удельная поверхность, объем и радиус пор катализатора при содержании натрия на катализаторе более 0,2 вес. % уменьшаются. По данным ,при содержании натрия на катализаторе более 0,5% уменьшение удельной поверхности становится значительным. При наличии на катализаторе 0,7% натрия удельная поверхность катализатора уменьшалась на 10% после 20 ч пропаривания при 677°С.

Удобным методом является получение газов путем термического разложения (крекинга) аммиака, протекающего по реакции $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$. Для уменьшения взрывоопасности производят частичное или, в случае необходимости, более полное выжигание водорода, добавляя к полученной смеси воздух и пропуская ее после этого над раскаленным тонкодисперсным катализатором (железо, никель, палладий или платина). Далее производится освобождение от паров воды, например, конденсацией или пропусканием газа через специальные водопоглощительные смеси. В результате такой обработки

получают газ, состоящий на 85—95% из азота с небольшим содержанием (15—5%) водорода.

Контрольные вопросы

1. Какое количество алканов в масле?
2. Сколько типов газов делятся по способу добычи?
3. Продукция из газового конденсата?
4. Получение жидких алканов?
5. Свойства алканов?
6. Пропан - остаток мазута, перекачиваемый под давлением?
7. В какой фракции получают твердые алканы?
8. Виды мазута?
9. Депарафинизация?
10. Хлорирование метана?

7 - Лекция

Тема: Методы определения состава нефти и нефтепродуктов: хроматографические, рефрактометрические, масс-спектрометрические, ультрафиолетовая, ИК-спектроскопия, ЯМР и ЭПР.

План:

1. Нефтепродукты и их классификация
2. Основными продуктами нефтепереработки
3. Классификация нефтяных масел

Нефтепродукты - это смеси углеводородов, а также индивидуальные химические соединения, получаемые путем переработки нефти и попутных нефтяных газов.

По сути, нефтепродукты – это любые вещества, полученные в результате переработки нефтяного сырья. Однако, на практике наиболее широко используются так называемые товарные нефтепродукты. Они, как правило, представляют собой смесь определенного состава из нескольких индивидуальных веществ с характерными для данного товарного продукта свойствами.

В течение некоторого периода после открытия нефти, ее не подвергали переработке, а использовали в сыром виде в качестве горючего или смазочного материала. Более тяжелую нефть, как правило, выходящую на поверхность, применяли в строительстве, например, для замазывания швов и т.п.

Позднее нефтедобытчики поняли, что нефть разумнее не сжигать в сыром виде, а перерабатывать и получать из нее более ценные вещества. Одним из таких продуктов стал керосин для осветительных ламп, который заменил распространенный в то время китовый жир. Для производства первых нефтепродуктов использовались простейшие нефтеперегонные кубы – предки современных ректификационных колонн.

Стоит отметить, что знаменитый русский ученый Д.И. Менделеев, вовремя осознав ценность нефти, посвятил значительную часть своих работ ее

изучению. Именно ему принадлежит известная фраза: «Сжигать нефть - все равно, что топить печь ассигнациями».

Сегодня, принимая во внимание прогресс в сфере нефтепереработки, никто не возьмется опровергать это утверждение, и не будет оспаривать тот факт, что основная ценность нефти заключается именно в производимых из нее веществах – нефтепродуктах.

Сегодня ассортимент выпускаемых нефтеперерабатывающими предприятиями продуктов насчитывает порядка 500 различных наименований. Это вещества различных агрегатных состояний, которые, могут представлять собой как индивидуальные соединения, так и смеси углеводородов определенного состава.

К индивидуальным веществам относятся такие соединения, как, например, бензол или толуол.

Ярким примером смесей углеводородов являются товарные бензины, представляющие собой компаундированную смесь получаемых в процессе нефтепереработки соединений, которая соответствует по ряду свойств требуемым нормативам. Название же товарных бензинов сохраняется от основного компонента данной смеси – бензиновой фракции.

Классификация нефтепродуктов

Продукты нефтепереработки классифицируются по целому ряду различных параметров. Очевидно, их можно разделить, например, по агрегатному состоянию на:

- газообразные
- жидкие
- твердые

Кроме этого, выделяют несколько классов по степени опасности веществ в зависимости от температуры вспышки:

- I класс (t вспышки менее 28 С) – бензины
- II класс (t вспышки 28...61 С) – керосины, дизельное топливо ДА
- III класс (t вспышки 61...120 С) – дизельное топливо, мазут
- IV класс (t вспышки более 120 С) – масла, битумы, парафин

Однако самая распространенная классификация нефтепродуктов - это их разделение в зависимости от области применения:

▪ Топливо

- Моторное топливо
- Бензины
- Дизельное топливо
- Реактивное топливо (авиационный керосин)
- Энергетическое топливо
- Газотурбинное топливо
- Котельное топливо
- Судовое топливо

▪ Нефтяные масла

- Смазочные масла и пластичные смазки

- Не смазочные масла (трансформаторные, конденсаторные и пр.)
 - **Углеродные и вяжущие материалы**
- Нефтяной кокс
- Битум
- Гудрон
- Пек
 - **Нефтехимическое сырье**
- Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и пр.)
- Сырье для пиролиза (смесь газов – предельных углеводородов)
- Твердые углеводороды (парафины, церезины)
 - **Нефтепродукты специального назначения**
- Термогазойль
- Осветительный керосин
- Растворители (ацетон, уайт-спирит)
- Топливные присадки

Основную долю получаемых из нефтяного сырья продуктов переработки составляют различные виды топлива. Так, на моторное топливо приходится порядка 60% от всего объема производства нефтепродуктов.

Следующая по значимости группа нефтепродуктов – нефтяные масла. Помимо прямого назначения горюче-смазочные нефтяные материалы, входящие в данную группу могут использоваться в качестве антикоррозионных и теплоотводящих составов, например, для заливки трансформаторов.

Довольно обширный класс нефтепродуктов представляют углеродные и вяжущие материалы. Яркий представитель данной группы – битум, в огромном количестве используемый в составе асфальта для дорожных покрытий и в строительстве.

Стоит отметить, что некоторые нефтепродукты выступают не как готовые к использованию вещества, а в качестве сырья для дальнейшего нефтехимического синтеза. В основном это получаемые в процессе нефтепереработки газы. Сюда также можно отнести некоторые ароматические соединения – бензол, толуол, парафин и пр.

Производство нефтепродуктов

В зависимости от типа продукта его производство может включать несколько стадий. Однако основной этап для всех видов – разделение нефти на фракции (или перегонка нефти) в ректификационной колонне. Далее выделенные фракции подвергаются дальнейшей переработке, а полученные вещества - очистке и, возможно, смешению (компаундированию) для получения удовлетворяющих спецификации товарных нефтепродуктов.

2.Основными продуктами нефтепереработки являются:

- Нефтехимикаты (Пластмассы)
- Асфальт
- Дизельное топливо
- Мазут
- Бензин

- Керосин
- Сжиженный нефтяной газ (СНГ)
- Нефтяные масла
- Смазочные материалы
- Парафин
- Дёготь

Нефтехимикаты (Пластмассы) - органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров. Производство синтетических пластмасс основано на реакциях полимеризации, поликонденсации или полиприсоединения низкомолекулярных исходных веществ, выделяемых из угля, нефти или природного газа. При этом образуются высокомолекулярные связи с большим числом исходных молекул (приставка «поли-» от греческого «много», например этилен-полиэтилен).

Асфальт— смесь битумов (60-75 % в природном и 13-60 % в искусственном) с минеральными материалами (щебень или гравий, песок и минеральный порошок). Применяют для устройства покрытий на автомобильных дорогах, как кровельный, гидро- и электроизоляционный материал, для приготовления замазок, клеев, лаков и др. Природный асфальт образуется из тяжёлых фракций нефти или их остатков в результате испарения её лёгких составляющих и окисления под влиянием гипергенеза. Встречается в виде пластовых жильных залежей, а также пропитанных проницаемых пластов (т. н. закирований) и озёр в зонах естественного выходов нефти на земную поверхность (содержание в породах от 2-3 до 20 %). Твёрдая легкоплавкая масса чёрного цвета с блестящим или тусклым раковистым изломом.

Дизельное топливо - жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе, а с недавних пор - и в газодизелях. Обычно под этим термином понимают топливо, получающееся из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти. Основные потребители дизельного топлива — железнодорожный транспорт, грузовой автотранспорт, водный транспорт и сельскохозяйственная техника. Кроме дизельных и газодизельных двигателей, остаточное дизельное топливо (соляровое масло) зачастую используется в качестве котельного топлива, для пропитывания кож, в смазочно-охлаждающих средствах при механической и закалочных жидкостях при термической обработке металлов.

Мазут - жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350—360°С. Мазут это смесь углеводородов (с молекулярной массой от 400 до 1000 г/моль), нефтяных смол (с молекулярной массой 500—3000 и более г/моль), асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca). Мазуты применяются в качестве топлива для паровых котлов, котельных установок и промышленных печей, для производства флотского мазута, тяжелого моторного топлива для крейкопфных дизелей.

Бензин - смесь лёгких углеводородов с температурой кипения от 30 до 200 °С. Плотность около 0,75 г/см³. Горючая жидкость. Предназначен для

применения в качестве топлива. Получается путём перегонки нефти, гидрокрекингом и, при необходимости дальнейшей ароматизации — каталитическим крекингом и риформингом. Для специальных бензинов характерна дополнительная очистка от нежелательных компонентов и смешение с полезными добавками. В конце 19 века бензин не находил лучшего применения, чем антисептическое средство (бензин продавался в аптеках) и топлива для примусов. Зачастую из нефти отгоняли только керосин, а все остальное, включая бензин, либо сжигали, либо просто выбрасывали. Однако с появлением двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Отто, бензин стал одним из главных продуктов нефтепереработки.

Керосин - смеси углеводородов (от C12 до C15), выкипающие в интервале температур 150-250 °С, прозрачная, слегка маслянистая на ощупь, горючая жидкость, получаемая путём перегонки или ректификации нефти. Керосин применяют как реактивное топливо, горючий компонент жидкого ракетного топлива, горючее при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, для бытовых нагревательных и осветительных приборов, в аппаратах для резки металлов, как растворитель (например для нанесения пестицидов), сырьё для нефтеперерабатывающей промышленности. Так же керосин — основное топливо для проведения фаершоу (огненных представлений), из-за хорошей впитываемости и относительно низкой температуры горения. Применяется так же для промывки механизмов, для удаления ржавчины

Сжиженный нефтяной газ (СНГ)- очищенный и подготовленный попутный нефтяной газ или отделённый от природного газ, сжиженный под давлением для облегчения хранения или транспортировки. Состоит в основном из пропана, бутана и изобутана. В сжиженной форме газы хранятся на нефте- и газо-перерабатывающих предприятиях. При подаче в дома храниться в сжиженной форме в газгольдерах во дворах домов. Также может храниться в индивидуальных баллонах вблизи газовых плит и в автомобилях. Применение: в бытовых целях: для приготовления пищи, кипячения воды, отопления, используется в зажигалках; на автотранспорте: в качестве топлива.

Нефтяные масла - жидкие смеси высококипящих углеводородов (температура кипения 300—600 °С), главным образом алкилнафтяных и алкилароматических, получаемые переработкой нефти. По способу производства делятся на дистиллятные, остаточные и компаундированные, получаемые соответственно дистилляцией нефти, удалением нежелательных компонентов из гудронов, депарафинизации или смешением дистиллятных и остаточных. В последнее время получил распространение метод преобразования исходного нефтяного сырья в более ценные продукты гидрокрекингом — получаемые в таком производстве масла, при значительно более низкой себестоимости, приближаются по свойствам к синтетическим. По областям применения делятся на смазочные масла, электроизоляционные масла, консервационные масла. Используются также в косметической промышленности. Для придания необходимых свойств в нефтяные масла часто вводят присадки. На основе нефтяных масел получают пластичные и технологические смазки, специальные жидкости, например смазочно-охлаждающие жидкости, гидравлические и т. п.

Смазочные материалы - твёрдые, пластичные, жидкие и газообразные вещества, используемые в узлах трения автомобильной техники, промышленных машин и механизмов, а также в быту для снижения износа, вызванного трением. Смазочные материалы широко применяются в современной технике, с целью уменьшения трения в движущихся механизмах (двигатели, подшипники, редукторы, и т. д.), и с целью уменьшения трения при механической обработке конструкционных и других материалов на станках (точение, фрезерование, шлифование и т. д.)

Парафин - воскоподобное вещество, смесь предельных углеводородов (алканов) состава от C₁₈H₃₈ до C₃₅H₇₂. Название происходит от лат. *parum* — «мало» и *athnis* — «сродный» из-за его низкой восприимчивости к большинству реагентов. Т пл 40-65 °С; плотность 0,880-0,915 г/см³ (15 °С).

Применение:

- свечи для освещения
- смазка для трущихся деревянных деталей (направляющих выдвижных ящиков, пеналов и т. п.)
- в смеси с бензином — антикоррозионное покрытие
- в косметике для производства вазелина
- Парафины зарегистрированы в качестве пищевых добавок

Дёготь — жидкий продукт сухой перегонки твёрдого топлива — каменных и бурых углей, сланцев, древесины, торфа. Содержит бензол, ксилол, крезол, креозот, толуол, гваякол, фенол, смолы и другие вещества. По внешнему виду дёготь — густая, маслянистая нелипкая жидкость чёрного цвета, с голубовато-зеленоватым или зеленовато-синим отливом в отражённом свете, со специфическим нерезким запахом и острым вкусом. Растворяется в щелочах и в спирте. В воде растворяется плохо (легче воды). Применение:

- как недорогая смазка, например деревянных деталей;
- для пропитки дерева, например, шпал;
- в медицине — как компонент мазей (например, «мази Вишневского»);
- в косметике - как компонент мыла «Дегтярное мыло»;
- в химии на — как сырьё для последующей перегонки.

3. Классификация нефтяных масел

Нефтяные масла представляют собой смеси высокомолекулярных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с небольшой примесью смолистоасфальтеновых веществ.

В соответствии с областями применения масла подразделяются на смазочные и специального назначения. *Смазочные масла*, применяемые практически во всех областях техники, в зависимости от назначения выполняют следующие функции:

- уменьшают коэффициент трения между трущимися поверхностями;
- снижают интенсивность изнашивания;
- защищают металлы от коррозии;
- охлаждают трущиеся детали;
- уплотняют зазоры между трущимися деталями;
- удаляют продукты изнашивания.

Специальные масла служат рабочими жидкостями в гидравлических передачах, электроизоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, кабелях, масляных выключателях, используются при приготовлении пластичных смазок, присадок и т. п.

Обычно *товарные масла* получают путем добавления к *базовым маслам* композиции присадок. **Присадки** - это вещества, усиливающие положительные свойства базовых масел или придающие им необходимые новые свойства. Различают базовые масла трех типов:

- *минеральные*, получаемые в процессах переработки нефти (наилучшим сырьем являются парафино-нафтеновые нефти);
- *синтетические*, получаемые путем синтеза органических веществ;
- *частично синтетические*, состоящие из смесей минеральных и синтетических.

По способу выделения минеральные базовые масла подразделяют на:

- *дистиллятные*, получаемые из масляных фракций выделенных при вакуумной перегонке мазута. Традиционная схема производства предусматривает выделение трех фракций с пределами температур выкипания 350-400, 400-450 и 450-500°C. Иногда для получения качественных масел выделяют четыре-пять масляных фракций с температурами выкипания 20-60°C и наложением температур не более 20°C, при этом обеспечивается четкое разделение между концевой фракцией (540-560°C) и гудроном;
- *остаточные*, получаемые из деасфальтизата, выделенного при деасфальтизации гудрона жидким пропаном; на ряде заводов остаточное масла могут быть получены также при переработке фракции 500-560°C, выделенной при глубоковакуумной перегонке мазута;
- *компаундированные* (смешанные), получаемые при смешении в определенных пропорциях дистиллятных и остаточных базовых данных.

Очистка масел

Масляные дистилляты и деасфальтизат содержат нежелательные компоненты, подлежащие удалению:

- полициклические ароматические углеводороды;
- асфальтосмолистые вещества;
- нефтяные кислоты;
- органические соединения, содержащие азот, серу, кислород и некоторые металлы.

По способу очистки различают масла:

- селективной очистки;
- адсорбционной очистки;
- кислотнo-щелочной очистки;
- кислотнo-контактной очистки;
- гидроочистки (или гидрокрекинга).

Традиционная схема включает селективную очистку масляных дистиллятов и деасфальтизата с последующей низкотемпературной депарафинизацией рафинатов и гидроочисткой (гидрофинишинг) или контактной очисткой глинами депарафинированных масел с получением компонентов базовых масел.

При очистке селективным растворителем (фенол, фурфурол или N-метилпирролидон) удаляются полициклические ароматические соединения, смолы, асфальтены и гетеросоединения, ухудшающие вязкостно-температурные и антиокислительные свойства масел. При депарафинизации дистиллятных рафинатов смешанным растворителем (метил-этилкетон-толуол) удаляются нормальные высокоплавкие парафины (гач), а при переработке остаточных рафинатов - церезины (петролатум), ухудшающие низкотемпературные свойства. При гидроочистке (или контактной очистке) удаляются полярные гетеросоединения, ухудшающие цвет и запах. Иногда в схеме производства предусматривается гидроочистка масляных фракций или рафинатов. По технологии фирм «Эксон-Мобил» и «Шеврон» высококачественные масла получают путем гидрокрекинга масляной фракции с последующей гидроизомеризацией или каталитической депарафинизацией. На ряде заводов масла получают гидроизомеризацией гача - продукта депарафинизации масел.

Показатели качества масел

Основными показателями качества смазочных масел являются:

- уровень вязкости и вязкостно-температурные свойства;
- температура застывания;
- устойчивость к окислению кислородом воздуха (химическая стабильность);
- стабильность при рабочих температурах (термостабильность);
- смазывающие свойства;
- защитные и антикоррозионные свойства.

Наилучшими вязкостно-температурными свойствами обладают изопарафиновые и нафтеновые углеводороды, химически стабильны малоциклические нафтены, нафтенно-ароматические компоненты и высокомолекулярные сернистые соединения. Смазывающая способность максимальна у ароматических соединений и смол. Однако они обладают низкими вязкостно-температурными и антиокислительными характеристиками и подлежат удалению.

Синтетические масла

Синтетические базовые масла разделяют на углеводородные (полиальфаолефины и алкилбензолы) и неуглеводородные (эфиры двухосновных кислот и сложные эфиры многоатомных спиртов). Синтетические и базовые компоненты нередко комбинируют, чтобы нивелировать недостатки одного из компонентов. Недостатки синтетических масел - худшая совместимость с эластомерами и коррозионная активность по отношению к сплавам цветных металлов. Синтетические масла по сравнению с минеральными имеют ряд преимуществ:

- меньшее изменение вязкости с температурой (индекс вязкости - до 150);
- низкую температуру застывания - до минус 60-70°C;
- низкую испаряемость;
- меньший расход масла;
- лучшую стойкость к окислению;

- лучшую термическую стабильность;
- меньшую склонность к образованию отложений;
- надежное смазывание при высоких нагрузках и температурах;
- увеличенные сроки замены масла;
- меньшие потери на трение и экономию топлива.

Частично синтетические масла получают смешением глубоочищенных минеральных базовых масел с синтетическими. По сравнению с синтетическими они имеют более низкую стоимость, в них устранен ряд недостатков синтетических масел и сохранены преимущества последних.

Контрольные вопросы

1. Ароматические углеводороды, содержащиеся в тяжелых фракциях?
2. Количество ароматических углеводородов в масле?
3. Какие типы ароматических углеводородов получают при каталитическом риформинге?
4. Свойства арен?
5. Какие процессы используются для получения Арен от нефтепродуктов?
6. Использование ароматических углеводородов в нефтехимическом синтезе?
7. Ненасыщенные углеводороды, образующиеся при переработке нефти?
8. Селективная очистка мазей?
9. Использование фенола в нефтепереработке?
10. Продукты, полученные из этилбензола?

8 - Лекция

Тема: Алканы в нефти. Алканы газообразные, жидкие, твердые и их свойства. Циклоалканы (нафтены) в нефти. Свойства циклоалканов. Способы получения циклоалканов. Арены в нефти.

План:

1. Нефтепродукты в производстве полимеров
2. Синтез мономеров на основе нефтепродуктов
3. Мономеры для получения нефтехимии

Быстрое становление мирового производства мономеров, как отдельной подотрасли промышленности органического и нефтехимического синтеза, пришлось на 40 – 70-е годы прошлого столетия, что было связано с потребностями бурно развивающейся промышленности пластмасс, синтетических волокон, пленок, каучуков. Потребность в новых полимерных материалах продолжает увеличиваться и в настоящее время, стимулируя развитие не только производства мономеров, но и всей отрасли добычи и переработки нефти – главного и основного сырьевого источника полимеров. В последние годы география производства крупнотоннажной нефтехимии - основного производителя синтетических пластических материалов и каучуков из развитых стран Северной Америки и Западной Европы смещается ближе к сырью - в регионы Ближнего Востока и Азиатско-Тихоокеанского региона. При этом потребительский спрос в развивающихся странах растет опережающими темпами. Химическая промышленность занимает одно из важнейших мест в

мировой индустрии. Традиционным крупным центром химической промышленности является Западная Европа. Если в начале и середине XIX столетия лидерство было за Великобританией, то к концу XIX века Германия заняла прочную позицию в данном секторе экономики и к началу XX столетия завоевывает мировой рынок химической индустрии. В настоящее время крупнейшей компанией мира признана BASF AG (Людвигсхафен, Германия), вместе с Bayer AG (Лeverкузен, Германия) позволяют признать Германию в качестве лидера по производству химической продукции. В Соединенных Штатах Америки химическая промышленность начала развиваться значительно позднее. Однако после основания в 1897 г. компании Dow Chemical (Мидланд, США) химическая промышленность Америки получила мощный импульс к своему развитию, опираясь на богатейшие запасы полезных ископаемых, разветвленную 7 транспортную сеть страны и мощный внутренний рынок. Самых феноменальных результатов достиг Китай. За 1998–2009 гг. химическое производство в этой стране выросло почти в 6 раз. Китай прочно занял второе место в мире после США, угрожая обогнать лидера в ближайшие годы. По оценкам экспертов, к 2015 г. Китай превратится в ведущего производителя химикатов в мире, его доля составит 12–14 %. США будут все больше концентрироваться на инновациях, совершенствовании технологических процессов и услугах. Производство будет смещаться в сторону фармацевтики при одновременном снижении темпов роста базовых химикатов и средств защиты растений. В 2008 г. Министерство промышленности разработало стратегию развития российской химической промышленности до 2015 г. В ней в целом дана правильная и объективная оценка сложившейся в российской химии ситуации. При этом ставится амбициозная задача в 3–5 раз увеличить объемы производства химического комплекса и приблизиться к уровню развитых стран по душевому производству основных химических продуктов. Производство на душу населения пластических масс и синтетических смол прогнозируется на 2015 г. в объеме не менее 68,0 кг/чел (против 25,9 кг/чел в 2005 г.), химических волокон и нитей – не менее 5,0 (против 1,1) кг/чел, синтетических каучуков и латексов – не менее 14,5 (против 8,0) кг/чел. Выполнение таких планов потребует увеличения капиталовложений примерно в 15 раз против уровня 2005 г. (в сумме около 130 млрд долл.). Рост потребности в продукции отраслей химического комплекса обуславливает необходимость эффективного развития сырьевой базы, расширения ассортимента и повышения качества сырья. Надо отметить, что удельная доля сырья в себестоимости готовой продукции колеблется от 45 до 90 %. А в промышленности органического синтеза на один и тот же продукт сразу уходит несколько видов сырья. Поэтому проблема ресурсов и рационального использования сырья при его переработке и добыче весьма актуальна.

1. Нефтепродукты в производстве полимеров

В настоящее время основным сырьем для производства мономеров являются продукты переработки нефти, природного и попутных газов. Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом. С позиций химии нефть — сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического

строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах "среднестатистической" нефти. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. Помимо этого, некоторые мономеры получают на основе продуктов углехимических производств. Для промышленного синтеза мономеров применяют не только нефтяное сырье, но и продукты его нефтехимической переработки. К полупродуктам относятся, например, дихлорэтан, получаемый хлорированием этилена, продукты алкилирования бензола, этиленоксид, альдегиды, цианистый водород, образующийся окислительным аммонолизом метана, оксид углерода, выделяемая из синтез-газа и многое другое. Поскольку наибольшая доля сырья в промышленном синтезе мономеров приходится на нефтепродукты, мы остановимся подробнее на главных процессах нефтепереработки, позволяющих получать исходные полупродукты для дальнейшего их превращения в мономеры.

1. Основные этапы переработки нефти Переработка нефти включает следующие основные операции: подготовку к переработке, первичные процессы переработки, вторичные процессы переработки, очистку нефтепродуктов. Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее попутных газов, воды, минеральных включений и нейтрализацию химически активных примесей. При этом не изменяется ни состав самой нефти, ни химическая структура ее компонентов. Попутные газы, являющиеся сырьем для мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза, извлекаются на этой стадии подготовки нефти в газоделителях за счет уменьшения их растворимости при снижении давления. Извлеченные газы разделяются затем на газобензиновых заводах с получением газового бензина, этана, пропана, и бутана. Окончательное отделение газов проводится в стабилизационных установках путем их отгонки на специальных ректификационных колоннах с одновременным извлечением легких бензиновых фракций. После отделения газов нефть отстаивают для ее отделения от песка, глины, воды и растворенных в воде солей. Окончательное обезвоживание нефти производится за счет процесса разрушения стойких эмульсий нефти с водой

Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее попутных газов, воды, минеральных включений и нейтрализацию химически активных примесей. При этом не изменяется ни состав самой нефти, ни химическая структура ее компонентов. Попутные газы, являющиеся сырьем для мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза, извлекаются на этой стадии подготовки нефти в газоделителях за счет уменьшения их растворимости при снижении давления. Извлеченные газы разделяются затем на газобензиновых заводах с получением газового бензина, этана, пропана, и бутана. Окончательное отделение газов проводится в стабилизационных установках путем их отгонки на специальных ректификационных колоннах с одновременным извлечением легких бензиновых фракций. После отделения

газов нефть отстаивают для ее отделения от песка, глины, воды и растворенных в воде солей. Окончательное обезвоживание нефти производится за счет процесса разрушения стойких эмульсий нефти с водой

2. Синтез мономеров на основе нефтепродуктов Мономеры - это химические соединения, используемые в качестве исходных веществ для получения полимеров в ходе реакций полимеризации или поликонденсации. Промышленное производство мономеров происходит на базе продуктов переработки нефти, природного газа и углехимического сырья. Основным источником мономеров является нефтехимический синтез, задача которого состоит в получении различных химических продуктов из нефти и газов (природных и попутных): синтетических моющих средств, растворителей, присадок, топлив, смазочных масел, аммиака, водорода и многих других. В промышленности нефтехимического синтеза используют в больших масштабах предельные, непредельные, ароматические и, в меньшей степени, нафтеновые углеводороды. Основные понятия и классификация мономеров

Термин «мономеры» происходит от двух греческих слов: «моно» - один и «мерос» - часть. Мономеры – это низкомолекулярные органические вещества, способные к превращению в полимеры в процессе различных химических взаимодействий. В свою очередь, полимеры - высокомолекулярные вещества, макромолекулярная цепочка которых состоит из множества повторяющихся частей, являющихся его элементарными звеньями. Для синтеза полимеров используют реакции двух типов: полимеризации и поликонденсации. Среди полимеризационных процессов наиболее распространенными являются реакции, протекающие за счет раскрытия двойных связей в алкенах (олефинах) или диеновых углеводородах, а также некоторых других кратных связей: $C\equiv C$ в ацетилене, $C\equiv N$ в нитрилах, $C=O$ в альдегидах. Кроме того, к полимеризации относят реакции раскрытия циклов, таких как в окисях олефинов, лактамах, лактонах и др. Полимеризация протекает как радикальный или ионный процесс путем последовательного присоединения молекул мономера к активному концевому фрагменту (радикальному или ионному) растущей полимерной цепи. Поликонденсационные процессы протекают за счет реакций химического взаимодействия функциональных групп мономеров. При поликонденсации, рост полимерной цепи осуществляется различными путями присоединения:

1. мономера к мономеру;
2. мономера к образовавшемуся олигомеру;
3. олигомерных молекул друг к другу.

Часто реакция поликонденсации с образованием полимера сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов – H_2O , NH_3 , HCl , CH_3OH и других. Реагирующими функциональными группами мономера могут быть карбоксильные $R-COOH$, ангидридные $R-C(O)-O-C(O)-R$, хлорангидридные $RC(O)Cl$, изоцианатные $R-N=C=O$. Число функциональных групп в молекуле каждого мономера должно быть не менее двух, для обеспечения роста полимерной цепи. Функциональные группы могут содержаться в молекуле одного мономера или в молекулах двух различных по природе мономеров.

3. Мономерами для получения нефтехимии

Переработка горючих ископаемых, о которых шла речь в предыдущих статьях, дает нефтехимии 4 вида основного сырья: нефту, этан, ШФЛУ, СУГ. Следующий этап химических превращений является ключевым для получения исходного сырья для получения пластиков. Этим самым исходным сырьем являются мономеры. Мономерами для получения основных крупнотоннажных пластиков являются низшие олефины (этилен и пропилен) и ароматические углеводороды (бензол, толуол, орто- и параксилол). Эти вещества фактически не встречаются в природе, поэтому их искусственное получение является важной задачей нефтехимии.

Получить заветное для производства пластиков сырье можно в ходе проведения следующих процессов:

1. Пиролиз
2. Дегидрирование алканов и ароматических УВ
3. Каталитический крекинг
4. Каталитический риформинг
5. Алкилирование ароматических УВ
6. Окисление ароматических УВ
7. Конденсация ароматических УВ

Основным процессом, в ходе которого образуются низшие олефины, является пиролиз – термическое разложение углеводородов (алканов). Целевыми продуктами пиролиза являются важнейшие олефины – этилен и пропилен. Если пропилен можно получить дегидрированием пропана и на установке каталитического крекинга на НПЗ, то этилен получается только в процессе пиролиза.

Получение мономеров в процессе пиролиза

Основной реакцией, протекающей в ходе этого термического процесса, является расщепление длинных УВ цепочек на более короткие с образованием двойных связей и отщеплением водорода. Наличие двойных связей в молекулярной цепи выводит эти соединения в отдельный класс, называемый алкадиенами или диеновыми углеводородами (они же алкены или олефины). Олефины, с количеством атомов углерода от 2 до 4 называются низшими олефинами.

Сам процесс проходит в печах пиролиза, которые представляют собой трубчатые реакторы (пирозмеевики), состоящие из двух отсеков – радиантного и конвекционного. Входящее сырье поступает в конвекционный отсек, выполняющий роль предварительного нагрева сырья, где происходит смешение с паром при температуре порядка 600-650°С, далее направляется в трубчатые змеевики (их еще называют пирозмеевик), находящиеся в радиантной секции печи где и происходит процесс распада углеводородных звеньев. Одним из трех важных параметров проведения процесса пиролиза является время контакта – это время, за которое исходное сырье проходит через пирозмеевик. На сегодняшний день время контакта находится в диапазоне 0,2-0,5 сек. Объясняется оптимумом соотношения селективность процесса/конверсия целевых продуктов. Для повышения селективности процесса время контакта необходимо уменьшать, а для повышения конверсии целевых продуктов время контакта необходимо увеличивать. Температура процесса пиролиза достигает 870-900 °С, в отдельных случаях может достигать и 1200°С, однако стоит

помнить, что с увеличением времени пребывания сырья в зоне высоких температур увеличивается вклад побочных реакций, что влияет на селективность и конверсию процесса.

Прочие методы получения мономеров

Кроме пиролиза и прочих описанных процессов получения олефинов и ароматических УВ существуют и альтернативные методы получения исходного сырья для пластмасс, к которым относятся:

1. Олефины из метанола МТО (methanol to olefins)
2. Олефины из угля СТО (coal to olefins)
3. Метод Фишера-Тропша
4. Метатезис олефинов

Методы МТО/СТО получили широкое распространение для производства низших олефинов в Китае. Связано это в первую очередь с ограниченной доступностью традиционной сырьевой базы (нефть, газ) в регионе. Синтез по методу Фишера-Тропша известен более 50 лет, однако коммерциализация данного процесса началась только в 2000х в виду первоначально высокой стоимости.

Обо всех этих процессах более детально читайте в рубриках получения индивидуальных пластиков.

Контрольные вопросы

1. Нефтяные месторождения, богатые кислородом?
2. Нефтяные кислоты?
3. Сернистые соединения в масле
4. Фенолы?
5. Свойства кислородных соединений?
6. Разделение нефтяных кислот на парафиновую фракцию?
7. Соединения серы с нефтью?
8. Меркаптаны?
9. Выделение серы из состава масла?
10. Нейтральные соединения?

9-Лекция

Тема: Непредельные углеводороды, образующиеся при нефтепереработке. Свойства аренов. Применение аренов в синтезе нафтенов.

План:

1. Нефтехимический синтез
2. Непредельные углеводороды
3. Ароматические углеводороды
4. Нафтены

Нефтехимический синтез, получение химических продуктов на основе нефти и углеводородных газов синтетическим путём. Углеводороды нефти и газов природных горючих, газов нефтяных попутных, газов нефтепереработки

служат основным сырьём в производстве важнейших массовых синтетических продуктов: пластмасс, каучуков и волокон, азотных удобрений, поверхностно-активных и моющих веществ, пластификаторов; топлив, смазочных масел и присадок к ним, растворителей, экстрагентов и др. (см. Нефтепродукты). *Все эти продукты широко применяются в различных отраслях народного хозяйства и в быту, с ними связано развитие многих новых областей техники (космонавтики, атомной энергетики и др.). В промышленно развитых странах Н. с. позволил создать крупную и быстро развивающуюся нефтехимическую промышленность. Углеводороды нефти и газов, являясь доступным, более технологичным и дешёвым сырьём, вытесняют остальные виды сырья (угли, сланцы, растительное, животное сырьё и пр.) почти во всех процессах органического синтеза (см. Основной органический синтез). нефтехимический углеводород синтез*

Н. с. базируется на успехах органической химии, катализа, физической химии, химической технологии и др. наук и связан с глубоким изучением состава нефти и свойств их компонентов. В основе процессов переработки углеводородного сырья в целевые продукты лежат многочисленные реакции органической химии: пиролиз, окисление, алкилирование, дегидрирование и гидрирование, галогенирование, полимеризация, нитрование, сульфирование и др.; важнейшее значение среди них имеют каталитические реакции. В производстве продуктов Н. с. большое место занимает подготовка углеводородного сырья и получение первичных исходных углеводородов: предельных (парафиновых), непредельных (олефиновых, диеновых, ацетиленов), ароматических и нафтеновых. Основная их часть превращается в функциональные производные с активными группами, содержащими кислород, азот, хлор, фтор, серу и др. элементы.

Предельные (алкановые) углеводороды занимают важное место по объёму использования в Н. с. Для производства различных химических продуктов потребляют низшие газообразные углеводороды (метан, этан, пропан, бутан, пентаны) и жидкие или твёрдые парафины (от C_6 до C_{40}). Низшие парафиновые углеводороды выделяются из газов природных и попутных. Газы нефтяные попутные и получаемые при стабилизации нефти содержат предельные углеводороды C_2 -- C_5 в количестве 83--97 объёмных %. Из них выделяют этан-пропановую фракцию, изобутан, *n*-бутан, пентан. Природный газ с содержанием 96--97% метана используется в качестве технического метана в основном для производства аммиака, ацетиленов, метилового спирта, хлорпроизводных соединений, сероуглерода, синильной кислоты. Жидкие и твёрдые нормальные парафины C_6 -- C_{40} получают из продуктов переработки нефти (бензино-керосиновых, дизельных и масляных дистиллятов) кристаллизацией при охлаждении, карбамидной депарафинизацией (см. Депарафинизация нефтепродуктов) и с помощью молекулярных сит, а также др. методами. Переработкой парафинового сырья обеспечивается всё возрастающая потребность Н. с. в непредельных углеводородах (олефинах, диенах, ацетилене). Основным методом производства олефинов (этилена, пропилена, бутиленов) является высокотемпературный пиролиз разнообразного сырья, начиная от этана и газового бензина до тяжёлых нефтяных фракций и сырой нефти. Олефины

получаются также попутно в процессах нефтепереработки. Каталитическим дегидрированием (см. Гидрогенизация) превращают бутан в бутадиен, а изопентан в изопрен -- в основные мономеры для производства каучуков синтетических.

Большое промышленное значение имеют процессы конверсии парафиновых углеводородов в синтез-газ (смесь окиси углерода с водородом, см. Конверсия газов). *Сырьём могут быть газы природные, попутные, нефтепереработки и любые нефтяные фракции. Из синтез-газа получают дешёвый водород, потребляемый в больших количествах для синтеза аммиака, гидроочистки нефтепродуктов, гидрокрекинга и др. процессов. Аммиак служит исходным продуктом для производства удобрений (аммиачной селитры, мочевины), синильной кислоты и др. Двухступенчатой конверсией метана производят также концентрированную углерода окись, используемую для многих процессов Н. с. Синтез-газ широко применяется в оксосинтезе, основанном на реакциях олефинов с окисью углерода и водородом. Из окиси углерода и водорода вырабатывается метанол -- сырьё, из которого получают формальдегид, важнейший продукт для производства пластмасс, лаков, клеев и пр. материалов.*

Применяя реакции окисления, галогенирования, нитрования, сульфирования и др., из парафинов производят разнообразные продукты. Путём прямого жидкофазного окисления воздухом лёгких фракций (пределы выкипания 30--90 °С) бензина прямой перегонки при 150--210 °С и 4 Мн/м² (40 ат) в присутствии ацетата кобальта или марганца вырабатывают в больших количествах уксусную кислоту. Многотоннажным процессом является жидкофазное окисление воздухом твёрдых нормальных парафинов в высшие жирные кислоты (C₁₀--C₂₀). В промышленности реализовано производство высших спиртов окислением n-парафинов (C₁₀--C₂₀). Из них вырабатывают поверхностно-активные вещества, моющие вещества типа алкилсульфатов и пр.

В промышленных масштабах вырабатывают галогенопроизводные парафинов. Из метана получают метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четырёххлористый углерод и др. продукты. Метиленхлорид и четырёххлористый углерод являются хорошими растворителями. Хлороформ используют для синтеза тетрафторэтилена, хлорфторпроизводных, ценного мономера тетрафторэтилена и прочих. Хлорированием этана производят гексахлорэтан и др. хлорпроизводные. Продукт хлорирования твёрдых парафинов хлорпарафин-40 (около 40% Cl) используется в качестве пластификатора, хлорпарафин-70 (около 70% Cl) -- для пропитки бумаги и тканей повышенной огнестойкости. Продукты полного фторирования узких фракций керосина и газойля являются ценными смазочными веществами и гидравлическими жидкостями, обладающими высокой термической и химической стойкостью. Они могут работать продолжительное время при 250--300 °С в очень агрессивных средах. Фреоны -- хлорфторпроизводные метана и этана -- применяются в качестве хладагентов в холодильных машинах. Нитрованием пропана и парафинов, кипящих выше 160--180 °С, азотной кислотой вырабатывают смесь нитропарафинов. Они используются как растворители и промежуточные продукты синтеза нитроспиртов,

аминоспиртов, взрывчатых веществ. Сульфохлорированием и сульфоокислением керосиновых фракций C_{12} -- C_{20} и *n*-парафинов получают поверхностно-активные вещества типа алкилсульфонатов.

Непредельные углеводороды. Благодаря высокой реакционной способности эти соединения широко используются в Н. с. Многие продукты синтезируются на основе олефинов, диеновых углеводородов и ацетилен.

Олефины. Первое место по масштабам промышленного потребления среди олефинов занимает этилен; во всё возрастающих количествах применяют пропилен и бутены. Из высших олефинов основное значение имеют α -олефины с прямой цепью, получаемые термическим крекингом твёрдого или мягкого парафина при температуре около 550 °С и каталитической олигомеризацией этилена с помощью алюминийорганических катализаторов. Полимеризацией олефинов получают высокомолекулярные продукты -- полиэтилен, полипропилен и др. полиолефины. Полиэтилен -- самый массовый вид пластмасс. Его производство растёт очень быстро, и он широко используется во всех отраслях промышленности. Быстро прогрессирует синтез винилхлорида окислительным хлорированием этилена или смеси этилена с ацетиленом. Винилхлорид широко используется для производства многих полимерных материалов. Из поливинилхлорида изготавливают плёнки, трубы и прочие.

Большое значение в Н. с. приобрели окись этилена и окись пропилена; из них синтезируют гликоли, поверхностно-активные вещества, этаноламины и др. Значительное количество этилена расходуется на алкилирование бензола для производства стирола, окисление в ацетальдегид и уксусную кислоту, для производства винилацетата и этилового спирта. Для получения спиртов, альдегидов и некоторых др. соединений используется оксосинтез. Хлорированием олефинов производят многие ценные растворители, инсектициды и др. вещества. Из высших олефинов синтезируют алкилсульфаты, присадки к нефтепродуктам.

Диены. Бутадиен-1,3 и 2-метил-бутадиен-1,3 (см. Изопрен) являются основными мономерами в производстве синтетических каучуков. В промышленности бутадиен получается как побочный продукт пиролиза и дегидрированием бутана и бутиленовой фракции продуктов пиролиза нефтяного сырья на этилен. К перспективным методам производства изопрена относится дегидрирование изоамиленов, выделенных из лёгких крекинг-бензинов, и дегидрирование изопентана, содержащегося в попутных газах и получаемого изомеризацией *n*-пентана. Часть бутадиена расходуется на получение хлоропрена, циклододекатриена-1,5,9 -- полупродукта в производстве полиамидных волокон.

Ацетилен. Большое количество ацетилен производится из метана и др. парафиновых углеводородов окислительным пиролизом, электрокрекингом и пиролизом различного нефтяного сырья в водородной плазме. Димеризацией ацетилен в присутствии однохлористой меди получают винилацетилен, используемый главным образом для производства хлоропрена (см. также Хлоропреновые каучуки). Из ацетилен получают также акрилонитрил, винилхлорид, ацетальдегид, но во всех этих случаях ацетилен постепенно вытесняется более дешёвыми этиленом и пропиленом.

Ароматические углеводороды. Бензол, толуол, ксилолы, три - и тетраметилбензолы, нафталин являются ценным сырьём для синтеза многих продуктов. Ароматические углеводороды образуются в процессах каталитического риформинга бензиновых и лигроиновых фракций. В значительных количествах эти соединения получают попутно при пиролизическом производстве этилена. Бензол и нафталин получают также деалкилированием их алкилпроизводных в присутствии водорода. Для производства этим способом бензола используют алкилароматические углеводороды (толуол, ксилолы, высшие алкилпроизводные) и бензины пиролиза. Сырьём для получения нафталина являются тяжёлые фракции риформинга, газойля каталитического крекинга. Алкилированием бензола этиленом получают этилбензол, алкилированием пропиленом -- изопрропилбензол, превращаемые дигидрированием в ценнейшие мономеры для производства каучуков -- стирол и α -метилстирол. Из изопрропилбензола при окислении воздухом получают в больших количествах фенол и ацетон. На основе алкилароматических соединений синтезируют пластификаторы, смазочные масла и присадки к ним, поверхностно-активные вещества. Окислением ароматических углеводородов получают терефталевую кислоту, служащую для производства волокон (лавсана), малеиновый и фталевый ангидрид, ценные пластификаторы и компоненты термостойких пластмасс (полиимиды). В меньших масштабах используется хлорирование, нитрование и др. реакции. Из хлорфенолов и хлорнафталинов производят эффективные гербициды, растворители и изоляционные масла для трансформаторов. Бензилхлорид используется для синтеза ряда соединений, содержащих бензильную группу (бензиловый спирт, его эфиры и прочие).

Нафтенy. Из этих углеводородов только циклогексан приобрёл большое значение в Н. с. В небольших количествах циклогексан выделяется чёткой ректификацией бензиновых фракций нефти (содержащих 1--7% циклогексана и 1--5% метилциклопентана). Метилциклопентан превращают в циклогексан изомеризацией с хлористым алюминием. Промышленная потребность в циклогексане удовлетворяется в основном получением его гидрированием бензола в присутствии катализатора. Окислением циклогексана кислородом воздуха производят циклогексанон и адипиновую кислоту, которые используются в производстве полиамидных синтетических волокон (капрона и нейлона). Адипиновая кислота и др. дикарбоновые кислоты, получаемые при окислении циклогексана, используются для синтеза эфиров, применяемых в качестве смазочных масел и пластификаторов. Циклогексанон находит применение как растворитель, а также как заменитель камфоры. Большое внимание уделяется развитию микробиологического синтеза на базе нефтяного сырья. Из парафиновых углеводородов получают белково-витаминные концентраты для питания животных.

Контрольные вопросы

1. Сульфиды?
2. Тиофены?
3. Гетероатомные соединения нефти?
4. Пиролиз?

5. Получение соединений серы?
6. Разделение масла по количеству серы в масле?
7. Разделение меркаптанов?
8. Фенольная чистка?
9. Гидрирование?
10. Мазутная фракция?

Лекция 10

Гетероатомные соединения и минеральные компоненты, кислород, азот, серосодержащие соединения в масле. Смоляно-асфальтеновые соединения. Минеральные компоненты в нефти. Микроэлементы в масле. Количество воды в нефти. Количество солей в нефти.

План:

1. Гетероатомные соединения и минеральные компоненты, кислород, азот, серосодержащие соединения в нефти
2. Асфальтовые соединения
3. Влияние солей на использование нефти и нефтяного сырья

1. Приведенные в разделе гетероатомные соединения и минеральные компоненты достаточно полно характеризуют состав этих групп соединений, присутствующих в нефти. Изучение этого раздела особенно важно для понимания студентами процессов гидроочистки гидрооблагораживания и гидрокрекинга нефтяных фракций.

Помимо углеводородов все нефти содержат гетероатомные соединения. Содержание этих соединений от возраста месторождений и природы. Обычно наибольшее содержание из гетероатомов в нефти приходится на серу. Сера может составлять от 0.02 до 7.0%. Это соответствует содержанию в нефти сернистых соединений от 0.2 до 70%.

Концентрация кислорода в нефти составляет от 0.05 до 4%, что соответствует содержанию кислородных соединений в нефти от 0.5 до 40%. Содержание азота в нефтях обычно не превышает 1.7%, что соответствует 17% азотсодержащих соединений.

Серосодержащие соединения.

В нефтях содержится небольшое количество растворенной серы с количестве от 0.0001 до 0.1%. Кроме того, в нефти присутствует растворенный сероводород.

Меркаптаны. Содержатся в основном во фракциях, выкипающих до 300°C. В нефтях идентифицировано более 50 меркаптанов с числом атомов углерода от 1 до 8. Общая формула меркаптанов:

$R-SH$,

Где R – алкильный радикал.

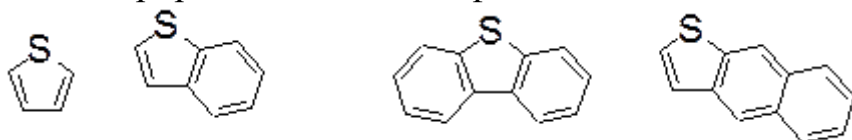
Наиболее летучими, токсичными и дурно пахнущими соединениями являются сероводород (H_2S), метилмеркаптан (CH_3SH) и этилмеркаптан (CH_3CH_2SH).

Сульфиды ($R-S-R^1$). Наибольшее содержание сульфидов наблюдается в средних дистиллятах. С повышением температуры кипения фракций выше 300-

350°C содержание сульфидов в них резко падает. Кроме линейных сульфидов в нефтях присутствуют циклические сульфиды (тиоцикланы). Во многих нефтях тиоцикланы составляют главную часть сульфидов.

Дисульфиды ($R-S-S-R^1$) обнаружены в легких и средних нефтяных дистиллятах.

Тиофен и его производные. Эти соединения распределены по всем нефтяным фракциям. Сам тиофен и его алкилзамещенные (метил-, димети-, триметил- и алкилтиофены) распределены в во фракциях, выкипающих до 250°C, бензо- и дибензотиофены концентрируются в высококипящих фракциях (выше 300-350°C). Основное количество серы дизельных фракций сконцентрировано в бензотиофенах.



1 2 3 4

1 – тиофен, 2 – бензотиофен, 3 – дибензотиофен, 4 – нафтоотиофен.

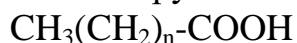
Меркаптаны, сульфиды сравнительно легко окисляются. При этом в мягких условиях окисления из меркаптанов образуются дисульфиды.

Практически все сернистые соединения нефти, кроме низших меркаптанов химически нейтральны. А производные тиофена по своим свойствам близки к ароматическим соединениям нефти (аренам).

Кислородсодержащие соединения.

Общее содержание кислородных соединений в нефти не превышает 10%. Эти соединения представлены карбоновыми кислотами, фенолами, сложными и простыми эфирами, лактонами, кетонами и фурановыми производными.

Нефтяные кислоты. Низшие алифатические кислоты обнаружены во фракциях, выкипающих до 200°C. С ростом температуры кипения фракций в них обнаруживают кислоты с разветвленным строением.



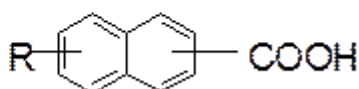
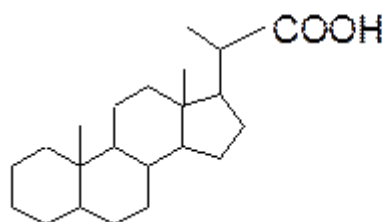
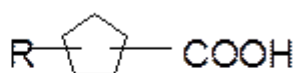
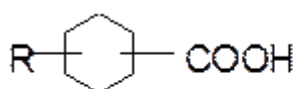
Линейные кислоты



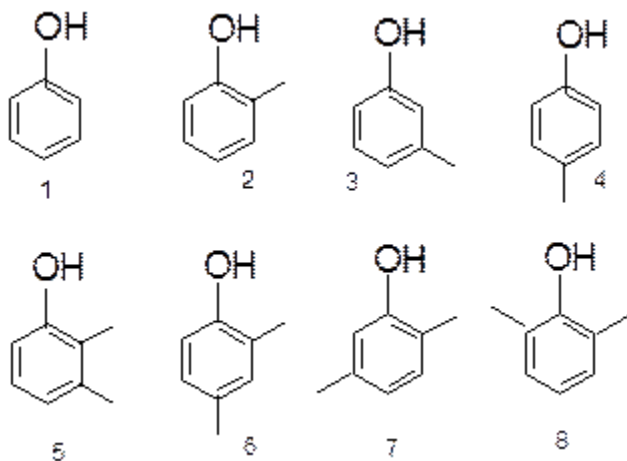
2,6,10-триметилундекановая кислота

Разветвленные кислоты

Нафтеновые кислоты. В нефтях по содержанию нафтеновые кислоты занимают первое место. Они составляют около 90% от всех карбоновых кислот, содержащихся в нефти. Нафтеновые кислоты содержат от 1 до 5 полиметиленовых колец (пятичленных или шестичленных).

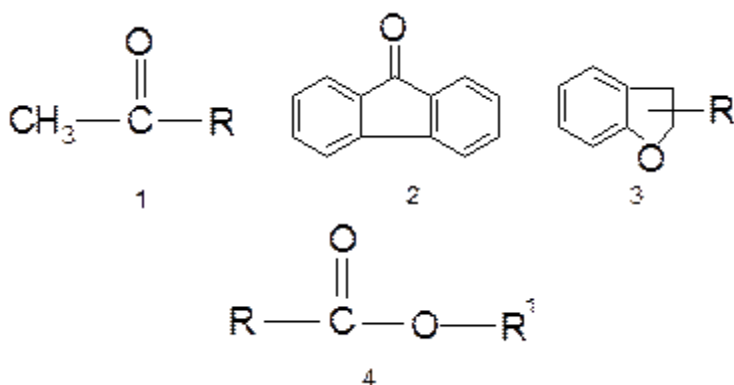


Нефтяные фенолы. Нефтяные фенолы в основном представлены крезоломи и ксиленолами.



1 Фенол, 2-4 крезолы, 5-8 ксиленолы.

Нейтральные соединения. К нейтральным соединениям относятся кетоны, эфиры, фураны. В Бензиновых фракциях некоторых нефтей обнаружен ряд метилалкилкетонов. В средних и в высококипящих фракциях идентифицированы циклические и ароматические кетоны.



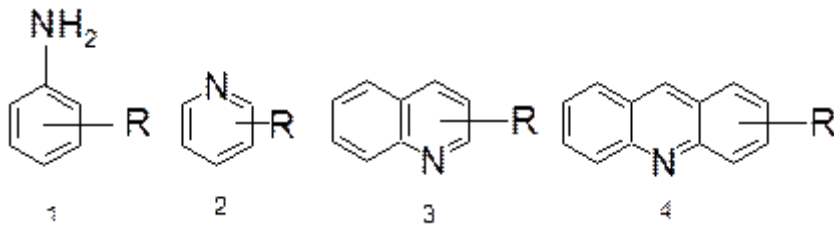
1- Метилалкилкетон, 2 - флуоренон, 3- алкилдигидробензофуран, 4 – сложный эфир.

Из всех кислородсодержащих соединений промышленное значение имеют только нафтеновые кислоты. Так как эти кислоты и их соли обладают хорошими поверхностными свойствами, их используют как моющие и чистящие вещества. Натриевые соли нафтеновых кислот применяют в качестве эмульгаторов, а кальциевые как загустители консистентных смазок.

Азотсодержащие соединения.

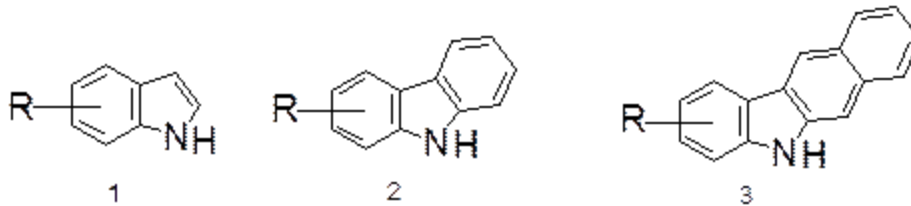
Содержание азота в нефтях редко доходит до 1.7%, обычно концентрация азота не превышает 1%. При этом большая часть азотсодержащих соединений находится в высококипящих фракциях. Азотистые соединения принято делить на азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.

Азотистые основания относительно легко выделяются из нефти минеральными кислотами. В нефтяных фракциях идентифицировано более 50 азотистых оснований. К азотистым основаниям относят алкилпиридины, алкилхинолины, производные анилина.



1- Алкиланилин, 2-алкилпиридин, 3-алкилхинолин, 4-алкилакридин.

Нейтральные азотистые соединения. К нейтральным азотистым соединениям относят производные пиррола и амиды кислот. Основная часть нейтральных азотистых соединений в нефтяных фракциях представлена производными индола, карбазола и бензокарбазола.



1 – Алкилиндол, 2- алкилкарбазол, 3- бензоалкилкарбазол.

Кроме перечисленных азотсодержащих соединений в нефтях присутствуют алкилпорфириныновые комплексы, которые содержат атомы металлов.

Амиды кислот к настоящему времени практически не изучены.

2. На многих месторождениях нефти добыча зачастую осложняется асфальто-смолистыми и парафиновыми отложениями (АСПО) на поверхности нефтепромыслового оборудования и в призабойной зоне скважин, которые снижают их продуктивность и осложняют эксплуатацию. Эти негативные последствия образования АСПО в призабойной зоне и стволе скважин, устьевой арматуре, выкидных линиях, а также трудности, возникающие при борьбе с ними, связаны со специфическими химическими и реологическими свойствами этих отложений и условиями эксплуатации нефтепромысловых систем «пласт-скважина-наземное оборудование». Усугубляются они также широким разнообразием состава и свойств АСПО. Несмотря на то, что данная проблема решается уже несколько десятилетий, она остается актуальной и на сегодняшний день. В связи со вступлением многих нефтяных месторождений в позднюю стадию разработки, характеризующуюся благоприятными условиями для образования АСПО - высокой обводненностью продукции скважин и низкими забойными давлениями - проблема борьбы с АСПО приобретает особую актуальность. Особую актуальность проблема борьбы с АСПО приобретает в процессе длительного хранения нефтепродуктов на складах горючего и нефтебазах. В результате окислительной полимеризации и конденсации происходит накопление асфальто-смолистых веществ на днище и стенках резервуаров. На начальных стадиях окисления содержание в нефтепродуктах смолистых веществ невелико, и они полностью растворимы, но по мере углубления процесса окисления количество смолистых веществ увеличивается, снижается их растворимость. Борьба с ними требует значительных материальных и трудовых затрат. Применение растворителей для удаления АСПО является одним из наиболее известных и распространенных направлений борьбы с подобным осложнением. Несмотря на значительный объем теоретических и практических разработок по удалению АСПО, в

промысловых условиях не всегда удается достичь положительных результатов. Большинство применяемых удалителей малоэффективны для сложных отложений, т.к. механизм их действия основан на полном растворении АСПО. В этих условиях наиболее эффективны удалители, обладающие разрыхляющим диспергирующим действием. Поэтому разработка эффективных удалителей АСПО, обладающих высокой растворяющей и диспергирующей способностью, является одной из актуальных задач особенно для нефтедобывающей отрасли.

Асфальто-смолистые вещества Асфальто-смолистая часть нефтей представляет собой вещество темного окраса, которое частично растворяется в бензине. Растворившееся часть - асфальтены. Они обладают способностью набухать в растворителях, а затем переходить в раствор. Растворимость асфальтенов в смолисто-углеродных системах возрастает с уменьшением концентрации легких УВ и увеличением концентрации ароматических углеводородов. Смола не растворяется в бензине и являются полярными веществами с относительной молекулярной массой 500-1200. В них содержатся основное количество кислородных, сернистых и азотистых соединений нефти. Асфальто-смолистые вещества и другие полярные компоненты являются поверхностно-активными соединениями нефти и природными стабилизаторами водонефтяных эмульсий. Давно было замечено, что нефти, содержащие парафин при низких температурах, резко теряют свою текучесть. Позже появилось мнение, что наличие структурно-механических свойств у нефти обусловлено не только содержанием парафина, но и тяжелых асфальто-смолистых компонентов. Причем изменение свойств нефти определяется не только изменением температуры, но и соотношением парафинов асфальто-смолистых соединений, а также качеством их и исходной нефти. Смолисто-асфальтовые вещества - сложная смесь наиболее высокомолекулярных компонентов нефти, содержание которых достигает 10-50% масс. В высококонцентрированном виде смолисто - асфальтовые вещества находятся в природе в виде природных битумов. Смолисто-асфальтовые вещества представляют собой гетероорганические соединения гибридной структуры, включающие в состав молекул азот, серу, кислород и некоторые металлы (Fe, Mg, V, Ni и др.). На долю углеводородной части смолисто-асфальтовых веществ приходится 80-95% всей молекулы. Наиболее богаты смолисто-асфальтовыми веществами молодые нефти ароматического основания. Нефти более старые, алканового основания, содержат смолисто-асфальтовых веществ значительно меньше. В таблице 1 приведен элементный состав смол различных нефтей, дающий представление о соотношении между углеводородной частью, серой, азотом и кислородом в этих соединениях

3. Влияние солей на использование нефти и нефтяного сырья.

Наличие солей в нефти причиняют особенно тяжелые и разнообразные осложнения при переработке. Содержание солей в нефти нередко достигает 2000-3000 мг/л и в отдельных случаях доходит до 0,4-0,3 %. Нормальная переработка таких нефтей оказывается совершенно невозможной.

Засорение аппаратуры. Соли отлагаются, главным образом, в горячей аппаратуре. Растворенные в воде соли выделяются при испарении воды. Поскольку последнее происходит в основном на поверхности нагрева или в

непосредственной близости от нее, часть выкристаллизовавшихся солей прилипает к этим поверхностям, оседая на ней в виде прочной корки. Иногда эти соляные корки отламываются, извлекаются потоком нефти далее и осаждаются в последующей аппаратуре.

Коррозия аппаратуры.. Коррозия т.е. разъедание нефтеперегонной аппаратуры при переработке соленых нефтей вызывается выделением свободной соляной кислоты в процессе гидролиза некоторых хлористых солей.

Мазут в котором остается значительная часть солей, содержащихся в сырой нефти, обладает также сильными коррозионными свойствами, что приводит к преждевременному выходу из строя топочной аппаратуры электростанций и турбинных двигателей. Понижение производительности установок. Отложение солей в трубах, уменьшающие их проходные сечения, обуславливает резкое понижение производительности. Мазуты с содержанием хлоридов от 800-2200 мг/л имели простой за счет остановок на промывку сырья до 20 % календарного времени.

Уменьшение ассортимента вырабатываемых продуктов. Соли в основном, так же как и при наличии механических примесей, концентрируются только при перегоне в мазутах и гудронах. По имеющимся наблюдениям в аппаратуре осаждаются только 10-20% солей, содержащихся в исходном сырье.

Концентрация солей в гудронах и мазутах лишает возможности выработки из них качественных остаточных продуктов. Так, например, битумы при этом не выдерживают нормы на растворимость в сероуглероде, и кроме того, содержат водорастворимые примеси-соли, что в частности, для дорожных битумов недопустимо.. Остаточные масла из полумазутов, содержащих соли и продукты коррозии- эрозии, имеют повышенную зольность. Мазуты содержащие соли, непригодны для выработки моторной продукции. При переработке засоленных нефтей приводятся следующие данные при переработке сызранской нефти содержание хлоридов в мазуте достигает 10000 мг/л, т.е. 1%. Зольность гудрона после переработки небитдагской нефти на масла повышается до 0.3%. Также мазуты и гудроны не пригодны не только на производство каких-либо остаточных продуктов, но даже и в качестве топлива, так как соли вызывают засорение форсунок, дымоходов, образуют осадения на обогревочной поверхности и вызывают их коррозию.

Таким образом часто при переработке нефтей с повышенным содержанием солей приходится отказываться от получения из них указанных остаточных продуктов, т.е. снижать ассортимент вырабатываемой продукции. Мазуты и гудроны, предназначенные на использование в качестве топлива, приходится, если есть возможность смешивать с другими, более чистыми нефтепродуктами в целях понижения зольности.

Соли мышьяка остающиеся в первичных нефтепродуктах, которые служат сырьем для нателитических процессов, являются одной из основных причин отравления дорогостоящих катализаторов.

Контрольные вопросы

1. Количество азота в масле?
2. Асфальтены нефтяных смол?
3. Смолы?

4. Смолы?
5. Какие минеральные компоненты в масле?
6. Гетероатомные соединения нефти?
7. Битумы?
8. Мазут?
9. Газойлевые фракции?
10. Азотсодержащие соединения в масле.

Лекция 11

Теоретические основы термической очистки нефти. Пиролиз в газовой фазе. Свойства термических реакций в жидкой фазе. Образование нефтяного кокса. Крекинг. Реформирование. Однородная и неоднородная обработка. Механизм адсорбционного процесса на поверхности катализаторов. Каталитический крекинг. Каталитический реформинг. Коксующийся. Процесс гидрирования в нефтепереработке. Гидроочистка, гидрокрекинг. Современные методы переработки нефтепродуктов. Химический метод. Адсорбционно-каталитический метод. Обезвоживание нефти.

Термодинамика пиролиза углеводородов. Термическое разложение углеводородов представляет собой сложный процесс, который можно представить как ряд протекающих последовательно и параллельно химических реакций с образованием большого числа продуктов. Энергетические характеристики реакций, определяют направления и максимальную равновесную степень превращения по ним исходных веществ. Равновесную степень превращения по химической реакции можно вычислить из уравнения зависимости энергии Гиббса (свободной энергии, G°):

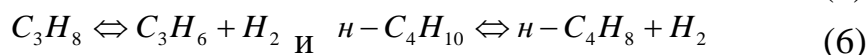
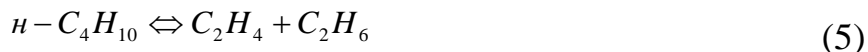
$$\ln K_p = \frac{-G^\circ}{RT} \quad (1)$$

Изменение стандартной энергии Гиббса определяется разностью стандартных значений энергии Гиббса образования конечных и исходных веществ реакции. Степень превращения χ исходных веществ по реакции является однозначной функцией константы равновесия K_p , аналитическое выражение которой определяется стехиометрией реакции.

В результате термического разложения углеводородов получают различные продукты и в том числе низшие олефины, метан, а также другие алканы меньшей молекулярной массы, чем исходный. Так, при описании пиролиза этана молекулярными реакциями основной является реакция дегидрирования с образованием этилена. При пиролизе пропана наряду с дегидрированием до пропилена происходит расщепление до этилена и метана.

Аналогично реакциями дегидрирования, и расщепления по двум направлениям можно представить разложение н-бутана. Алканы C2–C4 разлагаются согласно молекулярным реакциям:





Равновесное дегидрирование алканов C2-C4 может пройти до конца при 800-850 °С. Реакции расщепления алканов могут завершиться при более низкой температуре, порядка 250-450 °С, причём чем больше атомов углерода в молекуле исходного углеводорода, тем более низкой температуре соответствует его полное равновесное расщепление. Одной из реакций пиролиза алканов является разложение их на углерод и водород. С повышением температуры равновесная степень разложения алканов и олефинов по этой реакции возрастает, а ацетилена – падает. Поэтому при температуре ≈ 1400 К ацетилен становится термодинамически более стойким, чем этилен. Стабильность углеводородов к разложению по этому направлению уменьшается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Практически в условиях пиролиза, то есть при малом времени пребывания сырья в зоне реакции, распад алканов и олефинов на углерод и водород, несмотря на его большую равновесную вероятность, осуществляется из-за кинетических ограничений в небольшой степени.

Данные расчётов равновесных степеней превращений углеводородов при пиролизе по отдельным реакциям могут быть использованы лишь для качественных, сравнительных оценок стабильности веществ и состава продуктов, так как не учитываются результаты других, параллельно протекающих реакций. В процессе пиролиза вещества участвуют в нескольких одновременно протекающих реакций, и их концентрация меняется в соответствии с этим. Поэтому при количественных равновесных расчётах следует учитывать все превращения. Для расчёта равновесного состава продукта пиролиза необходимо решить систему алгебраических уравнений, связывающих концентрации исходных веществ, образующихся соединений и константы равновесия молекулярных реакций, которыми условно описывается процесс. Результаты расчётов показали, что для пиролиза этана, пропана и н-бутана равновесная концентрация этилена в продукте для диапазона температур 900-1300 К имеет максимум, который приходится для этана на 900 К, для пропана – на 1050 К и для н-бутана – на 1100 К. При более низких температурах равновесные концентрации этана и пропилена велики, а при более высоких резко возрастает равновесная концентрация ацетилена и снижается равновесная концентрация не только этилена, но и метана.

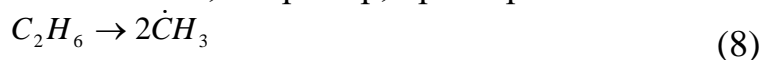
Позднее аналогичные расчёты были проведены с применением ЭВМ, причём наряду с температурой изменялись такие параметры пиролиза пропана, как общее давление в системе и разбавление сырья водяным паром. Результаты показывают, что с увеличением давления в системе равновесные выходы этилена снижаются, а алканов – возрастают, в частности снижается равновесная степень превращения исходного пропана. С другой стороны, увеличение разбавления сырья водяным паром приводит к благоприятным результатам: равновесный выход этилена несколько возрастает, повышается также степень превращения пропана, выход алканов – продуктов реакции – уменьшается.

В соответствии с результатами термодинамических расчётов пиролиз углеводородов для производства низших олефинов целесообразно осуществлять при довольно высоких температурах, превышающих 600-700 °С и для получения этилена необходима более высокая температура, чем для преимущественного производства пропилена. Верхний предел температуры определяется возможностью проведения его без значительного образования ацетилена. Согласно данным термодинамических расчётов пиролиз следует проводить при низком давлении, желательно приближающемся к атмосферному, и при достаточном разбавлении сырья водяным паром.

Химизм пиролиза углеводородов. Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно расчленить на две последовательные стадии. На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных углеводородов или равным числом атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются реакциям дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных (циклополиенов) и ароматических углеводородов. В дальнейшем ходе реакции получают всё более сложные многоядерные ароматические углеводороды. В итоге эти соединения, выделяя водород и частично адсорбируясь на поверхности реакторов, образуют твёрдую плёнку углерода, так называемый, пиролизный кокс. Последний может получаться и при прямом разложении углеводородов на углерод и водород.

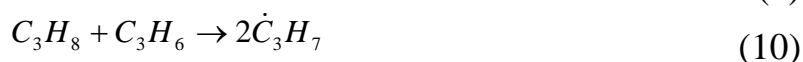
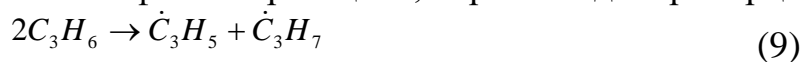
Пиролиз в промышленных условиях осуществляется при давлениях, близким к атмосферному или несколько превышающих атмосферное, и при температурах порядка 1000-1150 К. В таких условиях реакции разложения углеводородов протекают в газовой фазе в форме свободных радикалов.

Реакции свободных углеводородных радикалов. Образование свободных радикалов. Свободные радикалы могут образовываться в процессах термического разложения из молекул исходного углеводорода, чаще всего при разрыве связи С-С, например, при пиролизе этана:



Практически разрывом связи С-Н в качестве первичного акта пиролиза можно пренебречь. Энергия разрыва связей С-С и С-Н в молекулах алканов не одинакова для всех однородных связей и несколько изменяется в зависимости от строения молекулы и положения в ней связи. В молекулах алканов, а такие же связи в положении через одну от двойной (сопряжение связи, или связи в β-положении) сильно ослаблены по сравнению с такими же связями в молекуле алканов.

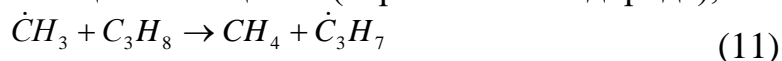
Радикалы могут образовываться не только при мономолекулярных, но и при бимолекулярных реакциях диспропорционирования либо из молекул алканов и олефинов в реакциях, обратных диспропорционированию, например:



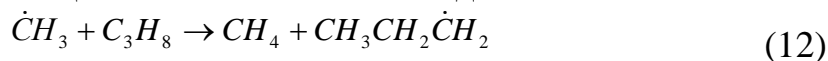
Чем ниже температура и выше давление в реакционной системе, тем выше соотношение скоростей би- и мономолекулярного маршрутов образования радикалов. При некоторых условиях (низкая температура) образование радикалов по бимолекулярной реакции проходит с большей скоростью, чем по мономолекулярному процессу.

Соотношение энергий разрыва различных связей С-С и С-Н в молекулах реагирующих углеводородов определяет скорость реакций радикалов по тем или иным направлениям, количество образующихся различных радикалов и в итоге состав продуктов реакции.

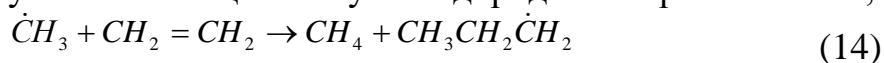
Реакции замещения (отрыв атома водорода), например:



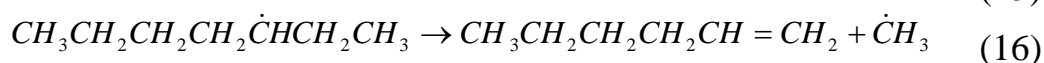
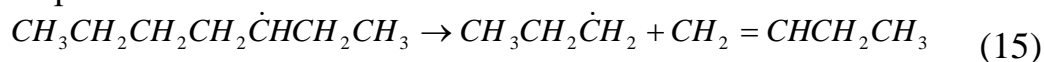
В зависимости от соотношения величин энергии активации отрыва атомов водорода, занимающих в молекуле разное положение, скорость отрыва этих атомов различна, что определяет структуру образующихся радикалов и в дальнейшем – состав продуктов распада молекул. Так, в результате взаимодействия радикала с пропаном могут образовываться радикалы \dot{C}_3H_7 , отличающиеся положением свободной валентности:



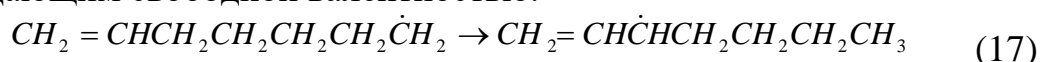
Реакции присоединения. Радикалы могут присоединиться к молекулам ненасыщенных углеводородов по кратной связи, например:



Реакция распада. Практически исключительное направление распада радикалов наблюдается по связи, находящейся в β -положении относительно атома углерода, обладающего свободной валентностью. В результате распада образуется молекула ненасыщенного углеводорода и радикал меньшей молекулярной массы, чем исходный, в частности, \dot{H} . Например:



Реакции изомеризации. Изомеризация радикала представляет собой внутримолекулярный отрыв атома водорода активным атомом углерода, обладающим свободной валентностью:



Реакции изомеризации протекают через промежуточное состояние – циклические активированные комплексы.

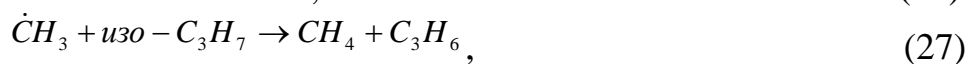
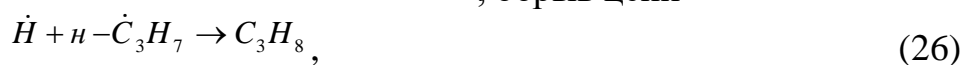
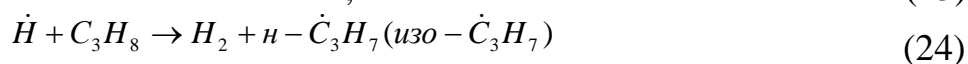
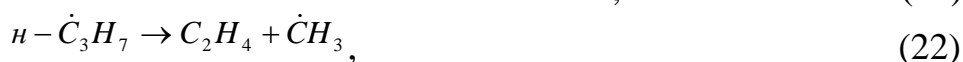
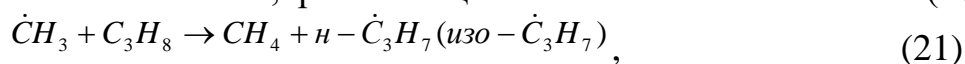
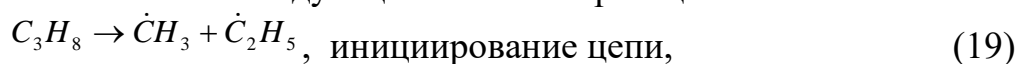
Реакции рекомбинации. Это реакции присоединения двух радикалов, например: $2\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$. Энергия активации реакции близка к нулю, но в случае рекомбинации двух атомов водорода и, возможно, атома водорода и радикала $\cdot CH_3$ рекомбинация происходит только в результате тройного столкновения, причём роль третьей сталкивающейся частицы заключается в отводе части энергии, выделяющейся при образовании связи.

Реакции диспропорционирования. Диспропорционирование (перераспределение водорода) происходит в результате взаимодействия двух молекул олефинов или двух радикалов, например:

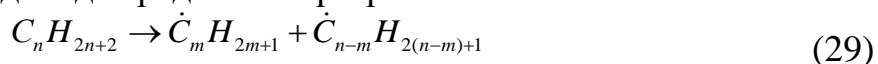


Энергия активация этих реакций также близка к нулю. Но так как концентрации радикалов при термическом пиролизе обычно значительно меньше, чем углеводородных молекул, скорости реакций рекомбинации и диспропорционирования и роль их в образовании конечных продуктов обычно невелика.

Алканы. Термическое разложение алканов является чисто радикально-цепным процессом и протекает согласно механизму Райса – Герфельда – Косякова. Пиролиз одного из простейших представителей алканов – пропана включает следующие основные реакции:



При пиролизе любых насыщенных нециклических углеводородов нормального или изомерного строения стадией зарождения цепи является распад на два радикала с разрывом связи С-С:



При пиролизе алканов изо-строения наиболее вероятен разрыв связи С-С между двумя третичными атомами, затем между вторичным и третичным атомами, ещё менее вероятен разрыв связи между первичным и третичным атомами и, наконец, наименее вероятен разрыв связи между двумя вторичными атомами углерода. Образовавшиеся радикалы, большие чем СНЗ и С2Н5 распадаются с разрывом ослабленной связи С-С, находящейся в β-положении к атому С, обладающему свободной валентностью.

В схеме реакции пиролиза алканов учитывают изомеризацию первичных радикалов во вторичные через промежуточные, преимущественно шестичленные циклы. Реакции изомеризации эндотермичны (20-30 кДж/моль), следовательно с повышением температуры равновесная концентрация вторичных радикалов снижается, что способствует увеличению скорости образования этилена.

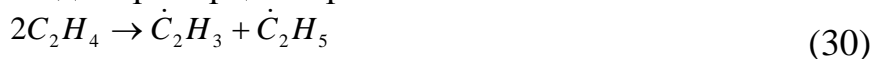
Циклоалканы. Из циклоалканов в состав сырья для промышленного пиролиза входят только циклопентан, циклогексан и их алкилзамещённые. Основные продукты разложения циклопентана – этилен и пропилен, а при

значительной степени разложения циклопентана образуется циклопентадиен. Реакция протекает преимущественно по радикально-цепному механизму. При разложении метилциклогексана и метилциклопентана предпочтительной первичной реакцией является отрыв радикала $\cdot\text{CH}_3$.

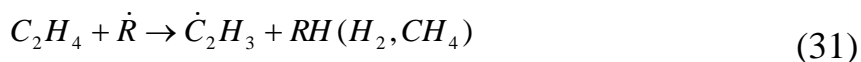
Цикланы с боковой цепочкой, имеющей два или более атома углерода, распадаются в начальной стадии реакции по связи С-С между первым и вторым от нафтенового кольца атомом углерода. В меньшей степени происходит разрыв связи С-С между нафтеновым кольцом и боковой цепью с дальнейшим разложением образовавшихся радикалов.

Олефины и бутадиен 1,3. Олефины, как правило, в качестве сырья пиролиза не применяют. Однако низшие олефины и бутадиен-1,3 образуются на ранней стадии реакции пиролиза в значительных количествах, при этом также в небольших количествах получают высшие олефины – С5 и выше. Например, основными продуктами разложения этилена являются водород, метан, ацетилен, бутадиен-1,3, бензол и кокс. В меньших количествах образуется этан, пропилен, углеводороды C_3H_4 и др.

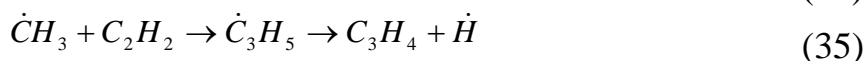
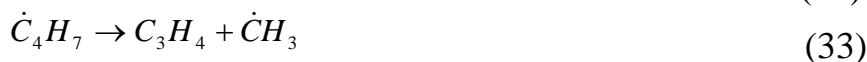
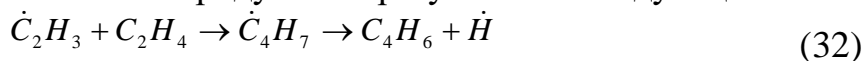
Наиболее вероятной реакцией зарождения цепи разложения этилена является диспропорционирование:



В присутствии активных радикалов $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{CH}_3$ в зоне пиролиза зарождение цепи происходит в основном в результате взаимодействия их с этиленом:



Основные продукты образуются по следующей схеме:



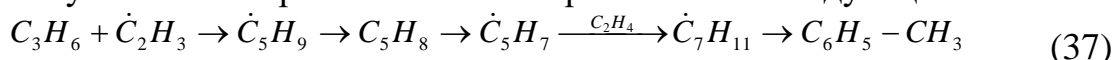
К числу первичных ненасыщенных продуктов пиролиза, получающихся в заметных количествах, относится бутадиен-1,3. Как показывают экспериментальные данные, бутадиен-1,3 на дальнейших стадиях подвергается разложению с преимущественным получением водорода, метана и этилена.

Инициирование цепи в случае пиролиза бутадиена-1,3 как исходного вещества осуществляется при разложении бутадиена-1,3 на радикалы $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ с последующим разложением их на ацетилен и атомарный водород. В дальнейшем реакция идёт путём либо отрыва атома водорода от бутадиена-1,3 с последующим образованием бутенина.

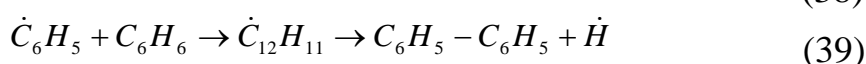
Образование жидких продуктов. Основным компонентом жидких продуктов пиролиза являются ароматические и алкилароматические углеводороды. В составе жидких продуктов пиролиза имеются также алкены, в том числе значительное количество диенов и циклодиенов. Присутствуют в некотором количестве и алканы, представляющие собой в основном непрореагировавшие компоненты сырья пиролиза.

Ароматические углеводороды образуются на поздней стадии термического разложения, когда в зоне реакции имеются в достаточной концентрации низшие олефины – этилен и пропилен.

Толуол может образовываться из пропилена по следующей схеме:



Бензол – термически стойкое вещество, но в промышленных условиях он частично вступает в реакцию, причём основным продуктом взаимодействия является бифенил:



Далее бифенил может взаимодействовать с \dot{H} и бензолом с образованием терфенила $C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5$ и т.д.

Пиролиз алкилароматических углеводородов с числом атомов углерода в алкильной группе два и более протекает значительно легче, чем толуола, поскольку эти углеводороды имеют ослабленную С-С-связь в β -положении по бензольному кольцу.

В продуктах пиролиза наряду с бутадиеном-1,3 присутствуют в заметных количествах высшие диены, особенно диены С5, в том числе изопрен, пентадиен-1,3, при жёстких условиях пиролиза – циклопентадиен. Возможно также образование его из этилена и пропилена с промежуточным образованием этенил- и пропенил – радикалов.

Образование и отложение кокса. Кокс может образовываться путём конденсации и дегидроконденсации алкенов и ароматических углеводородов, получившихся на первых стадиях реакции, либо в результате разложения исходных углеводородов непосредственно или через промежуточные радикалы на углерод и водород.

В первом варианте имеющиеся в реакционном объёме алкены и ароматические углеводороды подвергаются реакциям конденсации, поликонденсации и дегидрополиконденсации с образованием поликонденсированных ароматических углеводородов. В результате реакций конденсации образуются плоские структуры из углеродных атомов. Молекулы могут конденсироваться на поверхности реакционной системы постепенно, образуя за счёт дегидрогенизации пироуглерод (кокс), или могут образовывать в газовой фазе стабильные жидкие капли (зародыши кокса), которые оседают на поверхности либо формируют частицы кокса в объёме, уносимые далее из зоны реакции потоком пирогаза.

Химизм пути коксообразования наиболее рационально могут быть объяснены на основе представлений о различных коксообразующих системах и даже в разных точках одной системы.

Так на основе эксперимента сделан вывод, что кокс, отлагающийся в реакторе пиролиза, может образовываться двумя путями:

гетерогенным разложением молекул углеводородов на стенке реактора или на частицах металла, извлечённых из металлической поверхности и остающихся на поверхности растущего слоя кокса;

при реакциях присоединения в объёме реактора, которым особенно благоприятствуют полициклические ароматические углеводороды, содержащиеся в сырье.

В пользу представления о двух различных путях образования кокса при пиролизе углеводородов свидетельствует, в частности, разнообразие типов и структур кокса, формирующегося при термическом разложении жидких и газообразных углеводородов. При температурах промышленного пиролиза – от 650 до 900 °С – может формироваться кокс трёх типов, отличающихся строением (макроструктурой): волокнистый нитевидный ленточный (дендрит) или игольчатый, слоистый анизотропный, образующий относительно непрочную плёнку чёрного цвета.

Количественное соотношение двух путей образования кокса зависит от условий ведения процесса образования кокса зависит от условий ведения процесса. Кокс, образованный каталитическими реакциями (нитевидный), очевидно, преобладает при относительно низких температурах и на ранних стадиях процесса. При более высоких температурах и значительных степенях превращения исходного сырья возрастает значение конденсационного механизма, причём тип кокса зависит от парциального давления углеводородов, от свойств поверхности, на который кокс отлагается, строения исходных углеводородов, температуры и ряда других факторов. С увеличением парциального давления углеводородов повышается доля образующего аморфного кокса.

Контрольные вопросы

1. Что такое крекинг?
2. Как проходит термическая обработка мазута?
3. Как разлагаются парафины?
4. Как получают каталитически очищенный бензин?
5. Что такое пиролиз?
6. Что такое каталитический крекинг?
7. Способы получения масел?
8. Как присадки влияют на нефтепродукты?
9. Какое октановое число?
10. В чем разница между летним и зимним дизельным маслом?

Лекция 12

Тема: Очистка путем подбора масляных растворителей. Классификация нефтепродуктов. Бензин, топливо для реактивных двигателей. Дизельное топливо. Топливо для газопроводов. Сжатые газы. Парафины и парафины. Битумы нефтяные и кокс. Дополнение к топливам и маслам. Октановое и цетановое числа моторных топлив. Кислотное число. Промышленные, трансмиссионные, турбинные, компрессорные, гидравлические, вакуумные, электроизоляционные, технологические масла.

План:

1. Очистка нефтепродуктов
2. Методы очистки с применением избирательных растворителей
3. Классификация нефтепродуктов

Очистка нефтепродуктов, удаление из нефтепродуктов (дистиллятов и остатков от перегонки нефти) нежелательных компонентов, отрицательно влияющих на эксплуатационные свойства топлив и масел. К таким компонентам относятся сернистые и азотистые соединения, асфальто-смолистые вещества и др. В промышленности применяются химические, физико-химические и каталитические методы очистки.

Химическая очистка производится путём воздействия различных реагентов на удаляемые компоненты очищаемых продуктов. Наиболее простым способом является очистка 92—98%-ной серной кислотой и олеумом, применяемая для удаления непредельных и ароматических углеводородов, асфальто-смолистых веществ, азотистых и сернистых соединений, и очистка щелочами (растворами едкого натра и кальцинированной соды) — для удаления некоторых кислородных соединений, сероводорода и меркаптанов. Для удаления сернистых соединений применяют плюмбит натрия и некоторые др. реагенты.

Физико-химическая очистка производится с помощью растворителей, избирательно удаляющих нежелательные компоненты из очищаемого продукта. Неполярные растворители (сжиженные газы — пропан и бутан) применяются для удаления из остатков после переработки нефти (гудронов и полугудронов) асфальто-смолистых веществ, полициклических (тяжёлых) ароматических углеводородов (процесс деасфальтизации). Полярные растворители (фенол, фурфурол и др.) используются для удаления полициклических ароматических и нефтено-ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, непредельных углеводородов, сернистых и азотистых соединений, смолистых веществ из масляных дистиллятов и деасфальтизата. Кетоны в смеси с толуолом, хлорпроизводные углеводородов в смеси с бензолом и др. полярные и неполярные растворители и их смеси используются в процессе депарафинизации для удаления твёрдых углеводородов из рафинатов (продуктов селективной очистки масляных дистиллятов и остатков). Удаление твёрдых парафинов производится кристаллизацией их из растворов очищаемого продукта. Для очистки дизельных топлив, керосинов, тяжёлых бензинов и маловязких нефтяных масел применяют также карбамидную депарафинизацию, основанную на комплексообразовании нормальных парафиновых углеводородов с карбамидом (мочевинной).

При адсорбционной очистке из нефтепродуктов удаляются непредельные углеводороды, смолы, кислоты и др., а также полициклические ароматические и нафтеноароматические углеводороды. Адсорбционную очистку осуществляют при контактировании нагретого продукта с тонкодисперсными адсорбентами (контактная очистка) или фильтрацией продукта через зёрна адсорбента. Избирательная адсорбция при помощи молекулярных сит (цеолитов) позволяет выделить нормальные парафины из лёгких бензиновых и керосино-газойлевых фракций.

Каталитическая очистка. Гидрогенизация в мягких условиях (гидроочистка) применяется для удаления сернистых, азотистых и кислородных соединений, которые переходят в углеводороды и легко удаляемые соединения (сероводород, аммиак, воду). Гидрогенизация в жёстких условиях используется при депарафинизации масляного сырья. В этом случае происходит деструкция твёрдых углеводородов с образованием низкомолекулярных и низкозастывающих углеводородов. При жёстких режимах гидрирования можно также получать масла с высоким индексом вязкости.

В технологии О. н. широко применяется эффективная аппаратура, позволяющая использовать автоматизацию: экстракционные колонны, центробежные экстракторы, роторно-дисковые контакторы, вакуум-фильтры, инжекторные смесители и др.

Методы очистки с применением избирательных растворителей

Очистку с помощью избирательных растворителей наиболее широко применяют в производстве масел. Современная технология получения масел из нефтей восточных районов нашей страны включает несколько процессов очистки с применением селективных растворителей: удаление смолисто-асфальтеновых веществ деасфальтизацией гудрона; выделение полициклических ароматических углеводородов с короткими цепями и смолистых соединений при так называемой селективной очистке масел; извлечение твердых алканов (депарафинизация). Особую группу составляют процессы извлечения аренов из продуктов, полученных каталитическим риформированием или пиролизом нефтяных фракций.

При селективной очистке масел растворители хорошо растворяют нежелательные компоненты, не затрагивая совсем или растворяя в незначительной степени те соединения, которые нужно сохранить в составе масел. При депарафинизации и деасфальтизации растворители, наоборот, хорошо растворяют желательные компоненты, вредные примеси осаждаются из раствора.

В качестве селективных растворителей используют различные органические соединения: спирты, альдегиды, кетоны, амины, иитросоединения, простые и сложные эфиры. В промышленности применяют при деасфальтизации пропан, при селективной очистке — жидкий сернистый ангидрид, нитробензол, феиол, фурфурол, крезол, при депарафинизации — смесь кетона (ацетона или метилэтилкетона) с бензолом и толуолом, пропан, дихлорэтан, карбамид, при извлечении аренов — ди-, три-, тетраэтиленгликоли, сульфолан, проиленкарбонат, N-метилпирролидон и др.

Ниже перечислены общие требования, предъявляемые к растворителям:

1. Растворитель должен обладать ярковыраженной избирательной растворимостью в широком интервале температур.
2. Для облегчения процесса разделения фаз разница между плотностями растворителя и сырья должна быть значительной.
3. Для улучшения условий регенерации растворителя его температура кипения должна быть значительно ниже температуры кипения сырья.

4. Для снижения энергетических затрат желательно, чтобы растворитель имел низкую теплоту испарения.

На растворяющую способность растворителя оказывают влияние его полярность и строение углеводородного радикала при функциональной группе. Строением углеводородного радикала определяют дисперсионные межмолекулярные взаимодействия при растворении. В процессах очистки масел избирательными растворителями важную роль играют такие показатели, как критическая температура растворения масляной фракции в растворителе (КТР), температура процесса, соотношение растворителя и сырья. Если в качестве растворителя применяют сжиженные газы (пропан, сернистый ангидрид), большое значение имеет давление.

При смешении избирательного растворителя с нефтяной фракцией в сырье первоначально растворяется лишь небольшое количество растворителя. При увеличении соотношения растворитель : сырье появляется двухфазная система. Одна из фаз включает сырье с небольшой примесью растворителя, другая — растворитель, содержащий извлеченные из сырья вещества. Если и дальше увеличивать кратность подачи растворителя, то наступит момент, когда растворитель полностью смешается с фракцией. Повышение температуры при данной кратности растворителя также увеличивает растворимость углеводородов нефтяной фракции до тех пор, пока не будет достигнута КТР, выше которой углеводороды полностью смешиваются с растворителем и система становится однофазной. Н. И. Черножуков и Ю. А. Пинкевич установили следующие закономерности, связанные с КТР избирательных растворителей и нефтепродуктов:

- а) чем больше в очищаемом дистилляте содержится ароматических непредельных углеводородов, тем ниже его КТР;
- б) чем выше температура кипения дистиллята из одной и той же нефти, тем выше его КТР;
- в) очищенный определенным растворителем продукт (рафинат) имеет более высокую КТР, чем сырье;
- г) чем глубже очистка, тем выше разница между КТР очищенной и неочищенной фракции.

Очистку следует проводить при температуре, не превышающей КТР, т. е. в условиях, когда существует двухфазная система. Выбор конкретной температуры зависит от требований, предъявляемых к качеству очищенного продукта, и необходимого количества отбираемого материала. Для различных растворителей и сырья температуру очистки находят опытным путем.

Количество подаваемого для очистки растворителя зависит от его свойств, состава исходного сырья, требуемой степени очистки, температуры и применяемого способа экстракции. Увеличение кратности подачи растворителя приводит к уменьшению выхода рафината и улучшению его качества.

Методы экстракции подразделяют на однократный, многократный периодический и противоточный. При однократном методе нефтепродукт смешивают со всем количеством растворителя, а затем направляют смесь на разделение; из образовавшихся рафинатной и экстрактной фаз отгоняют растворитель. При многократном периодическом способе исходное сырье обрабатывают отдельными порциями растворителя, добавляя каждую

последующую порцию после отделения экстракционной фазы. Степень очистки при многократном методе выше, чем при однократном. Еще выше эффективность противоточного метода, при котором очищаемый продукт непрерывно движется навстречу растворителю. Сырье по мере контакта с растворителем все в большей степени освобождается от нежелательных компонентов, его КТР повышается, и, следовательно, для донзвечения остающихся в рафинате нежелательных компонентов требуется более высокая температура. Поэтому на входе в экстрактор температура растворителя должна быть выше, чем у очищаемого сырья. Разницу между температурами растворителя и сырья называют температурным градиентом экстракции.

Деасфальтизация гудрона. На промышленных установках для ичнлечения смолисто-асфальтеновых пеществ из остатка вакуумной перегонки нефти — гудрона — и основном применяют жидкий пропан, который при температурах, близких к критической (96,8 °С), не растворяет смолы и асфальтены, выпадающие в осадок. Объясняется это тем, что с приближением температуры пропана к критической резко снижается его плотность и увеличивается молярный объем, в то время как эти показатели высокомолекулярных углеводородов изменяются незначительно. В итоге уменьшаются силы притяжения между молекулами растворителя и углеводородов, что приводит к выпадению смолисто-асфальтеновых веществ в осадок.

Деасфальтизацию проводят в экстракционных колоннах и роторно-дисковых контакторах (РДК) под давлением, превышающим давление насыщенных паров сжиженного пропана. Из верхней части колонны или РДК выводят раствор деасфальтизата — основное количество пропана с растворенными в нем масляными фракциями, из нижней — раствор асфальта в пропане.

Повышение температуры в верхней части колонны или РДК позволяет получить более светлый деасфальтизат с меньшей коксуемостью. Однако выход деасфальтизата уменьшается, так как с приближением температуры к критической начинается переход в асфальт не только смол и асфальтенов, но и высокомолекулярных аренов полициклического строения. При достижении критической температуры растворителя все углеводороды выделяются из раствора. Уменьшение температуры повышает растворяющую способность пропана, в растворе удерживаются не только алкано-циклоалканы и высокоиндексные арены, но и смолисто-асфальтеновые соединения. При некоторой определенной температуре увеличение подачи пропана сначала приводит к улучшению осаждения из сырья смолисто-асфальтеновых соединений. Однако при избытке пропана смолы начинают растворяться в нем и переходят в деасфальтизат, повышая его вязкость и коксуемость. Объемное соотношение пропан: сырье составляет от 4:1 до 10:1, причем для малосмолистых нефтей необходимо поддерживать более высокое соотношение.

Селективная очистка. В результате селективной очистки вакуумных дистиллятов и деасфальтизированных гудронов повышается индекс вязкости масел, снижаются содержание сернистых соединений и коксуемость, улучшаются цвет и вязкостно-температурные свойства. При селективной очистке образуются рафинатный раствор, содержащий в основном целевые

алканоциклоалканы, и экстрактивный раствор, в котором концентрируются смолы и арены.

Для эффективного проведения очистки важно обеспечить равномерное возрастание температуры от нижней части экстрактора к верхней, что позволяет наиболее четко разделить желательные и нежелательные компоненты сырья. Увеличение соотношения растворитель : сырье позволяет улучшить качество очищенного масла; при недостаточном разбавлении в рафинат переходит много тяжелых ароматов и смол, ухудшаются цвет и индекс вязкости рафината.

В качестве растворителя ранее применяли сернистый ангидрид и нитробензол, а в настоящее время используют фенол, фурфурол, N-метилпирролидон.

Растворимость компонентов масел в полярных и неполярных растворителях изменяется при введении различных добавок. Так, при добавлении к фенолу воды повышается его селективность и уменьшаются растворяющие свойства. Такое действие воды может быть объяснено образованием водородных связей. Как показали исследования, добавка воды к фенолу (6—8%) повышает выход рафината и лишь в незначительной степени снижает индекс вязкости, что является показателем достаточной степени извлечения полициклических углеводородов и повышения селективности фенола.

Депарафинизация топлив и масел. Депарафинизация топлив и масел предназначена для снижения температуры застывания очищаемых продуктов. Удаленные при очистке продуктов жидкие и твердые парафины являются ценным химическим сырьем. Для депарафинизации топлив используют процессы карбамидной депарафинизации (см. гл. 6) и адсорбционного извлечения. При очистке масляных фракций наиболее широкое распространение получил метод кристаллизации с использованием растворителей.

Для полного извлечения из рафинатов селективной очистки твердых парафинов необходимо глубоко охладить сырье. Однако при охлаждении заметно увеличивается вязкость рафината, а это затрудняет рост кристаллов парафинов. Было установлено, что добавление растворителя позволяет, не повышая вязкости сырья, глубоко охладить его и тем самым обеспечить выделение парафинов.

Первой стадией кристаллизации является выделение из пересыщенного раствора зародышей кристаллов — мельчайших частиц кристаллизующегося вещества. Затем кристаллы растут, причем наиболее легко осуществляется рост на острых углах зародышей кристаллизации. Если количество зародышей кристаллов невелико, то в процессе кристаллизации образуются крупные кристаллы. скорость выделения твердой фазы из раствора зависит от вязкости среды, средней длины диффузионного пути, среднего радиуса молекул твердых углеводородов и разности концентраций раствора и растворимостью выделившейся при температуре T твердой фазы. На эффективность процессов депарафинизации влияют качество сырья, природа, состав и кратность подачи растворителя, добавляемого к сырью, скорость охлаждения раствора сырья. Поэтому предпочтительнее подвергать

депарафинизации узкие фракции. Увеличение вязкости масляных фракций с повышением температур выкипания затрудняет диффузию молекул твердых углеводородов к центрам кристаллизации. При этом появляются дополнительные центры кристаллизации, уменьшаются конечные размеры кристаллов, ухудшаются условия выделения твердых углеводородов. Поэтому выделение твердых углеводородов в непосредственным охлаждением масляных фракций возможно только для маловязких парафинистых дистиллятов. В других случаях осуществляют депарафинизацию охлаждением в присутствии растворителей.

Растворители, применяемые при депарафинизации, должны обладать следующими свойствами:

- 1) при температуре процесса не растворять твердые углеводороды сырья, а растворять жидкие;
- 2) позволять поддерживать минимальную разность между температурами депарафинизации и застывания депарафинированного масла; разность между этими температурами носит название температурного эффекта депарафинизации (ТЭД);
- 3) иметь достаточно низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизироваться при температуре депарафинизации;
- 4) быть коррозионно-неагрессивными.

В качестве растворителей при депарафинизации применяют неполярные вещества — пропан, узкую бензиновую фракцию (нафту) и полярные — ацетон, метилэтилкетон, дихлорэтан. Неполярные растворители полностью растворяют жидкую часть масла, а полярными растворителями она растворяется слабо. Твердые углеводороды также гораздо лучше растворяются неполярными растворителями. Чтобы повысить растворяющую способность полярных растворителей, к ним добавляют неполярные углеводороды; такие полярные растворители, как ацетон, метилэтилкетон, дихлорэтан используют в смеси с бензолом и толуолом или только с толуолом.

Выбор оптимальной скорости охлаждения зависит от фракционного состава сырья, типа растворителя и кратности подачи растворителя по отношению к сырью. Высокая скорость охлаждения (300 °С/ч) способствует образованию большого числа центров кристаллизации и, как следствие, появлению мелких кристаллов, снижению выхода депарафинированного масла и скорости фильтрации, повышению содержания остаточных масел в твердой фазе. Скорость охлаждения играет особенно важную роль в начальный период охлаждения — в момент образования первичных центров кристаллизации. При дальнейшем охлаждении скорость охлаждения может быть увеличена.

Нефтепродукты - это смеси углеводородов, а также индивидуальные химические соединения, получаемые путем переработки нефти и попутных нефтяных газов.

По сути, нефтепродукты — это любые вещества, полученные в результате переработки нефтяного сырья. Однако, на практике наиболее широко используются так называемые товарные нефтепродукты. Они, как правило, представляют собой смесь определенного состава из нескольких индивидуальных веществ с характерными для данного товарного продукта свойствами.

В течение некоторого периода после открытия нефти, ее не подвергали переработке, а использовали в сыром виде в качестве горючего или смазочного материала. Более тяжелую нефть, как правило, выходящую на поверхность, применяли в строительстве, например, для замазывания швов и т.п.

Позднее нефтедобытчики поняли, что нефть разумнее не сжигать в сыром виде, а перерабатывать и получать из нее более ценные вещества. Одним из таких продуктов стал керосин для осветительных ламп, который заменил распространенный в то время китовый жир. Для производства первых нефтепродуктов использовались простейшие нефтеперегонные кубы – предки современных ректификационных колонн.

Стоит отметить, что знаменитый русский ученый Д.И. Менделеев, вовремя осознав ценность нефти, посвятил значительную часть своих работ ее изучению. Именно ему принадлежит известная фраза: «Сжигать нефть - все равно, что топить печь ассигнациями».

Сегодня, принимая во внимание прогресс в сфере нефтепереработки, никто не возьмется опровергать это утверждение, и не будет оспаривать тот факт, что основная ценность нефти заключается именно в производимых из нее веществах – нефтепродуктах.

Сегодня ассортимент выпускаемых нефтеперерабатывающими предприятиями продуктов насчитывает порядка 500 различных наименований. Это вещества различных агрегатных состояний, которые, могут представлять собой как индивидуальные соединения, так и смеси углеводородов определенного состава.

К индивидуальным веществам относятся такие соединения, как, например, бензол или толуол.

Ярким примером смесей углеводородов являются товарные бензины, представляющие собой компаундированную смесь получаемых в процессе нефтепереработки соединений, которая соответствует по ряду свойств требуемым нормативам. Название же товарных бензинов сохраняется от основного компонента данной смеси – бензиновой фракции.

Классификация нефтепродуктов

Продукты нефтепереработки классифицируются по целому ряду различных параметров. Очевидно, их можно разделить, например, по агрегатному состоянию на:

- газообразные
- жидкие
- твердые

Кроме этого, выделяют несколько классов по степени опасности веществ в зависимости от температуры вспышки:

- I класс (t вспышки менее 28 С) – бензины
- II класс (t вспышки 28...61 С) – керосины, дизельное топливо ДА
- III класс (t вспышки 61...120 С) – дизельное топливо, мазут
- IV класс (t вспышки более 120 С) – масла, битумы, парафин

Однако самая распространенная классификация нефтепродуктов - это их разделение в зависимости от области применения:

- **Топливо**

- Моторное топливо
- Бензины
- Дизельное топливо
- Реактивное топливо (авиационный керосин)
- Энергетическое топливо
- Газотурбинное топливо
- Котельное топливо
- Судовое топливо

▪ **Нефтяные масла**

- Смазочные масла и пластичные смазки
- Не смазочные масла (трансформаторные, конденсаторные и пр.)

▪ **Углеродные и вяжущие материалы**

- Нефтяной кокс
- Битум
- Гудрон
- Пек

▪ **Нефтехимическое сырье**

- Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и пр.)
- Сырье для пиролиза (смесь газов – предельных углеводородов)
- Твердые углеводороды (парафины, церезины)

▪ **Нефтепродукты специального назначения**

- Термогазойль
- Осветительный керосин
- Растворители (ацетон, уайт-спирит)
- Топливные присадки

Основную долю получаемых из нефтяного сырья продуктов переработки составляют различные виды топлива. Так, на моторное топливо приходится порядка 60% от всего объема производства нефтепродуктов.

Следующая по значимости группа нефтепродуктов – нефтяные масла. Помимо прямого назначения горюче-смазочные нефтяные материалы, входящие в данную группу могут использоваться в качестве антикоррозионных и теплоотводящих составов, например, для заливки трансформаторов.

Довольно обширный класс нефтепродуктов представляют углеродные и вяжущие материалы. Яркий представитель данной группы – битум, в огромном количестве используемый в составе асфальта для дорожных покрытий и в строительстве.

Стоит отметить, что некоторые нефтепродукты выступают не как готовые к использованию вещества, а в качестве сырья для дальнейшего нефтехимического синтеза. В основном это получаемые в процессе нефтепереработки газы. Сюда также можно отнести некоторые ароматические соединения – бензол, толуол, парафин и пр.

Производство нефтепродуктов

В зависимости от типа продукта его производство может включать несколько стадий. Однако основной этап для всех видов – разделение нефти на фракции (или перегонка нефти) в ректификационной колонне. Далее

выделенные фракции подвергаются дальнейшей переработке, а полученные вещества - очистке и, возможно, смешению (компаундированию) для получения удовлетворяющих спецификации товарных нефтепродуктов.

Основными продуктами нефтепереработки являются:

- Нефтехимикаты (Пластмассы)
- Асфальт
- Дизельное топливо
- Мазут
- Бензин
- Керосин
- Сжиженный нефтяной газ (СНГ)
- Нефтяные масла
- Смазочные материалы
- Парафин
- Дёготь

Нефтехимикаты (Пластмассы) - органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров. Производство синтетических пластмасс основано на реакциях полимеризации, поликонденсации или полиприсоединения низкомолекулярных исходных веществ, выделяемых из угля, нефти или природного газа. При этом образуются высокомолекулярные связи с большим числом исходных молекул (приставка «поли-» от греческого «много», например этилен-полиэтилен).

Асфальт— смесь битумов (60-75 % в природном и 13-60 % в искусственном) с минеральными материалами (щебень или гравий, песок и минеральный порошок). Применяют для устройства покрытий на автомобильных дорогах, как кровельный, гидро- и электроизоляционный материал, для приготовления замазок, клеев, лаков и др. Природный асфальт образуется из тяжёлых фракций нефти или их остатков в результате испарения её лёгких составляющих и окисления под влиянием гипергенеза. Встречается в виде пластовых жильных залежей, а также пропитанных проницаемых пластов (т. н. закирований) и озёр в зонах естественного выходов нефти на земную поверхность (содержание в породах от 2-3 до 20 %). Твёрдая легкоплавкая масса чёрного цвета с блестящим или тусклым раковистым изломом.

Дизельное топливо - жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе, а с недавних пор - и в газодизелях. Обычно под этим термином понимают топливо, получающееся из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти. Основные потребители дизельного топлива — железнодорожный транспорт, грузовой автотранспорт, водный транспорт и сельскохозяйственная техника. Кроме дизельных и газодизельных двигателей, остаточное дизельное топливо (соляровое масло) зачастую используется в качестве котельного топлива, для пропитывания кож, в смазочно-охлаждающих средствах при механической и закалочных жидкостях при термической обработке металлов.

Мазут - жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых,

керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350—360°C. Мазут это смесь углеводородов (с молекулярной массой от 400 до 1000 г/моль), нефтяных смол (с молекулярной массой 500—3000 и более г/моль), асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca). Мазуты применяются в качестве топлива для паровых котлов, котельных установок и промышленных печей, для производства флотского мазута, тяжелого моторного топлива для крейкопфных дизелей.

Бензин - смесь лёгких углеводородов с температурой кипения от 30 до 200 °С. Плотность около 0,75 г/см³. Горючая жидкость. Предназначен для применения в качестве топлива. Получается путём перегонки нефти, гидрокрекингом и, при необходимости дальнейшей ароматизации — каталитическим крекингом и риформингом. Для специальных бензинов характерна дополнительная очистка от нежелательных компонентов и смешение с полезными добавками. В конце 19 века бензин не находил лучшего применения, чем антисептическое средство (бензин продавался в аптеках) и топлива для примусов. Зачастую из нефти отгоняли только керосин, а все остальное, включая бензин, либо сжигали, либо просто выбрасывали. Однако с появлением двигателя внутреннего сгорания, работающего по циклу Отто, бензин стал одним из главных продуктов нефтепереработки.

Керосин - смеси углеводородов (от C12 до C15), выкипающие в интервале температур 150-250 °С, прозрачная, слегка маслянистая на ощупь, горючая жидкость, получаемая путём перегонки или ректификации нефти. Керосин применяют как реактивное топливо, горючий компонент жидкого ракетного топлива, горючее при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, для бытовых нагревательных и осветительных приборов, в аппаратах для резки металлов, как растворитель (например для нанесения пестицидов), сырьё для нефтеперерабатывающей промышленности. Так же керосин — основное топливо для проведения фаершоу (огненных представлений), из-за хорошей впитываемости и относительно низкой температуры горения. Применяется так же для промывки механизмов, для удаления ржавчины

Сжиженный нефтяной газ (СНГ)- очищенный и подготовленный попутный нефтяной газ или отделённый от природного газ, сжиженный под давлением для облегчения хранения или транспортировки. Состоит в основном из пропана, бутана и изобутана. В сжиженной форме газы хранятся на нефте- и газо-перерабатывающих предприятиях. При подаче в дома храниться в сжиженной форме в газгольдерах во дворах домов. Также может храниться в индивидуальных баллонах вблизи газовых плит и в автомобилях. Применение: в бытовых целях: для приготовления пищи, кипячения воды, отопления, используется в зажигалках; на автотранспорте: в качестве топлива.

Нефтяные масла - жидкие смеси высококипящих углеводородов (температура кипения 300—600 °С), главным образом алкилнафтяных и алкилароматических, получаемые переработкой нефти. По способу производства делятся на дистиллятные, остаточные и компаундированные, получаемые соответственно дистилляцией нефти, удалением нежелательных компонентов из гудронов, депарафинизации или смешением дистиллятных и остаточных. В последнее время получил распространение метод преобразования исходного нефтяного сырья в более ценные продукты гидрокрекингом —

получаемые в таком производстве масла, при значительно более низкой себестоимости, приближаются по свойствам к синтетическим. По областям применения делятся на смазочные масла, электроизоляционные масла, консервационные масла. Используются также в косметической промышленности. Для придания необходимых свойств в нефтяные масла часто вводят присадки. На основе нефтяных масел получают пластичные и технологические смазки, специальные жидкости, например смазочно-охлаждающие жидкости, гидравлические и т. п.

Смазочные материалы - твёрдые, пластичные, жидкие и газообразные вещества, используемые в узлах трения автомобильной техники, промышленных машин и механизмов, а также в быту для снижения износа, вызванного трением. Смазочные материалы широко применяются в современной технике, с целью уменьшения трения в движущихся механизмах (двигатели, подшипники, редукторы, и т. д.), и с целью уменьшения трения при механической обработке конструкционных и других материалов на станках (точение, фрезерование, шлифование и т. д.)

Парафин - воскоподобное вещество, смесь предельных углеводородов (алканов) состава от $C_{18}H_{38}$ до $C_{35}H_{72}$. Название происходит от лат. *parum* — «мало» и *athnis* — «сродный» из-за его низкой восприимчивости к большинству реагентов. Т пл 40-65 °С; плотность 0,880-0,915 г/см³ (15 °С).

Применение:

- свечи для освещения
- смазка для трущихся деревянных деталей (направляющих выдвижных ящиков, пеналов и т. п.)
- в смеси с бензином — антикоррозионное покрытие
- в косметике для производства вазелина
- Парафины зарегистрированы в качестве пищевых добавок

Дёготь — жидкий продукт сухой перегонки твёрдого топлива — каменных и бурых углей, сланцев, древесины, торфа. Содержит бензол, ксилол, крезол, креозот, толуол, гваякол, фенол, смолы и другие вещества. По внешнему виду дёготь — густая, маслянистая неклеякая жидкость чёрного цвета, с голубовато-зеленоватым или зеленовато-синим отливом в отражённом свете, со специфическим нерезким запахом и острым вкусом. Растворяется в щелочах и в спирте. В воде растворяется плохо (легче воды). Применение:

- как недорогая смазка, например деревянных деталей;
- для пропитки дерева, например, шпал;
- в медицине — как компонент мазей (например, «мази Вишневского»);
- в косметике - как компонент мыла «Дегтярное мыло»;
- в химии на — как сырьё для последующей перегонки.

Классификация нефтяных масел

Нефтяные масла представляют собой смеси высокомолекулярных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с небольшой примесью смолистоасфальтеновых веществ.

В соответствии с областями применения масла подразделяются на смазочные и специального назначения. *Смазочные масла*, применяемые

практически во всех областях техники, в зависимости от назначения выполняют следующие функции:

- уменьшают коэффициент трения между трущимися поверхностями;
- снижают интенсивность изнашивания;
- защищают металлы от коррозии;
- охлаждают трущиеся детали;
- уплотняют зазоры между трущимися деталями;
- удаляют продукты изнашивания.

Специальные масла служат рабочими жидкостями в гидравлических передачах, электроизоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, кабелях, масляных выключателях, используются при приготовлении пластичных смазок, присадок и т. п.

Обычно *товарные масла* получают путем добавления к *базовым маслам* композиции присадок. **Присадки** - это вещества, усиливающие положительные свойства базовых масел или придающие им необходимые новые свойства. Различают базовые масла трех типов:

- *минеральные*, получаемые в процессах переработки нефти (наилучшим сырьем являются парафино-нафтеновые нефти);
- *синтетические*, получаемые путем синтеза органических веществ;
- *частично синтетические*, состоящие из смесей минеральных и синтетических.

По способу выделения минеральные базовые масла подразделяют на:

- *дистиллятные*, получаемые из масляных фракций выделенных при вакуумной перегонке мазута. Традиционная схема производства предусматривает выделение трех фракций с пределами температур выкипания 350-400, 400-450 и 450-500°C. Иногда для получения качественных масел выделяют четыре-пять масляных фракций с температурами выкипания 20-60°C и наложением температур не более 20°C, при этом обеспечивается четкое разделение между концевой фракцией (540-560°C) и гудроном;
- *остаточные*, получаемые из деасфальтизата, выделенного при деасфальтизации гудрона жидким пропаном; на ряде заводов остаточное масла могут быть получены также при переработке фракции 500-560°C, выделенной при глубоковакуумной перегонке мазута;
- *компаундированные* (смешанные), получаемые при смешении в определенных пропорциях дистиллятных и остаточных базовых данных.

Очистка масел

Масляные дистилляты и деасфальтизат содержат нежелательные компоненты, подлежащие удалению:

- полициклические ароматические углеводороды;
- асфальтосмолистые вещества;
- нефтяные кислоты;
- органические соединения, содержащие азот, серу, кислород и некоторые металлы.

По способу очистки различают масла:

- селективной очистки;
- адсорбционной очистки;
- кислотно-щелочной очистки;

- кислотно-контактной очистки;
- гидроочистки (или гидрокрекинга).

Традиционная схема включает селективную очистку масляных дистиллятов и деасфальтизата с последующей низкотемпературной депарафинизацией рафинатов и гидроочисткой (гидрофинишинг) или контактной очисткой глинами депарафинированных масел с получением компонентов базовых масел.

При очистке селективным растворителем (фенол, фурфурол или N-метилпирролидон) удаляются полициклические ароматические соединения, смолы, асфальтены и гетеросоединения, ухудшающие вязкостно-температурные и антиокислительные свойства масел. При депарафинизации дистиллятных рафинатов смешанным растворителем (метил-этилкетон-толуол) удаляются нормальные высокоплавкие парафины (гач), а при переработке остаточных рафинатов - церезины (петролатум), ухудшающие низкотемпературные свойства. При гидроочистке (или контактной очистке) удаляются полярные гетеросоединения, ухудшающие цвет и запах. Иногда в схеме производства предусматривается гидроочистка масляных фракций или рафинатов. По технологии фирм «Эксон-Мобил» и «Шеврон» высококачественные масла получают путем гидрокрекинга масляной фракции с последующей гидроизомеризацией или каталитической депарафинизацией. На ряде заводов масла получают гидроизомеризацией гача - продукта депарафинизации масел.

Показатели качества масел

Основными показателями качества смазочных масел являются:

- уровень вязкости и вязкостно-температурные свойства;
- температура застывания;
- устойчивость к окислению кислородом воздуха (химическая стабильность);
- стабильность при рабочих температурах (термостабильность);
- смазывающие свойства;
- защитные и антикоррозионные свойства.

Наилучшими вязкостно-температурными свойствами обладают изопарафиновые и нафтеновые углеводороды, химически стабильны малоциклические нафтены, нафтенно-ароматические компоненты и высокомолекулярные сернистые соединения. Смазывающая способность максимальна у ароматических соединений и смол. Однако они обладают низкими вязкостно-температурными и антиокислительными характеристиками и подлежат удалению.

Синтетические масла

Синтетические базовые масла разделяют на углеводородные (полиальфаолефины и алкилбензолы) и неуглеводородные (эфиры двухосновных кислот и сложные эфиры многоатомных спиртов). Синтетические и базовые компоненты нередко комбинируют, чтобы нивелировать недостатки одного из компонентов. Недостатки синтетических масел - худшая совместимость с эластомерами и коррозионная активность по

отношению к сплавам цветных металлов. Синтетические масла по сравнению с минеральными имеют ряд преимуществ:

- меньшее изменение вязкости с температурой (индекс вязкости - до 150);
- низкую температуру застывания - до минус 60-70°C;
- низкую испаряемость;
- меньший расход масла;
- лучшую стойкость к окислению;
- лучшую термическую стабильность;
- меньшую склонность к образованию отложений;
- надежное смазывание при высоких нагрузках и температурах;
- увеличенные сроки замены масла;
- меньшие потери на трение и экономию топлива.

Частично синтетические масла получают смешением глубоочищенных минеральных базовых масел с синтетическими. По сравнению с синтетическими они имеют более низкую стоимость, в них устранен ряд недостатков синтетических масел и сохранены преимущества последних.

Контрольные вопросы

1. Что такое вторичная переработка нефтепродуктов?
2. Объясните гидроочистку?
3. Что составляет сухую часть газов?
4. Процесс реформирования
5. Объясните получение этанола?
6. Полимеризация этилена.
7. Как получить полимерный продукт из природного газа?
8. Каков метод грануляции полиэтилена?
9. Экзотермические процессы.
10. Добыча метана

13 - Лекция

Тема: Синтез мономеров на основе нефти и природного газа. Кинетика и механизм получения алкенов и алкадиенов термическими и термокаталитическими методами. Кинетика и механизм синтеза таких мономеров, как стирол, винилгалогениды, виниловые эфиры, акриловая кислота, винилацетат, на основе продуктов переработки нефти и природного газа.

План:

1. Нефтепродукты в производстве полимеров
2. Синтез мономеров на основе нефтепродуктов
3. Мономеры для получения нефтехимии

Быстрое становление мирового производства мономеров, как отдельной подотрасли промышленности органического и нефтехимического синтеза, пришлось на 40 – 70-е годы прошлого столетия, что было связано с потребностями бурно развивающейся промышленности пластмасс,

синтетических волокон, пленок, каучуков. Потребность в новых полимерных материалах продолжает увеличиваться и в настоящее время, стимулируя развитие не только производства мономеров, но и всей отрасли добычи и переработки нефти – главного и основного сырьевого источника полимеров. В последние годы география производства крупнотоннажной нефтехимии – основного производителя синтетических пластических материалов и каучуков из развитых стран Северной Америки и Западной Европы смещается ближе к сырью – в регионы Ближнего Востока и Азиатско-Тихоокеанского региона. При этом потребительский спрос в развивающихся странах растет опережающими темпами. Химическая промышленность занимает одно из важнейших мест в мировой индустрии. Традиционным крупным центром химической промышленности является Западная Европа. Если в начале и середине XIX столетия лидерство было за Великобританией, то к концу XIX века Германия заняла прочную позицию в данном секторе экономики и к началу XX столетия завоевывает мировой рынок химической индустрии. В настоящее время крупнейшей компанией мира признана BASF AG (Людвигсхафен, Германия), вместе с Bayer AG (Лeverкузен, Германия) позволяют признать Германию в качестве лидера по производству химической продукции. В Соединенных Штатах Америки химическая промышленность начала развиваться значительно позднее. Однако после основания в 1897 г. компании Dow Chemical (Мидланд, США) химическая промышленность Америки получила мощный импульс к своему развитию, опираясь на богатейшие запасы полезных ископаемых, разветвленную транспортную сеть страны и мощный внутренний рынок. Самых феноменальных результатов достиг Китай. За 1998–2009 гг. химическое производство в этой стране выросло почти в 6 раз. Китай прочно занял второе место в мире после США, угрожая обогнать лидера в ближайшие годы. По оценкам экспертов, к 2015 г. Китай превратится в ведущего производителя химикатов в мире, его доля составит 12–14 %. США будут все больше концентрироваться на инновациях, совершенствовании технологических процессов и услугах. Производство будет смещаться в сторону фармацевтики при одновременном снижении темпов роста базовых химикатов и средств защиты растений. В 2008 г. Министерство промышленности разработало стратегию развития российской химической промышленности до 2015 г. В ней в целом дана правильная и объективная оценка сложившейся в российской химии ситуации. При этом ставится амбициозная задача в 3–5 раз увеличить объемы производства химического комплекса и приблизиться к уровню развитых стран по душевому производству основных химических продуктов. Производство на душу населения пластических масс и синтетических смол прогнозируется на 2015 г. в объеме не менее 68,0 кг/чел (против 25,9 кг/чел в 2005 г.), химических волокон и нитей – не менее 5,0 (против 1,1) кг/чел, синтетических каучуков и латексов – не менее 14,5 (против 8,0) кг/чел. Выполнение таких планов потребует увеличения капиталовложений примерно в 15 раз против уровня 2005 г. (в сумме около 130 млрд долл.). Рост потребности в продукции отраслей химического комплекса обуславливает необходимость эффективного развития сырьевой базы, расширения ассортимента и повышения качества сырья. Надо отметить, что удельная доля сырья в себестоимости готовой продукции колеблется от 45 до 90 %. А в

промышленности органического синтеза на один и тот же продукт сразу уходит несколько видов сырья. Поэтому проблема ресурсов и рационального использования сырья при его переработке и добыче весьма актуальна.

1. Нефтепродукты в производстве полимеров

В настоящее время основным сырьем для производства мономеров являются продукты переработки нефти, природного и попутных газов. Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом. С позиций химии нефть — сложная многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах "среднестатистической" нефти. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. Помимо этого, некоторые мономеры получают на основе продуктов углехимических производств. Для промышленного синтеза мономеров применяют не только нефтяное сырье, но и продукты его нефтехимической переработки. К полупродуктам относятся, например, дихлорэтан, получаемый хлорированием этилена, продукты алкилирования бензола, этиленоксид, альдегиды, цианистый водород, образующийся окислительным аммонолизом метана, оксид углерода, выделяемая из синтез-газа и многое другое. Поскольку наибольшая доля сырья в промышленном синтезе мономеров приходится на нефтепродукты, мы остановимся подробнее на главных процессах нефтепереработки, позволяющих получать исходные полупродукты для дальнейшего их превращения в мономеры.

1. Основные этапы переработки нефти Переработка нефти включает следующие основные операции: подготовку к переработке, первичные процессы переработки, вторичные процессы переработки, очистку нефтепродуктов. Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее попутных газов, воды, минеральных включений и нейтрализацию химически активных примесей. При этом не изменяется ни состав самой нефти, ни химическая структура ее компонентов. Попутные газы, являющиеся сырьем для мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза, извлекаются на этой стадии подготовки нефти в газоделителях за счет уменьшения их растворимости при снижении давления. Извлеченные газы разделяются затем на газобензиновых заводах с получением газового бензина, этана, пропана, и бутана. Окончательное отделение газов проводится в стабилизационных установках путем их отгонки на специальных ректификационных колоннах с одновременным извлечением легких бензиновых фракций. После отделения газов нефть отстаивают для ее отделения от песка, глины, воды и растворенных в воде солей. Окончательное обезвоживание нефти производится за счет процесса разрушения стойких эмульсий нефти с водой

Подготовка нефти к переработке сводится к выделению из нее попутных газов, воды, минеральных включений и нейтрализацию химически активных примесей. При этом не изменяется ни состав самой нефти, ни химическая структура ее компонентов. Попутные газы, являющиеся сырьем для мономеров и других продуктов нефтехимического синтеза, извлекаются на этой стадии подготовки нефти в газотделителях за счет уменьшения их растворимости при снижении давления. Извлеченные газы разделяются затем на газобензиновых заводах с получением газового бензина, этана, пропана, и бутана. Окончательное отделение газов проводится в стабилизационных установках путем их отгонки на специальных ректификационных колоннах с одновременным извлечением легких бензиновых фракций. После отделения газов нефть отстаивают для ее отделения от песка, глины, воды и растворенных в воде солей. Окончательное обезвоживание нефти производится за счет процесса разрушения стойких эмульсий нефти с водой

2. Синтез мономеров на основе нефтепродуктов Мономеры - это химические соединения, используемые в качестве исходных веществ для получения полимеров в ходе реакций полимеризации или поликонденсации. Промышленное производство мономеров происходит на базе продуктов переработки нефти, природного газа и углехимического сырья. Основным источником мономеров является нефтехимический синтез, задача которого состоит в получении различных химических продуктов из нефти и газов (природных и попутных): синтетических моющих средств, растворителей, присадок, топлив, смазочных масел, аммиака, водорода и многих других. В промышленности нефтехимического синтеза используют в больших масштабах предельные, непредельные, ароматические и, в меньшей степени, нафтеновые углеводороды. Основные понятия и классификация мономеров

Термин «мономеры» происходит от двух греческих слов: «моно» - один и «мерос» - часть. Мономеры – это низкомолекулярные органические вещества, способные к превращению в полимеры в процессе различных химических взаимодействий. В свою очередь, полимеры - высокомолекулярные вещества, макромолекулярная цепочка которых состоит из множества повторяющихся частей, являющихся его элементарными звеньями. Для синтеза полимеров используют реакции двух типов: полимеризации и поликонденсации. Среди полимеризационных процессов наиболее распространенными являются реакции, протекающие за счет раскрытия двойных связей в алкенах (олефинах) или диеновых углеводородах, а также некоторых других кратных связей: $C \equiv C$ в ацетилене, $C \equiv N$ в нитрилах, $C=O$ в альдегидах. Кроме того, к полимеризации относят реакции раскрытия циклов, таких как в окисях олефинов, лактамах, лактонах и др. Полимеризация протекает как радикальный или ионный процесс путем последовательного присоединения молекул мономера к активному концевому фрагменту (радикальному или ионному) растущей полимерной цепи. Поликонденсационные процессы протекают за счет реакций химического взаимодействия функциональных групп мономеров. При поликонденсации, рост полимерной цепи осуществляется различными путями присоединения:

1. мономера к мономеру;
2. мономера к образовавшемуся олигомеру;
3. олигомерных молекул друг к другу.

Часто реакция поликонденсации с образованием полимера сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов – H_2O , NH_3 , HCl , CH_3OH и других. Реагирующими функциональными группами мономера могут быть карбоксильные $R-COOH$, ангидридные $R-C(O)-O-C(O)-R$, хлорангидридные $RC(O)Cl$, изоцианатные $R-N=C=O$. Число функциональных групп в молекуле каждого мономера должно быть не менее двух, для обеспечения роста полимерной цепи. Функциональные группы могут содержаться в молекуле одного мономера или в молекулах двух различных по природе мономеров.

3. Мономерами для получения нефтехимии

Переработка горючих ископаемых, о которых шла речь в предыдущих статьях, дает нефтехимии 4 вида основного сырья: нефту, этан, ШФЛУ, СУГ. Следующий этап химических превращений является ключевым для получения исходного сырья для получения пластиков. Этим самым исходным сырьем являются мономеры. Мономерами для получения основных крупнотоннажных пластиков являются низшие олефины (этилен и пропилен) и ароматические углеводороды (бензол, толуол, орто- и параксилол). Эти вещества фактически не встречаются в природе, поэтому их искусственное получение является важной задачей нефтехимии.

Получить заветное для производства пластиков сырье можно в ходе проведения следующих процессов:

8. Пиролиз
9. Дегидрирование алканов и ароматических УВ
10. Каталитический крекинг
11. Каталитический риформинг
12. Алкилирование ароматических УВ
13. Окисление ароматических УВ
14. Конденсация ароматических УВ

Основным процессом, в ходе которого образуются низшие олефины, является пиролиз – термическое разложение углеводородов (алканов). Целевыми продуктами пиролиза являются важнейшие олефины – этилен и пропилен. Если пропилен можно получить дегидрированием пропана и на установке каталитического крекинга на НПЗ, то этилен получается только в процессе пиролиза.

Получение мономеров в процессе пиролиза

Основной реакцией, протекающей в ходе этого термического процесса, является расщепление длинных УВ цепочек на более короткие с образованием двойных связей и отщеплением водорода. Наличие двойных связей в молекулярной цепи выводит эти соединения в отдельный класс, называемый алкадиенами или диеновыми углеводородами (они же алкены или олефины). Олефины, с количеством атомов углерода от 2 до 4 называются низшими олефинами.

Сам процесс проходит в печах пиролиза, которые представляют собой трубчатые реакторы (пирозмеевики), состоящие из двух отсеков – радиантного и конвекционного. Входящее сырье поступает в конвекционный отсек, выполняющий роль предварительного нагрева сырья, где происходит смешение с паром при температуре порядка 600-650°C, далее направляется в трубчатые

змеевики (их еще называют пирозмеевик), находящиеся в радиантной секции печи где и происходит процесс распада углеводородных звеньев. Одним из трех важных параметров проведения процесса пиролиза является время контакта – это время, за которое исходное сырье проходит через пирозмеевик. На сегодняшний день время контакта находится в диапазоне 0,2-0,5 сек. Объясняется оптимумом соотношения селективность процесса/конверсия целевых продуктов. Для повышения селективности процесса время контакта необходимо уменьшать, а для повышения конверсии целевых продуктов время контакта необходимо увеличивать. Температура процесса пиролиза достигает 870-900 °С, в отдельных случаях может достигать и 1200°С, однако стоит помнить, что с увеличением времени пребывания сырья в зоне высоких температур увеличивается вклад побочных реакций, что влияет на селективность и конверсию процесса.

Прочие методы получения мономеров

Кроме пиролиза и прочих описанных процессов получения олефинов и ароматических УВ существуют и альтернативные методы получения исходного сырья для пластмасс, к которым относятся:

5. Олефины из метанола МТО (methanol to olefins)
6. Олефины из угля СТО (coal to olefins)
7. Метод Фишера-Тропша
8. Метатезис олефинов

Методы МТО/СТО получили широкое распространение для производства низших олефинов в Китае. Связано это в первую очередь с ограниченной доступностью традиционной сырьевой базы (нефть, газ) в регионе. Синтез по методу Фишера-Тропша известен более 50 лет, однако коммерциализация данного процесса началась только в 2000х в виду первоначально высокой стоимости.

Обо всех этих процессах более детально читайте в рубриках получения индивидуальных пластиков.

Контрольные вопросы

1. Объясните историю добычи нефти в Узбекистане?
2. Когда был запущен завод «Мубарек»?
3. Какие крупнейшие нефтеперерабатывающие заводы в стране?
4. Виды продукции в производстве ФНКИЗ и БНКИЗ
5. Шуртанский завод ГСКС.
6. Типы продуктов на основе метана?
7. Производство полиэтилена.
8. Запущен первый нефтеперерабатывающий завод?
9. Самое глубокое нефтяное месторождение в стране.
10. Расскажите о Устюртском газохимическом комплексе?

**Тема: Химические реакции, происходящие при переработке нефти.
Механизм разложения алканов. Крекинг олефинов, нафтенов и ароматических углеводородов. Ионные реакции разложения. Продукты каталитического крекинга. Кинетика и механизм производства метанола из природного газа. Технологические и экологические проблемы нефтехимического синтеза.**

План:

1. Комплексная схема переработки нефти
2. Термические процессы
3. Каталитические процессы

Комплексная схема переработки нефти

Цель переработки нефти (**нефтепереработки**) — производство нефтепродуктов, прежде всего различных видов топлива (автомобильного, авиационного, котельного и т. д.) и сырья для последующей химической переработки.

Промышленные процессы переработки нефти можно условно подразделить на три основные стадии:

- подготовка нефти - обессоливание, дегазация и обезвоживание;
- первичная переработка - прямая (атмосферная) перегонка;
- вторичная переработка - термические процессы (термический крекинг, коксование, пиролиз) и каталитические процессы (каталитический крекинг, риформинг, в том числе платформинг, гидрокрекинг)



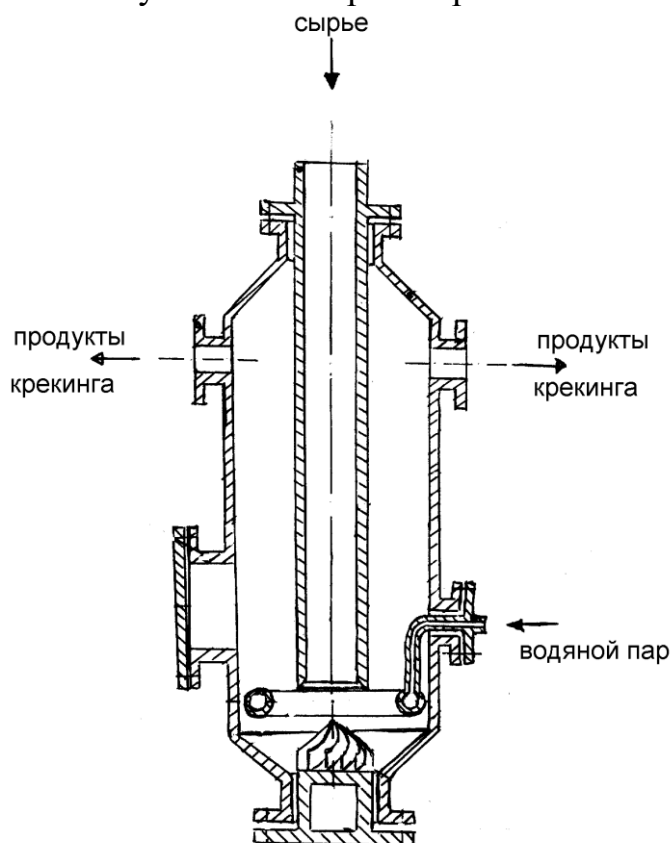
Процессы подготовки обеспечивают нефти, поступающей на переработку, параметры, необходимые для получения более качественных конечных продуктов, а именно низкую влажность и концентрации солей, отсутствие растворенных газов (метана, сероводорода и т.д.).

Первичная переработка, то есть прямая перегонка (ректификация) рассматривается в теме "Природные источники углеводородов". Рассмотрим подробнее методы **вторичной промышленной переработки** нефти.

Термические процессы: термический крекинг, коксование

Термический крекинг - высокотемпературная переработка нефти и ее тяжелых фракций с целью получения продуктов с более короткой углеводородной цепью и меньшей молекулярной массой.

Расщепление молекул углеводородов протекает при высокой температуре (470–550°C) и повышенном (3-7 МПа) или пониженном (0,03-0,60 МПа) давлении. Процесс протекает медленно, при этом образуются преимущественно углеводороды с неразветвленной цепью. Промышленный термический крекинг проводится в специальных установках - реакторах:

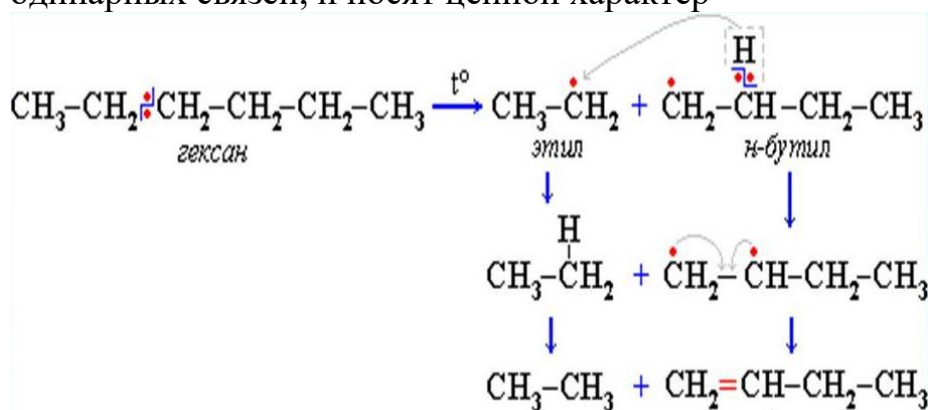


Таким образом, продуктами термического крекинга являются:

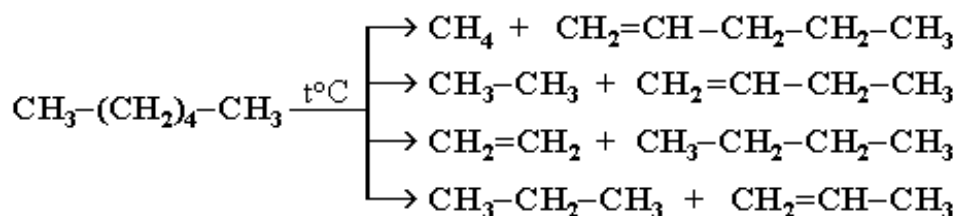
- легкие моторные и котельные топлива,
- непредельные углеводороды,
- высокоароматизированное сырье,
- нефтяной кокс.

Однако, продукты термического крекинга содержат значительно больше олефинов и меньше ароматических углеводородов и соединений с разветвленными цепями. Поскольку в бензине, полученном в результате термического крекинга, наряду с предельными углеводородами, содержится много непредельных углеводородов, то такой бензин обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки. Но, в то же время, повышенное содержание непредельных углеводородов делает бензин менее устойчивым при хранении, поскольку непредельные углеводороды легко окисляются и полимеризуются. При сгорании такого бензина могут засориться различные части двигателя.

Химические реакции при термическом крекинге протекают по свободно-радикальному механизму, сопровождающемуся гомолитическим разрывом одинарных связей, и носят цепной характер



Это приводит к образованию двойной связи в одном из продуктов реакции:



Коксование — разновидность глубокого термического крекинга, предусматривающая разложение при высокой температуре без доступа воздуха твердых и жидких горючих ископаемых с образованием летучих веществ и твердого остатка - кокса.

Коксование нефтяного сырья предусматривает его глубокий термический крекинг, при 450–5400С Сырьем для коксования служат тяжелые остатки прямой перегонки нефти, крекинга и пиролиза.

При коксовании происходят процессы деструкции (разрушения) и циклизации, конденсации и поликонденсации углеводородов, а также глубокого уплотнения высокомолекулярных соединений. При этом образуются газообразные, жидкие и твердые продукты:

- углеводородные газы;
- жидкие дистиллятные (бензиновые) фракции;
- керосино-газойлевые фракции;
- углеродистый остаток - коксовый "пирог"

Каталитические процессы: крекинг, риформинг (платформинг)

Каталитический крекинг — термохимическая переработка нефтяных фракций в присутствии катализатора с целью получения компонента высокооктанового бензина, легкого газойля и непредельных газов.

Каталитический крекинг обеспечивает глубокую переработку нефти. В качестве катализаторов процесса используются алюмосиликаты - группа природных и синтетических силикатов, комплексные анионы которых содержат кремний и алюминий: $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. К достоинствам технологии процесса относятся:

- технологическая гибкость, то есть возможность перерабатывать различные нефтяные фракции с получением высокооктанового бензина и предельных и непредельных газов, богатого ;
- возможность совмещения с другими процессами, например, с алкилированием, гидрокрекингом и др.

Каталитический крекинг, благодаря своей универсальности, занимает значительную долю в общем объеме переработки нефти.

Продуктами каталитического крекинга являются:

- газы - пропилен, изобутан, бутены;
- бензин, содержащий менее 1% бензола и 20-25% ароматических углеводородов, что соответствует международным стандартам Евро-4 и Евро-5;
- легкий газойль - фракция 200–2700С, содержащая большое количество ароматических углеводородов, может использоваться для приготовления дизельного топлива;
- тяжелый газойль - фракция, кипящая выше 2700С, содержит большое количество полициклических ароматических углеводородов и является прекрасным сырьем процесса коксования с получением высококачественного игольчатого кокса.

Схема установки каталитического крекинга приведена на рисунке и предусматривает многократное использование катализатора.



Характерной особенностью химизма каталитического крекинга являются:

- его избирательная активность к различным типам углеводородов,
- высокая скорость протекания реакций (значительно большая, чем при термическом крекинге),
- активное протекание процессов изомеризации.

Механизм протекания каталитического крекинга не полностью выяснен, но представляет собой комплекс сложных химических реакций, протекающих с образованием карбоний-катиона, чему способствует присутствие алюмосиликатного катализатора.

Схемы термического крекинга.

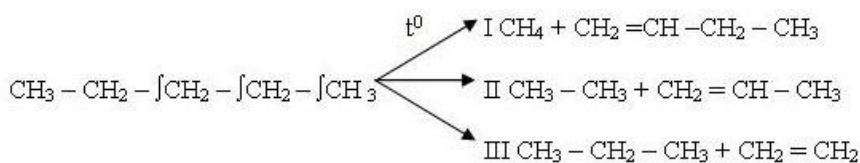
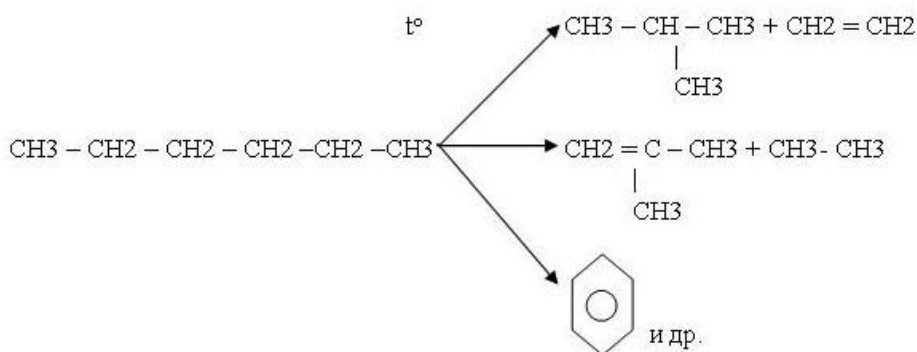


Схема каталитического крекинга.



Риформинг и платформинг

Каталитический риформинг (от англ. to reform — переделывать, улучшать) — процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов.

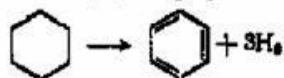
Риформинг представляет собой процесс каталитической изомеризации лёгких алканов, приводящий к образованию преимущественно ароматических соединений (бензола, толуола, ксилолов). Каталитическому риформингу также подвергают тяжёлые бензины (с пределами выкипания 80—180 °С), получаемые в процессе прямой перегонки с последующим гидроочищением.

Риформинг проводят в специальном реакторе при t 350–5200С, в присутствии водорода и на различных катализаторах: платиновых или полиметаллических, содержащих платину, рений, иридий, германий и др. Установки каталитического риформинга являются в настоящее время обязательным звеном почти каждого нефтеперерабатывающего завода.

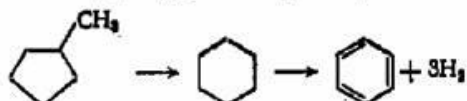
Каталитический риформинг - сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства. Основой процесса служат три типа реакций: дегидрирование и дегидроциклизация; изомеризация и гидрокрекинг. Наиболее важны реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов.

1. Реакции дегидрирования и дегидроциклизации.

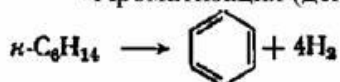
- Дегидрирование шестичленных циклоалканов.



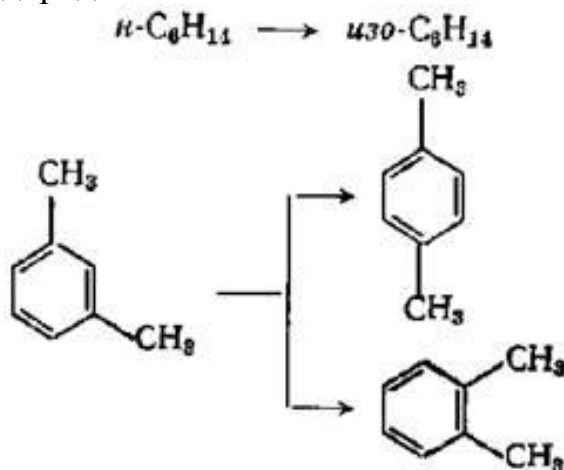
- Дегидроизомеризация пятичленных циклоалканов.



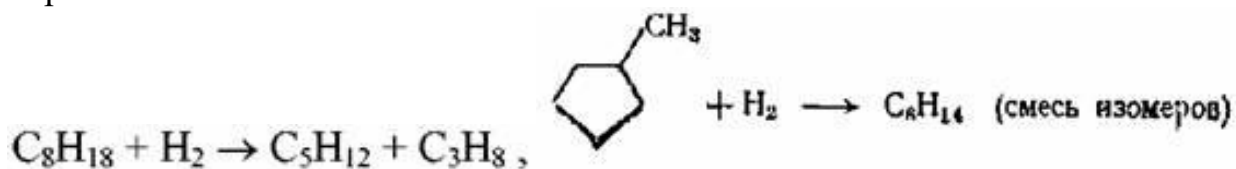
- Ароматизация (дегидроциклизация) алканов.



2. Реакции изомеризации пятичленных и шестичленных циклоалканов и ароматических углеводородов:



3. **Реакции гидрирования** (гидрокрекинга и гидрогенолиза), сопровождаются образованием газов:



В условиях риформинга протекают реакции, оказывающие негативное воздействие на эффективность работы катализатора. К ним относятся реакции распада сернистых, азотистых, хлорсодержащих соединений, а также реакции, приводящие к осаждению кокса на катализаторе.

Платформинг - разновидность процесса каталитического риформинга, в котором катализатором служит платина, нанесенная на окись алюминия. В результате платформинга получают высокооктановый бензин и ароматические органические соединения.

1.2. ТЕМЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

Лабораторная работа 1.

Знакомство с технологией первичной переработки нефти и установку устройства для его осуществления.

Нефть является горючим ископаемым наряду с каменным и бурым углем, сланцами. В отличие от других горючих ископаемых нефть – жидкость и содержит очень мало минеральных негорючих примесей, что обуславливает ее высокую теплотворную способность 42000 кДж/кг (10000 ккал/кг). Нефть является ценным сырьем для получения нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива, смазочных масел и т.д.) и продуктов нефтехимического синтеза.

Нефть – сложная смесь органических соединений, состоящих в основном из углерода, водорода, серы, азота и кислорода. Содержание углерода в нефти обычно колеблется в пределах 82-87%, а водорода 12-13%. На долю серы, кислорода и азота приходится обычно 1-5%. Чаще всего встречается в нефтях сера. Ее содержание в отдельных нефтях может достигать 5-6%. Содержание азота и кислорода обычно не превышает нескольких десятых процента, но может достигать и 1,5-2%. Таким образом, нефть содержит главным образом углерод и водород. Следовательно, основными соединениями, входящими в состав нефти, являются углеводороды. Наиболее широко в нефти представлены углеводороды трёх классов: алканы (парафины), циклоалканы (нафтены) и арены. Присутствуют также углеводороды смешанного строения.

Из неуглеводородных компонентов в нефтях присутствуют кислородные, сернистые, азотистые соединения, также смолы и асфальтены, содержащие и кислород, и серу, и азот, но с не вполне ясной химической структурой. Нефть содержит также и минеральные вещества (H_2O , H_2S , минеральные соли, металлы и др.).

Для оценки химического состава нефти и выбора методов её дальнейшей переработки большое значение имеет распределение содержащихся в ней углеводородов по температурам кипения. Исследование нефти начинают с фракционной перегонки, а затем определяют содержание отдельных групп или индивидуальных углеводородов в каждой фракции.

Фракционная перегонка нефтей осуществляется в два этапа:

- 1) атмосферная перегонка с выделением дистиллятов до 350°C и образованием кубового остатка – мазута;
- 2) вакуумная перегонка мазута с выделением масляных дистиллятов: соляровый,

трансформаторный, веретенный, машинный и др., и образованием кубового остатка – гудрона.

В зависимости от месторождения нефти имеют отличие по фракционному составу, выражающееся в различном выходе легких фракций (светлых нефтепродуктов), масляных фракций и остаточного продукта – гудрона.

Перегонка нефти – процесс разделения ее на фракции по температурам кипения – лежит в основе переработки нефти в моторное топливо, смазочные масла и другие ценные химические продукты. Основные фракции и продукты, которые получают при перегонке нефти:

1. Бензиновая фракция (от начала кипения до 180°C) – смесь легких парафиновых, ароматических и нафтеновых углеводородов состава C5-C9.
2. Керосиновая фракция ($180-270^{\circ}\text{C}$) – содержит углеводороды C10-C15, используется в качестве компонента моторного топлива для реактивных и дизельных двигателей, для бытовых нужд (осветительный керосин).
3. Газойлевая фракция ($270-350^{\circ}\text{C}$) содержит углеводороды C16-C20, может быть использована в качестве компонента дизельного топлива, а также в качестве сырья процесса крекинга.
4. Мазут – нефтяной остаток, кипящий выше 350°C . Разгонка мазута на фракции осуществляется в вакууме для предотвращения его термического разложения.

Поскольку нефть и её фракции состоят из большого числа разнообразных по химической природе веществ, различающихся количественно и качественно, свойства нефтепродуктов представляют собой усреднённые характеристики, и показатели их непостоянны как для различных нефтей и фракций, так и для одинаковых фракций из разных нефтей. Из физических параметров нефтей наибольшее значение имеют относительная плотность, вязкость, молекулярная масса, температура кипения, температура застывания, теплота сгорания, оптические свойства, позволяющие судить в первом приближении о её составе.

Плотность нефти – характеризует состав и качество нефти и легкость отстаивания её от воды. Плотность – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому им объёму. Для нефти и нефтепродуктов обычно пользуются относительной плотностью, определяемой как отношение плотности нефти при 20°C к плотности воды при 4°C (d_4^{20}). Относительная плотность нефтей в основном изменяется в пределах 0,750-1,0 г/см³. Но встречаются нефти с плотностью ниже 0,750 и тяжелые асфальтообразные, плотность которых превышает 1,0. Различие в плотности нефтей связано с различием в количественном соотношении углеводородов отдельных классов: так нефти с преобладанием алканов легче нефтей,

богатых ароматическими углеводородами. Нефти, содержащие значительный процент смолистых соединений, характеризуется плотностью близкой к 1,0. Экспериментально плотность определяют ареометрами, гидростатическими весами.

Вязкость является важнейшей физической константой, характеризующей эксплуатационные свойства нефти и нефтепродуктов. По значению вязкости судят о возможности их распыления и прокачиваемости. Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость.

Молекулярная масса нефтей и получаемых из них нефтепродуктов – один из важнейших показателей, широко используемый при расчете теплоты парообразования. Объемов паров, парциального давления, а также при определении химического состава узких нефтяных фракций. Молекулярная масса нефтяных фракций тем больше, чем выше их температура кипения. Средняя молекулярная масса большинства нефтей равна 250-300.

Большое значение для нефти имеет *температура застывания*, зависящая от её состава. Встречаются нефти с плюсовой температурой застывания, для которых характерно значительное содержание твёрдых парафинов. Беспарафинистые нефти, как правило, имеют отрицательные температуры застывания.

Поскольку нефти используют для производства различных видов топлив, их характеризуют *теплотой сгорания*, которая составляет 10400-11000 ккал/кг (43250-45500 Дж/кг). Теплоту сгорания определяют сжиганием топлива в специальных аппаратах – калориметрических бомбах.

Одной из важных оптических характеристик нефти и нефтепродуктов является *показатель преломления* (коэффициент рефракции). По показателю преломления приблизительно можно судить о групповом углеводородном составе нефтепродуктов, а в сочетании с плотностью и молекулярной массой рассчитать структурно-групповой состав нефтяных фракций.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Собирают прибор для перегонки, представленный на рис.1.

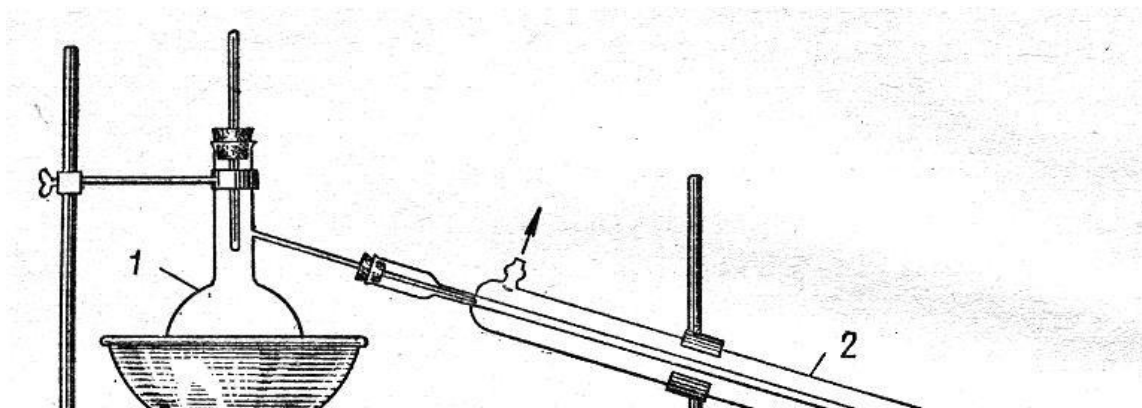


Рис.1. Установка для перегонки нефти:

1- перегонная колба (колба Вюрца); 2- холодильник; 3- алонж; 4- приемник.

В колбу Вюрца объемом 100 мл наливают 50 мл сырой нефти. Колбу закрывают пробкой с термометром и через отводную трубку соединяют с холодильником, к концу которого присоединяют алонж.

В качестве приемника для нефтепродуктов, используют три небольшие конические колбы, которые предварительно взвешивают. Колбу Вюрца осторожно нагревают на песчаной бане или на асбестовой сетке. Отмечают начало кипения (н.к.) первой фракции и отбирают продукт, выкипающий до 180°C. При достижении температуры отгоняющихся паров 135°C, прекращают подачу воды в холодильник. При температуре отгоняющихся паров равной 180°C колбу-приемник 1 (бензиновая фракция) меняют колбу-приемник 2 (для керосиновой фракции). Во второй приемник отбирают керосиновую фракцию с интервалом температуры кипения 180-270°C. Газойлевую фракцию (270-350°C) отбирают

в третий приемник. Приемники с отобранными дистиллятами взвешивают и по разности определяют массу каждой фракции.

Затем при помощи мензурок определяют объем каждой фракции и вычисляют их плотность (вычисленная плотность). Убеждаются, что плотность фракций растет с увеличением температуры их кипения.

После этого аналогичные фракции от всех опытов сливают в одну мензурку, и плотность всех фракций определяется с помощью ареометров (экспериментальная плотность).

Полученные данные сравниваются с вычисленными. Результаты перегонки заносятся в таблицу, и составляется материальный баланс перегонки.

АНАЛИЗ И ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ

✓ Дайте краткое описание взятой нефти (цвет, агрегатное состояние, плотность и др.):

✓ Для проведения фракционной перегонки использовали нефть _____

Месторождения.

(дать краткую характеристику нефтяного месторождения: запасы, территориальное положение, тип месторождения, компания разработчик)

✓ Заполните таблицу определения веса фракций

№ приемника	Вес пустого приемника, г m_0	Вес приемника с фракцией, г m	Вес фракции, г $m_{фр} = m - m_0$
1. Бензин			
2. Керосин			

3.Газойль			
-----------	--	--	--

Лабораторная работа 2.

Определение различных характеристик нефтей из разных источников (определение количества воды).

1. Цель работы: определение массовой доли воды в составе сырой нефти.

2. Теоретические основы:

К минеральным примесям нефти и нефтепродуктов относятся вода, соли, механические примеси, зола, а также минеральные кислоты и щелочи. Большая часть минеральных примесей содержится в сырой нефти и во время ее переработки может частично переходить в нефтепродукты. Наличие минеральных примесей усложняет переработку нефти и вредно сказывается на эксплуатационных свойствах нефтепродуктов.

Примеси свободных минеральных кислот или щелочей в нефтепродуктах, особенно при повышенной температуре, вызывают коррозию металлических частей машин, двигателей и трубопроводов. Кроме того, при наличии этих примесей уменьшается стойкость нефтепродуктов к окислению. Поэтому нефтяные масла, моторные и котельные топлива даже с ничтожными следами минеральных кислот или щелочей непригодны к использованию.

Метод азеотропной перегонки заключается в отгонке воды и растворителя от нефтепродукта с последующим их разделением в градуированном приемнике на два слоя. В качестве растворителя используется изопропиловый спирт.

Прибор для определения содержания воды состоит из колбы 2 (см.рис.1), приемника-ловушки 3и холодильника 4. Приемник представляет собой градуированную пробирку объемом 10 мл с конической нижней частью.

3. Правила по технике безопасности:

Перегонку сырой нефти необходимо проводить в вытяжном шкафу, так как происходит выделение легких углеводородов из нефти при нагревании. В вытяжном шкафу не следует плотно закрывать дверцы, а держать их на рекомендуемом преподавателем уровне. Не проводить выполнение работы вблизи открытых источников огня. Использовать защитные перчатки для рук. Разрешается наблюдать за процессом только через стекло шкафа. По окончании работы все отработанные нефтепродукты слить в специальные ёмкости.

4. Задание на выполнение лабораторной работы:

Произвести перегонку сырой нефти и определить массовую долю воды в составе нефти. Определить тип нефти и сделать вывод.

5. Перечень используемого оборудования:

- круглодонная колба объемом 200-250мл;
- обратный холодильник;
- ловушка Дина-Старка;
- мерный цилиндр на 100 мл;
- электроплитка.

6. Содержание и форма отчета:

Отчет о выполненной работе должен включать следующие разделы:

1. Название работы.
2. Цель работы.
3. Используемые нефтепродукты.
4. Схема установки и её описание.
5. Описание эксперимента и условия его проведения.
6. Экспериментальные данные и результаты их обработки.
7. Выводы по работе.
8. Перечень используемой литературы.

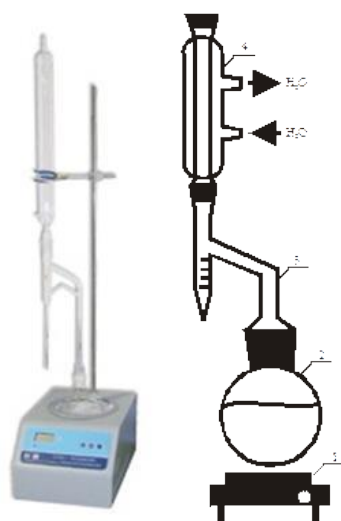


Рис.1. Установка для определения содержания воды в нефти: 1 – электроплита, 2 – колба, 3 – приемник-ловушка, 4 - водяной холодильник.

7. Порядок выполнения работы:

- в сухую и чистую колбу налить 100мл сырой нефти;
- для равномерного кипения в колбу поместить 2-3 кусочка пемзы (кипелки);
- налить в колбу 10мл изопропилового спирта;
- собрать установку, как показано на рис.7, включить воду в холодильник и электроплиту;
- регулировать нагрев так, чтобы в приемник-ловушку из холодильника стекали 2 - 4 капли конденсата в 1с. Нельзя пропускать воду через холодильник с большой скоростью, так как при этом внутри трубки холодильника может конденсироваться влага из воздуха. Через некоторое время пробирка-ловушка наполнится жидкостью, и ее избыток будет стекать обратно в колбу. Если в испытуемом нефтепродукте имеется вода, то она, испаряясь из колбы и конденсируясь в холодильнике, вместе с растворителем также попадает в ловушку, где вследствие разности удельных весов будет быстро отстаиваться в нижнем слое. Когда количество воды в ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет прозрачным, перегонку прекращают;
- после отгонки приемник-ловушку поместить на 15-20мин в холодную воду для разделения на 2 слоя: нижний – вода, верхний - растворитель.
- приставшие к стеклу ловушки капли воды согнать вниз при помощи тонкой стеклянной палочки;
- измерить объем отогнанной воды и рассчитать её массовую долю X (в %) по формуле:

$$X = (V/G)*100\%$$

где V – объем воды в ловушке, мл; G – масса сырой нефти, г.

Результаты работы представить в виде таблицы:

Вопросы

1. В каком количестве допускается присутствие воды в мотор-ных топливах и маслах?
2. . В чем состоит отрицательное влияние содержания воды в топ-ливах на их эксплуатационные свойства?
3. 3. Можно ли определить содержание воды в нефтепродукте без добавления растворителя?
4. Какие соли вызывают наиболее сильную коррозию оборудо-вания в процессе первичной переработки нефти?

Лабораторная работа 3.

Технология производства ацетилена в лаборатории.

Цель работы:

- а) ознакомиться с лабораторным методом получения ацетилена;*
- б) исследовать его химические свойства и написать соответствующие уравнения реакций.*

Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, имеющие в своем составе тройную углерод-углеродную связь. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} . Оба атома углерода при тройной связи находятся в состоянии sp -гибридизации. Гибридные орбитали расположены на одной прямой под углом 180° и участвуют в построении σ -связи. Две негибридизованные p -орбитали каждого из двух атомов углерода параллельны друг другу и, попарно перекрываясь, образуют две π -связи в перпендикулярных плоскостях. Высокая насыщенность межатомного пространства электронной плотностью приводит к стягиванию положительно заряженных ядер и сближению атомов углерода (длина тройной связи равна $0,120$ нм, она короче двойной – $0,134$ нм и одинарной – $0,154$ нм). Поскольку тройная связь имеет линейную геометрию, то π -диастереомерия для алкинов невозможна (в отличие от алкенов).

Первые представители ряда алкинов C_2 - C_4 – бесцветные газы; C_4 - C_{16} – жидкости; C_{17} и более – кристаллические вещества.

Для получения ацетилена в лабораторных целях используется карбидный синтез (гидролиз карбида кальция).



Типичными реакциями алкинов являются реакции электрофильного (Hal_2 , $HHal$) и нуклеофильного (H_2O , ROH , $RCOON$, HCN) присоединения.

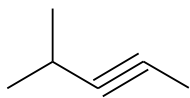
В отличие от алкенов алкины с концевой тройной связью проявляют слабые CN -кислотные свойства, обусловленные большей электроотрицательностью атома углерода в sp -гибридизованном состоянии.

Порядок выполнения работы: В пробирку помещают кусочек карбида кальция, приливают около 1 мл воды и сразу же закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец. Поджигают выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки. Наблюдают характер пламени. Затем меняют газоотводную трубку: закрывают пробирку, из которой выделяется ацетилен, изогнутой газоотводной трубкой с широким отверстием и снова поджигают ацетилен. Вносят в пламя крышку от тигля. На крышке образуется черное пятно сажи. Напишите уравнения реакций получения ацетилена из карбида кальция и горения ацетилена (полное и неполное сгорание).

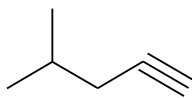
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В каждой из трех пробирок находятся следующие углеводороды:

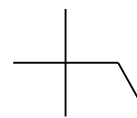
а)



б)



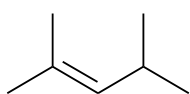
в)



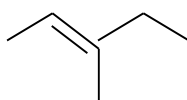
Назовите их. Идентифицируйте содержимое каждой пробирки.

2. Для каких из нижеприведенных ненасыщенных углеводородов характерна π -диастереомерия:

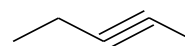
а)



б)



в)



Назовите эти соединения. Приведите структуры возможных геометрических изомеров.

3. Чем можно объяснить меньшую реакционную способность алкинов по сравнению с алкенами при взаимодействии с электрофильными реагентами (присоединение галогенов и галогеноводородов).

4. Особенности реакций нуклеофильного присоединения к тройной связи. Приведите примеры таких реакций и укажите их механизм.

Лабораторная работа 4.

Каталитические синтезы на основе ацетилена (реакции винила).

Каталитическую реакцию ацетилирования ацетилена проводили в проточном реакторе при следующих оптимальных условиях: $t=180^{\circ}\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_2:\text{CH}_3\text{COOH} = 4:1$, $V_{\text{C}_2\text{H}_2} = 280 \text{ час}^{-1}$ [8-9].

Реакцию винилирования проводили в реакторе, схема которого представлена на рис.1.

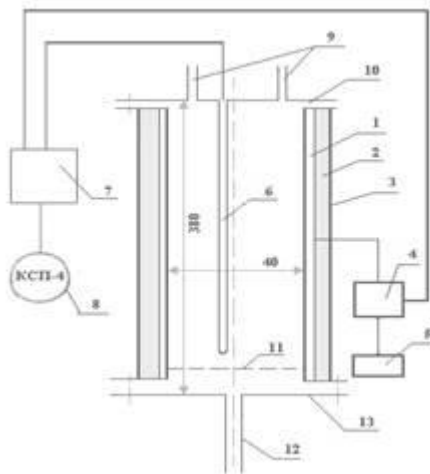


Рисунок 1. Схема реактора:

1 – корпус реактора; 2 – греющий элемент ТЭН-06; 3 - кожух; 4 – трансформатор; 5 – вольтметр; 6 – термокарман; 7 – регулятор температуры; 8 – КСП-4; 9 – штуцер для подачи сырья; 10 – фланец-крышка; 11 – сетка; 12 – штуцер для вывода продуктов реакции; 13 – фланец-днище.

Продукты реакции анализировали пламенно-ионизационным детектором газо-жидкостной хроматографией при следующих оптимальных условиях: неподвижная жидкая фаза с размерами частиц 0,250-0,315 мм в Цветохром - 545, 15% нымлестосилом, стеклянная колонки 100⁰С, расход поступающего газа – азота 30 мл/мин[10 С-305].

Качественный анализ «свидетелей» и время удерживания величин параметров основан на методе сравнения; а количественный анализ рассчитан на основе метода внутренней нормализации [11-12 С-374].

Данные по текстурным характеристикам образцов были получены на приборе ASAP 2010М в токе жидкого азота при 77,35К методом низкотемпературной адсорбции. Перед анализом образцы сушили при 120⁰С в течении 4 часов и сжигали при 550⁰С в течении 6 часов. Сопоставимая поверхность определялась методом БЭТ. Общий объём поверхности рассчитывали исходя из количества адсорбированного азота при максимальном насыщении. Распределения губки по размерам определяли методом ВЖН.

Фазовый состав исследовали на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_α) методом рентгеновской дифракции[13 С-96]. Дисперсионные свойства катализатора проверяли в сканирующем электронном микроскопе (JSM – 6510 LV). Каталитическую активность полученного образца изучали в реакции ацетилирования ацетиленa[14 С-24].

Результаты экспериментов и их обсуждения

Катализаторы готовили в следующих условиях: растворы 5-25% раствор оксинитрата циркония методом циркуляционной адсорбции при 60⁰С поглощали на микросферический нанопористый удерживающий агент (керамзит). Время поглощения солей изменялось в пределах 60-90 минут.

Вещество носитель керамзит: раствор был взят в пределах соотношений 1:3 – 1:8,5. После процесса поглощения катализатор сушили при комнатной температуре в течении 24 часа, затем в сушильном шкафу при 100 – 130⁰С (с повышением температуры на 10⁰С каждый 1 час). Количество ацетата цинка в катализаторе составляло 11-30%.

Катализатор, объём которого составлял 9 см³, опускали в проточный реактор и промывали систему в токе азота со скоростью 10 л/ч в течении 15 минут. Синтез винилацетата из ацетилена проводили при нормальном атмосферном давлении при 180⁰С. При указанных выше условиях, срок службы катализатора составлял 2000 часов.

Механизм реакции взаимодействия ацетилена с уксусной кислотой и другими кислотами, как при жидкофазном, так и при парофазном процессе является единым. В первую стадию происходит образование комплекса ацетилена с катализатором, который затем разлагается кислотой с различной скоростью в зависимости от условий реакции (температура и др.). Образование комплекса ацетилена с ртутью предполагается и при ацидолизе ВА, при котором ВА диссоциирует на уксусную кислоту и образует ртутноацетиленовый комплекс, взаимодействующий в свою очередь с кислотами. Применение в качестве катализаторов солей ртути, цинка, кадмия и других вызывает различие в характере активации молекулы ацетилена: по π -связи или по σ -связи, что в свою очередь определяет развитие некоторых побочных процессов, например полимеризацию ацетилена во втором из этих случаев. Проявлением этой реакционной способности ацетилена и является образование металлических производных ацетилена путем замещения водорода в его молекуле. Взаимодействие полученных таким образом ацетиленидов с ацетиленом в соответствующих условиях (например, при парофазном процессе) приводит к образованию полимеров ацетилена, известных под названием купрена:

Ацетиленид + ацетилен → винилацетилен и дивинилацетилен → купрен и др. полимеры ацетилена

Образование купрена, являющегося представителем пространственных зернисто-пористых «кукурузных» полимеров (ω -полимер), играет весьма большую роль, как фактор, обуславливающий старение катализатора при парофазном синтезе ВА.

ВЫВОДЫ

В работе приведены способы приготовления контактной массы, показана возможность регулирования активности катализатора и увеличения

длительности его работы путем постепенного ступенчатого подъема температуры реакции.

Приведены несколько вариантов технологических схем получения ВА из ацетилена и уксусной кислоты по парофазному методу, отличающихся конструкционной особенностью контактного аппарата, температурным режимом синтеза, объемной скоростью. Согласно приведенных технологий газовая смесь из контактного аппарата охлаждалась, конденсировалась. Из реакционной смеси отгонялись ацетальдегид и ацетилен, а остаток, содержащий ВА, уксусную кислоту, перегонялся последовательно в нескольких колоннах.

Предварительно ацетилен должен быть очищен от примесей путем их окисления (например, хромовой смесью) с последующим поглощением окисленных примесей щелочью, а затем осушен хлористым кальцием и фосфорным ангидридом.

В зависимости от выбранной технологии достигается различная оптимальная степень конверсии. Выход продукта довольно высокий.

1.4. СЕМИНАРНЫЕ ЗАНЯТИЯ

Тема 1. Теории образования нефти и газа

Нефтяные месторождения — уникальное хранилище энергии, образованной и накопленной на протяжении миллионов лет в недрах нашей планеты. В этом материале — о том, какой путь проделала нефть, прежде чем там оказаться, из чего она состоит и какими свойствами обладает

Две гипотезы

У ученых до сих пор нет единого мнения о том, как образовалась нефть. Существуют две принципиально разные теории происхождения нефти. Согласно первой — органической, или биогенной, — из останков древних организмов и растений, которые на протяжении миллионов лет осаждались на дне морей или захоронялись в континентальных условиях. Затем перерабатывались сообществами микроорганизмов и преобразовывались под действием температуры и давлений в результате тектонического опускания вглубь недр, формируя богатые органическим веществом нефтематеринские породы.

Необходимые условия для превращения органики в нефть возникают на глубине 1,5–6 км в так называемом нефтяном окне — при температуре от 70 до 190°C. В верхней его части температура недостаточно высока — и нефть получается «тяжелой»: вязкой, густой, с высоким содержанием смол и асфальтенов. Внизу же температура пластов поднимается настолько, что молекулы органического вещества дробятся на самые простые углеводороды — образуется природный газ. Затем под воздействием различных сил, в том числе градиента давления, углеводороды мигрируют из нефтематеринского пласта в выше- или нижележащие породы.

60 млн лет может занимать природный процесс образования нефти из органических останков

Природный процесс образования нефти из органических останков занимает в среднем от 10 до 60 млн лет, но если для органического вещества искусственно создать соответствующий температурный режим, то на его переход в растворимое состояние с образованием всех основных классов углеводородов достаточно часа. Подобные опыты сторонники органической гипотезы толкуют в свою пользу: преобразование органики в нефть налицо. В пользу биогенного происхождения нефти есть и другие аргументы. Так, большинство промышленных скоплений нефти связано с осадочными породами. Мало того — живая материя и нефть сходны по элементному и изотопному составу. В частности, в большинстве нефтяных месторождений обнаруживаются биомаркеры, такие как порфирины — пигменты хлорофилла, широко распространенные в живой природе. Еще более убедительным можно считать совпадение изотопного состава углерода биомаркеров и других углеводородов нефти.

Состав и свойства нефти

ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТИ МОГУТ ЗНАЧИТЕЛЬНО РАЗЛИЧАТЬСЯ ДЛЯ РАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Основные химические элементы, из которых состоит нефть: углерод — 83–87%, водород — 12–14% и сера — до 7%. Последняя обычно присутствует в виде сероводорода или меркаптанов, которые могут вызывать коррозию

оборудования. Также в нефтях присутствует до 1,7% азота и до 3,5% кислорода в виде разнообразных соединений. В очень небольших количествах в нефтях содержатся редкие металлы (например, V, Ni и др.).

От месторождения к месторождению характеристики и состав нефти могут различаться очень значительно. Ее плотность колеблется от 0,77 до 1,1 г/см³. Чаще всего встречаются нефти с плотностью 0,82–0,92 г/см³. Температура кипения варьирует от 30 до 600°C в зависимости от химического состава. На этом свойстве основана разгонка нефтей на фракции. Вязкость сильно меняется в зависимости от температуры. Поверхностное натяжение может быть различным, но всегда меньше, чем у воды: это свойство используется для вытеснения нефти водой из пор пород-коллекторов.

Большинство ученых сегодня объясняют происхождение нефти биогенной теорией. Однако и неорганики приводят ряд аргументов в пользу своей точки зрения. Есть различные версии возможного неорганического происхождения нефти в недрах земли и других космических тел, но все они опираются на одни и те же факты. Во-первых, многие, хотя и не все месторождения связаны с зонами разломов. Через эти разломы, по мнению сторонников неорганической концепции, нефть и поднимается с больших глубин ближе к поверхности Земли. Во-вторых, месторождения бывают не только в осадочных, но также в магматических и метаморфических горных породах (впрочем, они могли оказаться там и в результате миграции). Кроме того, углеводороды встречаются в веществе, извергающемся из вулканов. Наконец, третий, наиболее весомый аргумент в пользу неорганической теории состоит в том, что углеводороды есть не только на Земле, но и в метеоритах, хвостах комет, в атмосфере других планет и в рассеянном космическом веществе. Так, присутствие метана отмечено на Юпитере, Сатурне, Уране и Нептуне. На Титане, спутнике Сатурна, обнаружены реки и озера, состоящие из смеси метана, этана, пропана, этилена и ацетилена. Если на других планетах Солнечной системы эти вещества могут образовываться без участия биологических объектов, почему это невозможно на Земле?

С точки зрения современных сторонников неорганической, или минеральной, гипотезы, углеводороды образуются из содержащихся в мантии Земли воды и углекислого газа в присутствии закисных соединений металлов на глубинах 100–200 км. Высокое давление в недрах земли препятствует термической деструкции сложных молекул углеводородов. В свою очередь сторонники органики не отрицают, что простые углеводороды, например метан, могут иметь и неорганическое происхождение. Опыты, направленные на подтверждение абиогенной теории, показали, что получаемые углеводороды могут содержать не более пяти атомов углерода, а нефть представляет собой смесь более тяжелых соединений. Этому противоречию объяснений пока нет.

Этапы образования нефти

СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НЕФТИ

осадконакопление (седиментогенез) — в процессе накопления осадка остатки живых организмов выпадают на дно водных бассейнов или захороняются в континентальной обстановке;

биохимическая (диагенез) — происходит уплотнение, обезвоживание осадка и биохимические процессы в условиях ограниченного доступа кислорода;

протокатагенез — опускание пласта органических остатков на глубину до 1,5–2 км при медленном подъеме температуры и давления;

мезокатагенез, или главная фаза нефтеобразования (ГФ Н), — опускание пласта органических остатков на глубину до 3–4 км при подъеме температуры до 150°C. При этом органические вещества подвергаются термokatалитической деструкции, в результате чего образуются битуминозные вещества, составляющие основную массу микронефти. Далее происходит «отжим» нефти за счет перепада давления и эмиграционный вынос микронефти в пласты-коллекторы, а по ним — в ловушки;

апокатагенез керогена, или главная фаза газообразования (ГФГ), — опускание пласта органических остатков на глубину (как правило, более 4,5 км) при подъеме температуры до 180—250°C. При этом органическое вещество теряет нефтегенерирующий потенциал и генерирует газ.

В ловушке

Помимо чисто научного интереса гипотезы, объясняющие происхождение нефти и газа, имеют еще и политическое звучание. Действительно, раз уж нефть может получаться из неорганических веществ и темпы ее образования не десятки миллионов лет, как предполагает биогенная концепция, а во много тысяч раз выше, значит, проблема скорого исчерпания запасов становится как минимум не столь однозначной. Однако для нефтяников вопрос о том, откуда берется нефть, принципиален скорее с той точки зрения, может ли теория предсказать, где именно нужно искать месторождения. С этой задачей органики справляются лучше.

В сугубо прагматическом отношении для добычи важно знать даже не то, где нефть зародилась, а где она находится сейчас и откуда ее можно извлечь. Дело в том, что в земной коре большая часть нефти не остается в материнской породе, а перемещается и скапливается в особых геологических объектах, называемых ловушками. Даже если предположить, что нефть имеет неорганическое происхождение, ловушки для нее все равно за редким исключением находятся в осадочных бассейнах.

Под действием различных факторов углеводороды отжимаются из нефтематеринских пород в породы-коллекторы, способные вмещать флюиды (нефть, природный газ, воду). Таким образом, нефтяное месторождение — вовсе не подземное «озеро», заполненное жидкостью, а достаточно плотная структура. Коллекторы характеризуются пористостью (долей содержащихся в них пустот) и проницаемостью (способностью пропускать через себя флюид). Для эффективного извлечения нефти из коллектора важно благоприятное сочетание обоих этих параметров.

Типы коллекторов

БОЛЬШАЯ ЧАСТЬ ЗАПАСОВ НЕФТИ СОДЕРЖИТСЯ В ДВУХ ТИПАХ КОЛЛЕКТОРОВ

Терригенные (пески, песчаники, алевролиты, некоторые глинистые породы и др.) состоят из обломков горных пород и минералов. Этот тип коллекторов наиболее распространен: на них приходится 58% мировых запасов

нефти и 77% газа. В качестве пустотного пространства, в котором накапливается нефть, в основном выступают поры — свободное пространство между зернами, из которых состоит коллектор.

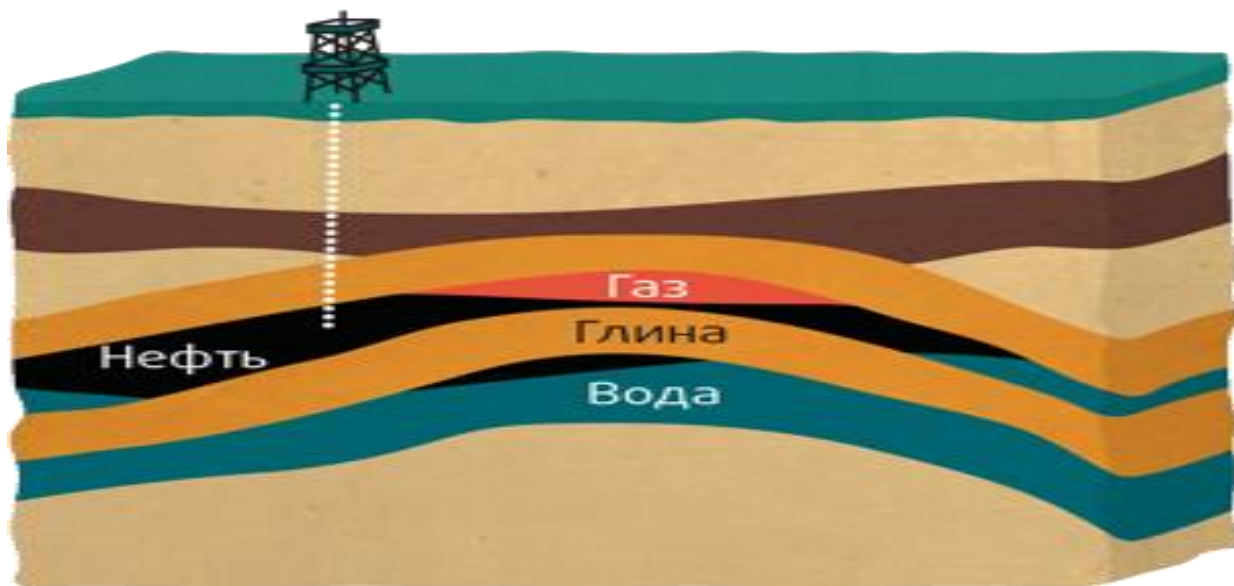
Карбонатные (в основном известняки и доломиты) занимают второе место по распространенности (42% запасов нефти и 23% газа). Имеют сложную трещиноватую структуру. Нефть обычно содержится в кавернах, появившихся в результате выветривания и вымывания твердой породы, а также в трещинах. Наличие трещин влияет и на фильтрационные свойства коллектора, обеспечивая проводимость жидкости.

Вулканогенные и вулканогенно-осадочные (кислые эффузивы и интрузивы, пемзы, туфы, туфопесчаники и др.) коллекторы отличаются характером пустотного пространства — в основном это трещины, — резкой изменчивостью свойств в пределах месторождений.

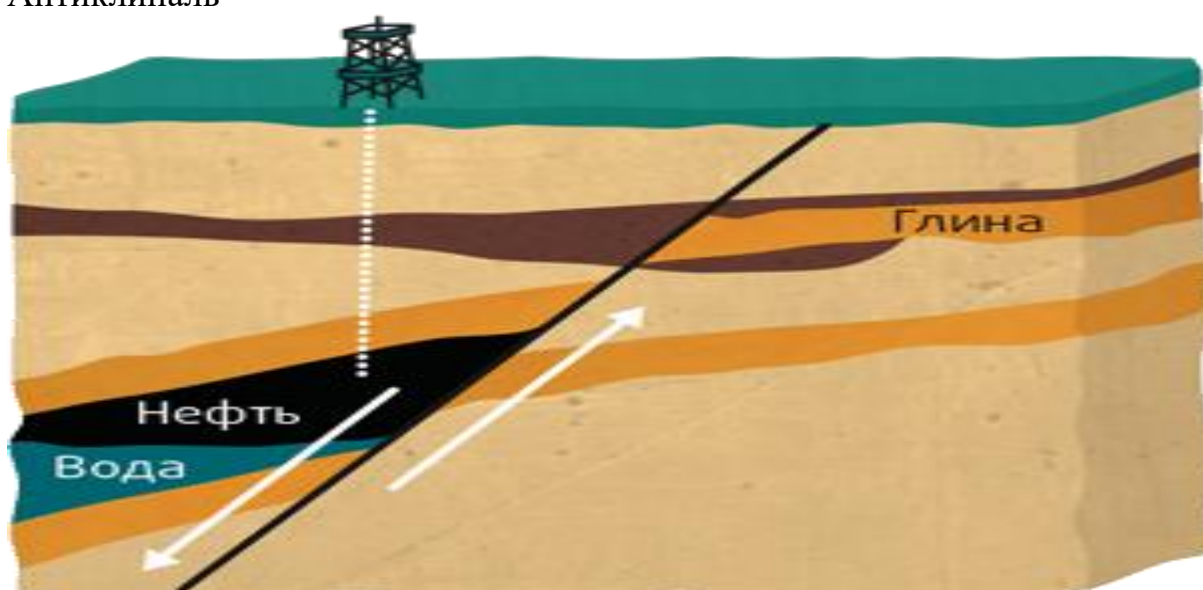
Глинисто-кремнисто-битуминозные отличаются значительной изменчивостью состава, неодинаковой обогащенностью органическим веществом. Промышленная нефтеносность глинисто-кремнисто-битуминозных пород установлена в баженовской (Западная Сибирь) и пиленгской (Сахалин) свитах.

Двигаясь по коллектору, флюид в какой-то момент может упереться в непроницаемый для него экран — флюидоупор. Слои такой породы называют покрышками, а вместе с коллектором они формируют ловушки, удерживающие нефть и газ в месторождении. В классическом варианте в верхней части ловушки может присутствовать газ (он легче). Снизу залежь подстилается более плотной, чем нефть, водой.

Классификации ловушек чрезвычайно разнообразны (часть из них см. на рис.). Наиболее простая и с точки зрения геологоразведки, и для дальнейшей добычи — антиклинальная ловушка (сводовое поднятие), перекрытая сверху пластом флюидоупора. Такие ловушки образуются в результате изгибов пластов осадочного чехла. Однако помимо изгибов внутренние пласты претерпевают и множество других деформаций. В результате тектонических движений, например, пластколлектор может деформироваться и потерять свою однородность. В этом случае процессы геологоразведки и добычи оказываются намного сложнее. Еще одна неприятность, которая поджидает нефтяников со стороны ловушек, — замещение проницаемых пород, обладающих хорошими коллекторскими свойствами, например песчаников, непроницаемыми. Такие ловушки называются литологическими.



Антиклиналь



Тектоническая экранированная ловушка

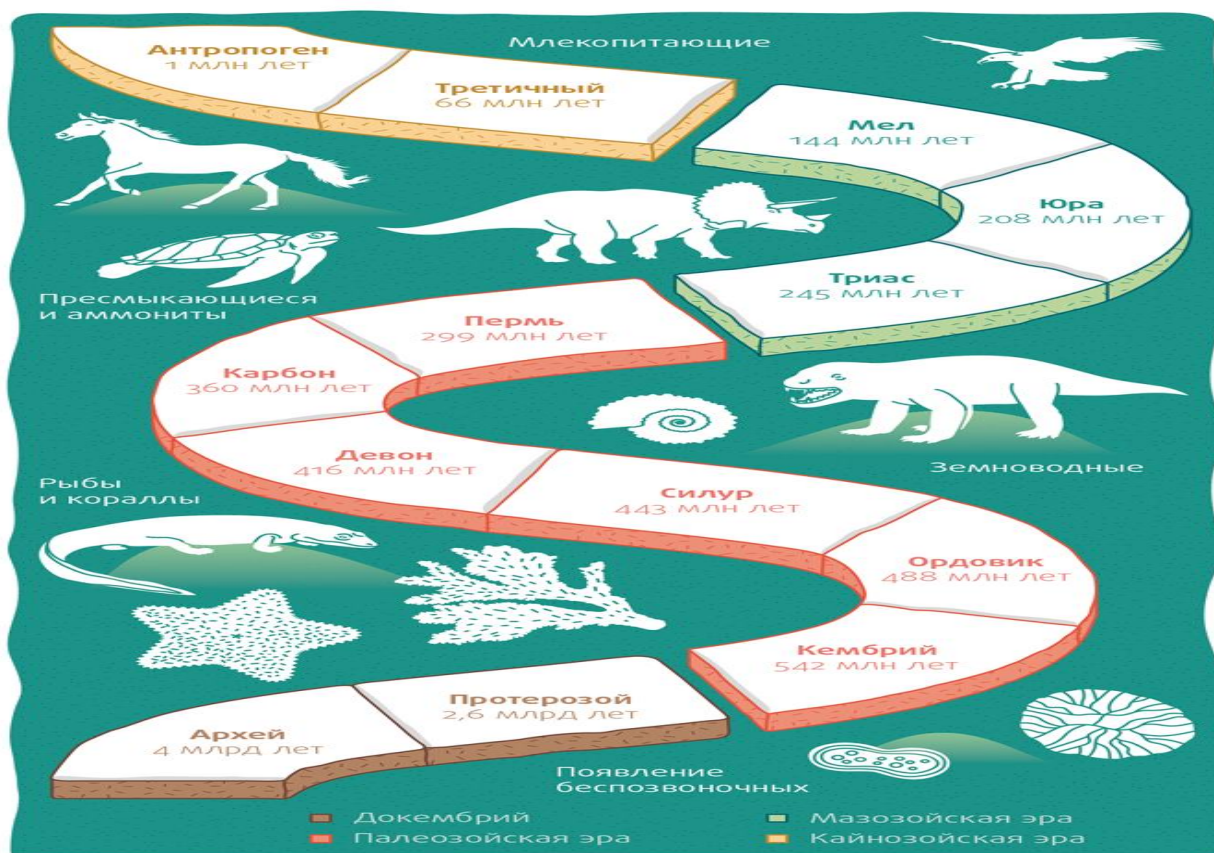


Соляной купол



Стратиграфическая ловушка Ровесница динозавров

Когда же образовались те структуры, в которых сегодня находят нефть? Основные ее ресурсы сосредоточены в относительно молодых мезозойских и кайнозойских отложениях, сформировавшихся от нескольких десятков млн до 250 млн лет назад. Однако добыча нефти ведется и из палеозойских отложений (до 500 млн лет назад), а в Восточной Сибири — даже из отложений верхнего протерозоя, которым более полумиллиарда лет.



Многочисленные нефтяные месторождения встречаются в отложениях девона (420–360 млн лет назад). В этот период на Земле появились насекомые и земноводные, в морях большого разнообразия достигли рыбы и кораллы. Во время пермского периода (300–250 млн лет назад) климат стал более

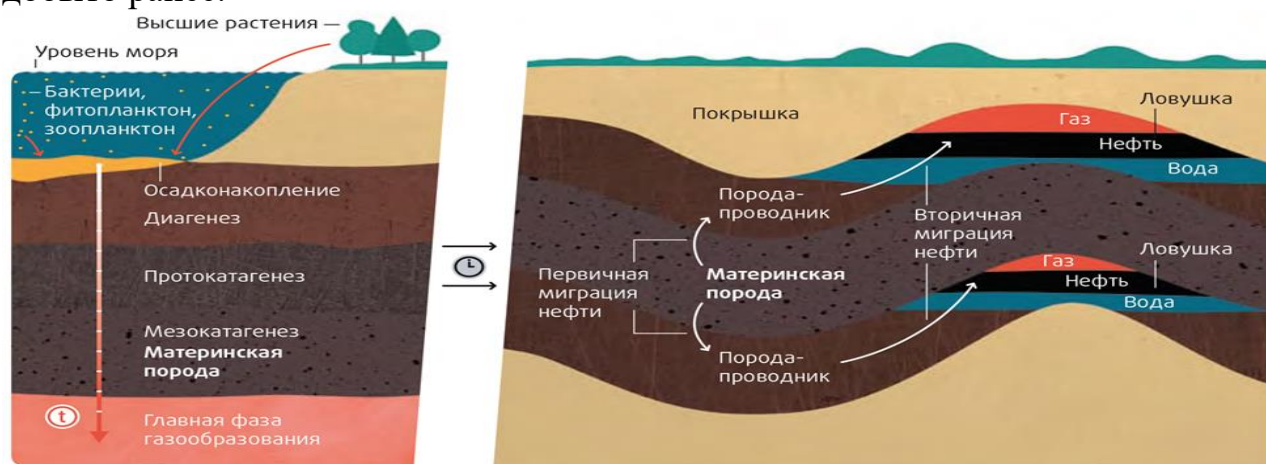
засушливым, в результате чего высыхали моря и образовывались мощные соляные толщи, ставшие впоследствии идеальными флюидоупорами.

Эпоха господства динозавров — юрский (200–145 млн лет назад) и меловой (145–66 млн лет назад) периоды мезозоя — характеризуется максимальным расцветом жизни и связана с высоким осадконакоплением. Некоторые гигантские и крупные месторождения (Иран, Ирак) нефти находят в отложениях палеогена (66—23 млн лет назад). Известны месторождения нефти в четвертичных породах возрастом менее 2 млн лет (Азербайджан).

Впрочем, связь между возрастом пород-коллекторов и временем образования нефти не прямолинейна. Этот процесс может быть последовательным: в юрском или меловом периоде органический осадок начал опускаться вниз и преобразовываться в нефть, которая по прошествии нескольких десятков миллионов лет мигрировала в коллекторы, принадлежащие к более молодым комплексам пород. С другой стороны, древние нефтематеринские породы, образованные в палеозое, могли опуститься на достаточную для созревания нефти глубину намного позднее. Таким образом, в одних и тех же коллекторах можно найти и более молодую, и древнюю нефть, значительно различающиеся по своим свойствам.

Смешанные свойства

Между тем моментом, когда на дно морского бассейна опускается отмерший планктон, и тем, когда накопившийся слой органики, погрузившись на несколько километров вниз, отдает нефть, миллионы лет и целый ряд химических и физических преобразований. Поэтому нет ничего удивительного в том, что состав нефти крайне разнообразен и неоднороден. Именно поэтому сами нефтяники привыкли употреблять это слово во множественном числе — говоря о разведке или добыче нефтей и подразумевая, что каждый раз извлекаемая жидкость будет уникальной, отличающейся от всего, что было добыто ранее.



В своей основе нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы. Преобладают в ней алканы, нафтены и арены. Наиболее простые из них — алканы (парафиновые углеводороды), у которых к атомам углерода присоединено максимальное количество атомов водорода. К алканам относятся метан, этан, пропан, бутан, пентан и т. д. Они могут быть представлены газами, жидкостями и твердыми кристаллическими веществами. Количество алканов в нефти колеблется от четверти до семидесяти процентов объема. При большом проценте алканов нефть считается парафинистой. С точки зрения добычи такое свойство считается проблемным — при подъеме

нефти из скважины и соответственном уменьшении температуры парафины могут кристаллизоваться и выпадать на стенки скважин.

Нафтены — соединения, в которых атомы углерода соединяются в циклическое кольцо (циклопропан, циклобутан, циклопентан и др.). Все связи углерода и водорода здесь насыщены, поэтому нафтеносодержащие нефти обладают устойчивыми свойствами. Нафтены могут иметь от 2 до 5 циклов в молекуле, по их составу химики пытаются определять зрелость и другие свойства нефти. В составе аренов, или ароматических углеводородов, также есть циклические структуры — бензольные ядра. Для них характерны большая растворимость, более высокая плотность и температура кипения. Обычно нефть содержит 10–20% аренов, а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35%. Наиболее богаты ароматическими углеводородами молодые нефти. Ароматические углеводороды — ценное сырье при производстве синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, анилино-красочных и взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов.

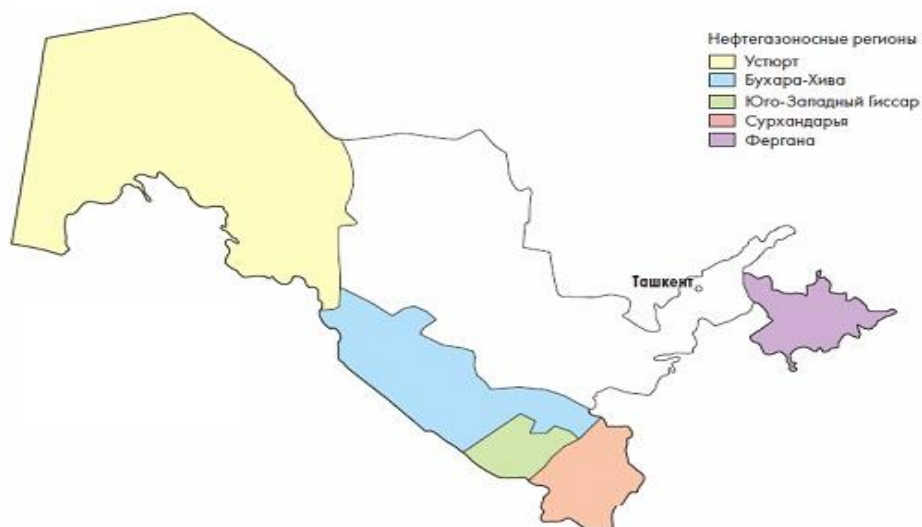
Нефть любят называть черным золотом, однако чистые углеводороды бесцветны. Цвет нефтям придают разнообразные примеси, в основном смолы. Асфальтосмолистая часть нефтей — вещество темного цвета. Входящие в ее состав асфальтены растворяются в бензине.

Нефтяные смолы, напротив, не растворяются. Они представляют собой вязкую или твердую, но легкоплавкую массу. Наибольшее количество смол отмечается в тяжелых темных нефтях, богатых ароматическими углеводородами. Такие нефти обладают повышенной вязкостью, что затрудняет их извлечение из пласта.

Тема 2. Предприятия нефтяной и газовой нефтеперерабатывающей промышленности в Республике

Нефть, газ и энергетика Узбекистана

Узбекистан обладает достаточными запасами топливно-энергетических ресурсов.



Узбекистан обладает достаточными запасами топливно-энергетических ресурсов.

Доказанные запасы нефти - около 82 млн т, газа - 1, 85 трлн м3.

Перспективные и прогнозные ресурсы (по состоянию на 2007 г) составляют: газа - около 6 трлн м³, нефти - 850 млн т, газового конденсата - 380 млн т.

Узбекистан занимает:

11 место в мире по добыче природного газа и 10 - по потреблению.

34 место по потреблению первичной энергии.

Газ занимает около 80 % в структуре первичных источников энергии, нефть - около 16%, остальное уголь и ГЭС.

К 2007 г. производство первичной энергии составило около 60 млн тонн условного топлива (ТУТ), потребление - 50,2 млн ТУТ.

После пика 1998 г. - 8,2 млн т/год, добыча нефти стала падать, в 1999 г. - 8,1 млн т/год нефти, в 2000 г - 7,5 млн т/год.

С 2005 г. Узбекистан возобновил импорт сырой нефти.

Основной поставщик - Казахстан.

Проблемы топливно - энергетического комплекса (ТЭК) Узбекистана:

снижение запасов газа, газового конденсата и нефти,

невысокий технологический уровень разведки и добычи,

слабая транспортная инфраструктура.

Узбекистан активно привлекает зарубежных инвесторов и нефтегазовых мейджоров.

Россия может и должна быть в их числе.

Активен Китай.

Открыто 194 месторождения нефти и газа, в тч 147 - имеют промышленные залежи природного газа, 102 - нефти.

Разрабатывается 88 месторождений, 58 - подготовлены к разработке.

Газовая промышленность сосредоточена в районах Газли и Карши.

Основные запасы природного газа разведаны на месторождениях Шуртан, Зеварды, Кокдумалак, Алан, Адамташ.

Высокое содержание сероводорода в газе наблюдается на месторождениях Уртабулак (5%), Денгизкуль-Хаузак (4,25%), Кандым (1,89%), Аккум (1,92%).

Нефть добывается преимущественно в Ферганской долине и Бухарской области.

Нефтяные месторождения разведаны в Каракалпакистане и 6 областях: Кашкадарьинской, Бухарской, Сурхандарьинской, Наманганской, Андижанской и Ферганской.

Около 75 % запасов нефти сосредоточены в Кашкадарьинской области, в тч 70% на месторождении Кокдумалак

До 4,4 млрд т запасов угля сосредоточено в Ангренском, Байсунском и Шаргунском месторождениях. Добыча угля составляет около 3 млн т/год. Уголь имеет низкую теплотворную способность и повышенную зольность.

Электроэнергия производится на газовых тепловых электростанциях (ТЭС), немного -на угольных ТЭС и ГЭС на реках Амударья и Сырдарья.

Энергосистема страны установленной мощностью 11 млн кВт, включает 39 электростанций мощностью производства э/энергии до 55 млрд кВт*ч.

Протяженность электросетей - 234 тыс км линий электропередачи всех классов напряжения и около 46 млн кВА трансформаторных мощностей.

Мощность ГЭС - 7445 МВт с выработкой 26,7 млрд кВт*ч э/энергии в год.

Возобновляемые источники энергии (ВИЭ) пока неразвиты, хотя потенциал есть:

солнечной энергии - 98,5 % ВИЭ страны,

для производства ветряной энергии перспективны Каракалпакстан и Ташкентская область,

биомассы до 0,3 млн т/год, малых ГЭС - 1760 МВт мощности и до 8 млрд кВт*ч выработки э/энергии в год.

В настоящее время около 70 % нефти и газового конденсата добывается на нефтегазоконденсатном месторождении (НГКМ) Кокдумалак .

Извлекаемые запасы: нефти - 54, 3 млн т, газового конденсата -4 млн т, газа - 128 млрд м³.

Месторождение открыто в 1986 г.

Около 80 % производимого газа потребляется для внутренних нужд.

По потреблению газа на душу населения Узбекистан незначительно отстает от России (1, 6 тыс. м³/чел/ год), превышая по этому показателю среднемировой уровень в 3,5 раза.

Добычу нефти и газа, в основном, ведет Узбекнефтегаз. К 2003 г :

- добычи нефти составляла 171 тыс барр/сутки,

- подтвержденные запасы нефти - 600 млн баррелей (данные ежегодного обзора BP Statistical review of worldenergy),

В 2006 г объем переработки нефти и газового конденсата в 2006 г составил 8,7 млн т, в тч нефти - 6,6 млн т.

Импорт сырья из Казахстана в 2006 г. составил около 1,2 млн т..

К 2009 г добычи нефти составляла 107 тыс барр/сутки.

Промышленная разработка нефти в Узбекистане началась в 1885 г у поселка Чимион в Ферганской долине.

В 1900 г в этом районе начались геологоразведочные разведочные работы (ГРР) и в 1904 г на глубине более 270 м были разведаны залежи фонтанирующей нефти.

В 1906 г в Ферганской области был построен нефтеперегонный завод, состоящий из одной 2-кубовой установки, периодического действия.

Нефть с промысла поступала гужевым транспортом.

Ее качество определяли термометрами и ареометрами.

НПЗ выпускал осветительный керосин и отопительный мазут.

До появления в Средней Азии в 1915-1916 г автомобилей с двигателями внутреннего сгорания, получаемый на НПЗ бензин сжигался.

Был налажен экспорт продукции Ферганского НПЗ в Афганистан и Китай.

Доставка - по железной дороге и гужевым транспортом.

В 1907 г братья Нобель, купившие НПЗ, начали его модернизацию.

В 1907 г началась эксплуатация 4-дюймового нефтепровода от Чимионского промысла до НПЗ, был построен резервуарный парк.

В 1940 г мощность НПЗ составляла 176 тыс т/год нефти.

В 1972 г в Кашкадарьинской области построен Мубарекский газоперерабатывающий завод (ГПЗ), а в 1980 г - завод в Шуртане.

Первый газ был добыт в 1953 г на месторождении Сеталан-тепе в Кызыл-Кумской пустыне.

В 1962 г введено в эксплуатацию месторождение Газли и построены магистральные газопроводы (МГП) Бухара-Урал и Средняя Азия - Центр (САЦ).

В 1992 г Президент Узбекистана И. Каримов поручил усилить внимание к нефтегазу страны:

- существенно увеличить добычу нефти и газового конденсата в целях достижения нефтяной независимости республики;
- углубить технологические процессы по переработке нефти и газа с целью доведения качества выпускаемой продукции до уровня мировых стандартов;
- нарастить запасы углеводородов, прежде всего жидких, путем открытия новых месторождений для обеспечения надежной сырьевой базы нефтегаза страны.

3 мая 1992 г подписан Указ И. Каримова «Об образовании Узбекского государственного концерна нефтяной и газовой промышленности Узбекнефтегаз».

23 декабря 1992 г - Указ «О преобразовании Узбекского государственного концерна нефтяной и газовой промышленности в Национальную корпорацию нефтяной и газовой промышленности Узбекнефтегаз».

11 декабря 1998 г - указ №УП-2154 «О преобразовании Национальной корпорации нефтяной и газовой промышленности Узбекнефтегаз в Национальную холдинговую компанию Узбекнефтегаз», и Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан № 523 «Об организации и деятельности Национальной холдинговой компании Узбекнефтегаз».

Узбекнефтегаз - вертикально интегрированная 3-уровневая холдинговая компания, объединяющей более 200 предприятий нефтегаза и нефтехима страны.

Численность сотрудников - около 120 тыс чел.

Действующая система управления Компанией утверждена в соответствии с Постановлением Президента Республики Узбекистан от 21 августа 2006 года № ПП-446 «О мерах по совершенствованию организации деятельности Национальной холдинговой компании «Узбекнефтегаз» и Постановлением Президента Республики Узбекистан от 1 июля 2008 г № ПП-906 «О внесении изменений в организационную структуру исполнительного аппарата Национальной холдинговой компании «Узбекнефтегаз»:

- Узгеобурнефтегаздобыча - разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений, переработка природного газа;
- Узтрансгаз - подземное хранение газа, управление газотранспортными объектами, в тч международный транзит газа; строительство и капитальный ремонт объектов газотранспортной структуры (ГТС),
- Узнефтепродукт - управление Ферганским, Алтыарыкским и Бухарским НПЗ, реализация нефтепродукты на внутреннем и внешнем рынках, управление сетью нефтебаз, нефтетерминалов и АЗС),
- Узнефтегазмаш - производство нефтегазового и газохимического оборудования;
- Шуртанский газохимический комплекс (производит полиэтилен, сжиженный газ, легкий конденсат, серу и товарный газ).

- Нефтегазстройкомплект, Мубарекнефтегазмонтаж, Бухарагазпромстрой, Кашкадарьянефтегазпромстрой, Юггазстрой, Ташнефтегазстрой, Узташкинефтегаз и УзНИПИнефтегаз, Узнефтегазсвязь, Депозитарная компания Neftgazde-rozit и др обеспечивают деятельность предприятий Узбекнефтегаза.

Бухарский нефтеперерабатывающий завод

В 1997 г введен в эксплуатацию Бухарский нефтеперерабатывающий завод (НПЗ), построенный с консорциумом в составе Technip, Marubeni, JGC.

Ходжиабадское подземное хранилище газа (ПХГ).

Введено в эксплуатацию в 1999 г совместно с BSI Industries, применены компрессоры Dresser Rend.

Шуртанский газохимический комплекс

ГХК введен в эксплуатацию в 2001 г совместно с консорциумом в составе ABB Lummus Global, Mitsui, Toyo Engineering, Nisho Iwai, ABB Soimi.

Мощность переработки - 4, 5 млрд м³/ год газа.

Выпускается 125 тыс т/год полиэтиленовых гранул, по 130 тыс т/год сжиженного природного газа (СПГ) и газового конденсата, а также 4, 2 млрд м³/год товарного газа и 4 тыс т/год серы.

Дожимная компрессорная станция (ДКС) Шуртан.

Введена в эксплуатацию в 2003 г на месторождении Шуртан совместно с израильской Bateman.

Головная насосно-компрессорная станция (ГНКС) Кокдумалак.

Введена в эксплуатацию в 1997 г в партнерстве с Kellogg и Nisho Iwai, использованы агрегаты и компрессорной станции с агрегатами Dresser Rend.

Реконструкция Ферганского НПЗ

Проведена в 2000 г совместно с Mitsui, Toyo Engineering для увеличения мощности НПЗ.

В 2004 г Узбекистан и консорциум инвесторов в составе ЛУКОЙЛа и Узбекнефтегаз подписали Соглашение о разделе продукции (СРП) в отношении участка недр Кандымской группы месторождений, участков недр Хаузак и Шады, а также Кунградского участка недр сроком на 35 лет (мега-проект).

В 2002 г подписано Соглашение о стратегическом сотрудничестве в газовой отрасли промышленности между Газпромом и Узбекнефтегазом.

Было выведено из консервации месторождение Шахпахты и началось освоение его остаточных запасов газа.

В апреле 2014 г по проекту «Доразработка месторождения Шахпахты» заключено СРП между Узбекнефтегазом и консорциумом в составе Зарубежнефтегаз (дочка Газпрома) и GRAUWErUbiGz1nFJtM8RTb4vKuoJKBpGGD (Швейцария).

В соответствии с постановлением Президента Узбекистана от 30 августа 2006 г №ПП-457 «О проведении геологического изучения узбекской части Аральского моря с последующей разработкой вновь открываемых месторождений углеводородов на условиях Соглашения о разделе продукции», в августе 2006 г подписано «Соглашение о разделе продукции в отношении узбекской части Аральского моря» между Узбекистаном и Консорциумом инвесторов CNPC, KNOC, LUKOIL Overseas Holding, Petronas Carigali Overseas, Узбекнефтегаз, которое вступило в силу в 2007 г

Проект производство синтетического жидкого топлива на базе очищенного метана Шуртанского ГХК на основе уникальной технологии GTL реализуется совместно с Sasol и Petronas

Общая стоимость проекта - 3985 млн долл США.

Среднегодовая проектная мощность производства составляет 863 тыс т дизельного топлива, 304 тыс т керосина, 393 тыс т нефти, 11 тыс т сжиженного газа.

Строительство газохимического комплекса (ГХК) на УДП Мубарекский ГПЗ

Общая стоимость проекта составляет более 2 млрд долл США.

Проектная мощность производства - 492 тыс т полиэтилена, 66 тыс т газового конденсата и 53 тыс т пиробензина.

Рамочное соглашение о совместной реализации проекта строительства ГХК подписано в августе 2014 г во время визита И.Каримова в Китай.

На Мубарекском ГПЗ перерабатывается высокосернистый газ с узбекских месторождений. Мощность - 24 млрд м³/ год.

1я очередь введена в эксплуатацию в 1973 г., основные процессы - сероочистка и низкотемпературная сепарация, производство серы, стабилизация конденсата.

В 2006 г созданы или реорганизованы:

- Узгеобурнефтегаз - из O`Zgeoburg`uneftgazqazib-chiqarish,

- Узнефтегазстройинвест,

- Узнефтегаздобыча - из Узгеобурнефтегаздобычи,

- Узтрансгаз, дочка Узбекнефтегаза, получил территориальные газоснабжающие предприятий из состава Узкоммунхизмат,

- Узнефтепродукт (O`Zneftmasulot), дочке Узбекнефтегаз аккумулировала 2 НПЗ, 23 нефтебазы и 43 филиала;

Переработка нефти и газового конденсата осуществляется Ферганском, Алтыарыкском и Бухарском НПЗ..

Ферганский и Алтыарыкский НПЗ производится топливо и масла. Мощность переработки составляет 5,5 млн т / год на Ферганском заводе и 3,2 - на Алтыарыкском.

Бухарский НПЗ, введенный в эксплуатацию в 1997 г., выпускает бензин (на экспорт), авиакеросин и дизельное топливо.

Мощность - 2,5 тыс т/год газового конденсата.

Ресурсная база Бухарского НПЗ - газовый конденсат месторождения Кокдумалак.

В 1997 г. для производства высококачественных моторных масел, их расфасовки и упаковки по технологии компании Техасо на базе Ферганского НПЗ создано СП Уз-Тексако.

В 2003-2004 гг, после очередной модернизации Ферганского НПЗ производство нефтепродуктов было увеличено более чем на 1/3 , экспорт бензина, авиакеросина и дизельного топлива вырос более чем на 1 млн т /год.

До 1995 г Ферганский и Алтыарыкский НПЗ перерабатывали сырье, поступающее по МНП из Западной Сибири, ныне перерабатывается отечественное сырье и импорт из Казахстана.

В 2007 г Узбекистан стал участником проекта строительства МПП Туркменистан - Узбекистан - Казахстан - Китай протяженностью 7000 км.

Для проектирования, строительства и эксплуатации участка МГП Узбекистан-Китай протяженностью 530 км, Узбекнефтегаз и CNPC создали СП «Asia Trans Gas».

Соглашение между Узбекнефтегаз и CNPC о принципах строительства и эксплуатации 4-ниточного МГП Узбекистан -Китай было подписано в рамках визита И. Каримова в Китай в августе 2014 г.

Проект Устюртского ГХК

21 мая 2016 г в Кунградском районе Каракалпакстана прошла официальная церемония завершения проекта и открытия Устюртского газохимического комплекса (ГХК).

Участие в строительстве ГХК принял консорциум корейских компаний KOGAS, Lotte Chemical , GSE&R.

Сырьевой базой Устюртского ГХК являются месторождения Сургиль, Западный и Восточный Бердах.

Общая производственная мощность ГХК составляет 387 тыс т/год полиэтилена, 83 тыс т/год полипропилена, 102 тыс т/год пиролизного дистиллята и 8 тыс т/годпиролизного масла.

В Устюртский ГХК входит 5 основных заводов:

- по разделению газа,
- производству этилена,
- производству полиэтилена,
- производству полипропилена,
- обеспечению энергоресурсами.

Новые мощности в СИЭЗ «Навои»

ДП «POLIETILEN QUVURLARI»

ДП «POLIPROPILEN QUVURLARI»

Полиэтиленовые трубы и фитинги для напорных трубопроводов.

Трубы полипропиленовые для горячего, холодного водоснабжения и систем отопления.

ООО «KO-UNG CYLINDER»

В 2011 г в СИЭЗ «Навои» создано узбекско-корейское совместное предприятие ООО «KO-UNG CYLINDER».

Предприятие планирует выпуск газовых баллонов максимальной мощностью до 120000 шт/год.

Современные отопительные системы ARISTON

В 2012 г на территории СИЭЗ «Навои» создано совместное узбекско-итальянское предприятие «ARISTON-Thermo UTG».

С июля 2013 г здесь запущено производство современных газовых отопительных и водогрейных котлов торговой марки «ARISTONBSII 24 FF».

Новые мощности в СИЗ «Ангрен»

На территории специальной индустриальной зоны «Ангрен» создано с привлечением иностранных инвесторов современное производство по выпуску базовых и моторных масел путем организации завершеного технологического цикла по сбору и переработке отработанных технических масел.

Общая сумма инвестиций 15 млн долл США. Доля участия Узнефтепродукт - 49%, Prista Recycling EAD (Болгария) - 51%.

Потребность создаваемого производства СП «Uz-Prista Recycling» в сырье при 100% мощности - 44,55 млн л/год с учетом 7920 час/год работы.

Подготовка кадров для отрасли в филиале РГУ нефти и газа им. И. м. Губкина в г. Ташкенте

В 2012 г. в нефтегазе Узбекистана появилось еще 1 учебное заведение - специализированный академический лицей при Филиале Российского государственного университета имени Губкина (РГУНиГ) в г. Ташкенте, созданный в соответствии с Постановлением Президента Узбекистана от 6 июля 2011 г. № ПП-1569 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Филиала Российского государственного университета нефти и газа имени И. Губкина в г. Ташкенте».

Источник : Neftegaz.RU

НХК Uzbekneftegaz — узбекская холдинговая корпорация, занимающаяся геологоразведкой, добычей, транспортировкой, хранением, переработкой и реализацией нефти и газа. Крупнейшая государственная компания в Узбекистане. Компания занимает 11-е место по добыче природного газа в мире. Полное фирменное название — "национальная холдинговая компания «Узбекнефтегаз». Штаб-квартира компании находится в Ташкенте.

История

История нефтегазовой отрасли

Начало нефти-разрабатываемой отрасли на территории современного Узбекистана было положено Д.П. Петровым в 1885 году. Он организовал добычу нефти из двух источников (колодцев), неподалёку от посёлка Чимион в Ферганской долине.[3][4] Начиная с 1900 года в этой районе началась серьёзная добыча нефти, и уже в 1904 году была выпущена фонтанирующая нефть с глубиной свыше 270 метров[3][4]

В 1906 году в Ферганской долине под руководством инженера путей сообщения А.Н. Ковалевского был построен Ванновский нефтеперегонный завод, который состоял из двух кубовой установки, периодического действия. Главными продуктами производства завода были осветительный керосин и отопительный мазут. Производство бензина началось в 1915 — 1916 годах, когда в Туркестанском крае появились первые машины с двигателем внутреннего сгорания.[3][4][5]. Был налажен экспорт нефтепродуктов в Китай и в Афганистан железнодорожным и вьючным путём.[3][4]

В 1907 году нефтеперегонный завод был куплен Товариществом братьев Нобель, которые начали поэтапную реконструкцию завода. В 1908 году ввели в строй нефтепровод «Чимион – Ванновская», был построен резервуарный парк.

В 1940 году на заводе была оборудована лаборатория, повысилось качество технологического процесса. Объёмы производства достигли 176 тыс. тонн нефтепродуктов в год.[3][4][6][7]

В 1953 году добыт первый газ на месторождении Сеталан-тепе в Кызыл-Кумской пустыне.

В 1972 году закончено строительство одного из крупнейших в мире Мубарекского газоперерабатывающего завода в Кашкадарьинской области.[3][4]

В 1980 году был построен завод в Шуртане.

1991 г. — настоящее время

В 1992 году, после обретения независимости Узбекистаном, указом президента Республики Узбекистан были определены задачи для нефтеперерабатывающей отрасли, такие как «увеличение добычи нефти и газа», «улучшение технологический процессов по переработке нефти и газа», «повышение запасов углеводородов, особенно жидких».

В 1992 году 3 мая был подписан указ президента Каримова И. А. «Об образовании Узбекского государственного концерна нефтяной и газовой промышленности „Узбекнефтегаз“, [8][9] а 23 декабря того же года вышел указ президента "О преобразовании Узбекского государственного концерна нефтяной и газовой промышленности в Национальную корпорацию нефтяной и газовой промышленности «Узбекнефтегаз».[3][4]

В 1998 года 11 декабря Президентом Узбекистана был подписан указ "О преобразовании Национальной корпорации нефтяной и газовой промышленности «Узбекнефтегаз» в Национальную холдинговую компанию «Узбекнефтегаз».[10] В том же году вступило в силу постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан № 523 "Об организации и деятельности Национальной холдинговой компании «Узбекнефтегаз»[11][12]. В 1998 году были образованы Акционерные компании «Узтрансгаз», «Узбекнефтемасулот», «Узнефтегазмаш».

Бухарский нефтеперерабатывающий завод

В 1997 году начал работу Бухарский нефтеперерабатывающий завод совместно с компаниями «Текнип» (Франция), «Марубени», «Джей Джи-Си» (Япония).[13]

Ходжабадское подземное хранилище газа

В 1999 году начали использовать Ходжабадское подземное хранилище газа совместно с компанией «BSI Индастриез» (США) с использованием компрессоров компании «Дрессер-Ренд» (США).

Шуртанский газохимический комплекс

Строительство Шуртанского газохимического комплекса было закончено в 2001 году с помощью компаний «АББ Луммус Глобал» (США), «Нишо Иваи» (Япония), «АББ Соими» (Италия).

ДКС Шуртан

Реализация проекта по строительству дожимной компрессорной станции совместно с инжиниринговой компаний «Бейтман» (Израиль) на месторождении Шуртан была закончена в 2003 году

ГНКС Кокдумалак

Компрессорная станция с агрегатами компании «Дрессер-Ренд» (США) на месторождении Кокдумалак был построен и введен в эксплуатацию в 1997 году. Осуществление этого проекта было важным шагом для республики в развитии нефтегазовой сферы Республики Узбекистан. После реализации этого проекта с иностранными компания «Келлогг» (США), «Нишо Иваи» (Япония), начаты работы по привлечению иностранных инвестиций.[19][20]

Ферганский НПЗ

В 2000 году была осуществлена реконструкция Ферганского нефтеперерабатывающего завода для того, чтобы увеличить выпуск качественных нефтепродуктов совместно с компаниями «Мицуи» (Япония) и «Тойо инжиниринг» (Япония)

Проекты

НХК «Uzbekneftegaz» сотрудничает с российскими компаниями «Лукойл», «Газпром». Является официальным спонсором нескольких вузов, таких как Университет Инха в Ташкента, РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина в г. Ташкенте.

Соглашение о разделе продукции

В 2004 году между Узбекистаном, обществом инвесторов компании Лукойл и НХК «Узбекнефтегаз» было подписано соглашение о разделе продукции (СРП) на участках Кандымской группы месторождений, на участках Хаузак и Шады, а также крупный проект Кунградского участка сроком 35 лет.

Сотрудничество с Gazprom

В конце 2002 года было подписано соглашение между ОАО «Газпром» и НХК «Узбекнефтегаз» о стратегическом сотрудничестве, цель которого, является расширение сотрудничества между компаниями

Осуществление этих проектов дало возможность для компании Gazprom вывести из консервации и освоение оставшихся запасов газа на месторождении Шахпахты, а также начать дальнейшее развитие своей деятельности в нефтегазовом секторе Республики Узбекистан, соглашением «Доразработка месторождения Шахпахты» подписанным 14 апреля 2014 года между СРП между НХК «Узбекнефтегаз» и обществом в составе ЗАО «Зарубежнефтегаз», ОАО «Газпром» и «Gas Project Development Central Asia AG» (Швейцария).

Консорциум инвесторов по Аральскому проекту

По постановлению Президента Республики Узбекистана от 30 августа 2006 года «О проведении геологического изучения узбекской части Аральского моря с последующей разработкой вновь открываемых месторождений углеводородов на условиях Соглашения о разделе продукции», подписанием «Соглашение о разделе продукции в отношении узбекской части Аральского моря» между Республикой Узбекистан и Консорциумом инвесторов в составе CNPC (КНР), KNOC (Корея), LUKOIL Overseas Holding Ltd (РФ), PETRONAS Carigali Overseas SDN BHD (Малайзия) и НХК «Узбекнефтегаз», которое вступило в силу 30 января 2007 года.

Проект Шуртанского ГХК

Проект был нацелен на производство синтетического жидкого топлива на базе очищенного метана Шуртанского ГХК. Общая стоимость проекта составила \$3985 млн. По данным компании среднегодовая мощность проекта составляет 863 тыс. тонн дизельного топлива, 304 тыс. тонн керосина, 393 тыс. тонн нефти, 11 тыс. тонн сжиженного газа. Этот проект осуществляется совместно с компанией «Сасол» (ЮАР) и «Петронас» (Малайзия).

Строительство газохимического комплекса на УДП Мубарекский ГПЗ

Стоимость этого проекта оценивается в \$ 2 млрд, а планируемая мощность производства составляет 492 тыс. полиэтилена, 66 тыс. тон газового конденсата и 53 тыс. тонн пиробензина. Во время визита Каримова И. А. в Китай 19-20 было подписано соглашение о объединённой реализации проекта строительства газохимического комплекса на «Мубарекский ГПЗ».

Тема 3. Методы очистки нефти и газа

Переработка нефти (нефтепереработка) — процесс производства нефтепродуктов, прежде всего различных видов топлива (автомобильного, авиационного, котельного и т. д.) и сырья для последующей химической переработки.

1 Первичные процессы

1.1 Подготовка нефти

1.2 Атмосферная перегонка

1.3 Вакуумная дистилляция

2 Вторичные процессы

2.1 Риформинг

2.2 Гидроочистка

2.3 Каталитический крекинг

2.4 Гидрокрекинг

2.5 Коксование

2.6 Изомеризация

2.7 Алкилирование

Первичные процессы

Первичные процессы переработки не предполагают химических изменений нефти и представляют собой её физическое разделение на фракции. Сначала промышленная нефть проходит первичный технологический процесс очистки добытой нефти от нефтяного газа, воды и механических примесей — этот процесс называется первичной сепарацией нефти^[1]

Подготовка нефти

Нефть поступает на НПЗ (нефтеперерабатывающий завод) в подготовленном для транспортировки виде. На заводе она подвергается дополнительной очистке от механических примесей, удалению растворённых лёгких углеводородов (C1—C4) и обезвоживанию на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ).

Атмосферная перегонка

Нефть поступает в ректификационные колонны на атмосферную перегонку (перегонку при атмосферном давлении), где разделяется на несколько фракций: лёгкую и тяжёлую бензиновые фракции, керосиновую фракцию, дизельную фракцию и остаток атмосферной перегонки — мазут. Качество получаемых фракций не соответствует требованиям, предъявляемым к товарным нефтепродуктам, поэтому фракции подвергают дальнейшей (вторичной) переработке.

Материальный баланс атмосферной перегонки западно-сибирской нефти:

Пределы выкипания, °С	Выход фракции, % (масс.)
Газ	1,1
Бензиновые фракции	
менее 62°С	4,1
62—85	2,3
85—120	4,5

120—140	3,0
140—180	6,0
Керосин	
180—240	9,5
Дизельное топливо	
240—350	19,0
Мазут	49,4
Потери	1,0

Вакуумная дистилляция

Вакуумная дистилляция — процесс отгонки из мазута (остатка атмосферной перегонки) фракций, пригодных для переработки в моторные топлива, масла, парафины и церезины, и другую продукцию нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Остающийся после этого тяжёлый остаток называется гудроном. Может служить сырьём для получения битумов и асфальта^[2].

Вторичные процессы

Целью вторичных процессов является увеличение количества производимых моторных топлив, они связаны с химической модификацией молекул углеводородов, входящих в состав нефти, как правило, с их преобразованием в более удобные для окисления формы.

По своим направлениям, все вторичные процессы можно разделить на три вида:

Углубляющие: каталитический крекинг, термический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование, гидрокрекинг, производство битумов и т. д.

Облагораживающие: риформинг, гидроочистка, изомеризация и т. д.

Прочие: процессы по производству масел, МТБЭ, алкилирования, производство ароматических углеводородов и т. д.

Риформинг

Каталитический риформинг

Каталитический риформинг — каталитическая ароматизация нефтепродуктов (повышение содержания аренов в результате прохождения реакций образования ароматических углеводородов). Риформингу подвергаются бензиновые фракции с пределами выкипания 85—180 °С^[3]. В результате риформинга бензиновая фракция обогащается ароматическими соединениями, и октановое число бензина повышается примерно до 85. Полученный продукт (риформат) используется как компонент для производства автобензинов и как сырьё для извлечения индивидуальных ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и ксилолы.

Гидроочистка

Гидроочистка — процесс химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре. Гидроочистка нефтяных фракций направлена на снижение содержания сернистых соединений в товарных нефтепродуктах. Побочно происходит насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений,

а также гидрокрекинг молекул углеводородов. Наиболее распространённый процесс нефтепереработки.

Каталитический крекинг

Каталитический крекинг — процесс термокаталитической переработки нефтяных фракций с целью получения компонента высокооктанового бензина и непредельных жирных газов. Сырьём для каталитического крекинга служат атмосферный и лёгкий вакуумный газойль, задачей процесса является расщепление молекул тяжёлых углеводородов, что позволило бы использовать их для выпуска топлива. В процессе крекинга выделяется большое количество жирных (пропан-бутан) газов, которые разделяются на отдельные фракции и по большей части используются в третичных технологических процессах на самом НПЗ. Основными продуктами крекинга являются пентан-гексановая фракция (т. н. газовый бензин) и нефтяной крекинг, которые используются как компоненты автобензина. Остаток крекинга является компонентом мазута.

Гидрокрекинг

Гидрокрекинг — процесс расщепления молекул углеводородов в избытке водорода. Сырьём гидрокрекинга является тяжёлый вакуумный газойль (средняя фракция вакуумной дистилляции). Главным источником водорода служит водородсодержащий газ, образующийся при риформинге бензиновых фракций. Основными продуктами гидрокрекинга являются дизельное топливо и т. н. бензин гидрокрекинга (компонент автобензина).

Коксование

Коксование — процесс получения нефтяного кокса из тяжёлых фракций и остатков вторичных процессов.

Изомеризация

Процесс получения изоуглеводородов (изобутан, изопентан, изогексан, изогептан) из углеводородов нормального строения. Целью процесса является получение сырья для нефтехимического производства (изоп из изопентана, МТБЭ и изобутилен из изобутана) и высокооктановых компонентов автомобильных бензинов.

Алкилирование

Алкилирование — введение алкила в молекулу органического соединения. Алкилирующими агентами обычно являются алкилгалогениды, алкены, эпоксисоединения, спирты, реже альдегиды, кетоны, эфиры, сульфиды, диазоалканы.

Тема 4. Методы термической переработки нефти и газа

Переработка нефти

Комплексная схема переработки нефти

Цель переработки нефти (**нефтепереработки**) — производство нефтепродуктов, прежде всего различных видов топлива (автомобильного, авиационного, котельного и т. д.) и сырья для последующей химической переработки.

Промышленные процессы переработки нефти можно условно подразделить на три основные стадии:

подготовка нефти - обессоливание, дегазация и обезвоживание;

первичная переработка - прямая (атмосферная) перегонка;
вторичная переработка - термические процессы (термический крекинг, коксование, пиролиз) и каталитические процессы (каталитический крекинг, риформинг, в том числе платформинг, гидрокрекинг)



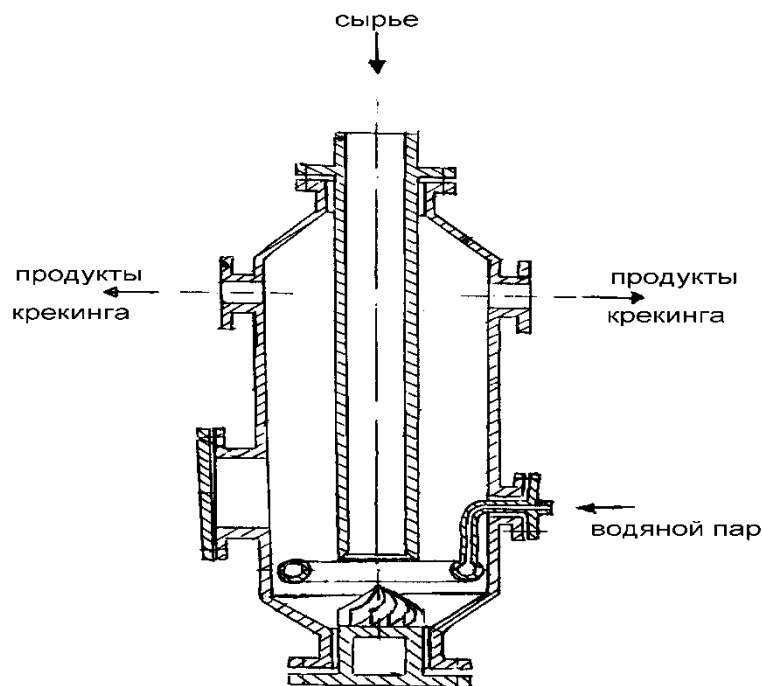
Процессы подготовки обеспечивают нефти, поступающей на переработку, параметры, необходимые для получения более качественных конечных продуктов, а именно низкую влажность и концентрации солей, отсутствие растворенных газов (метана, сероводорода и т.д.).

Первичная переработка, то есть прямая перегонка (ректификация) рассматривается в теме "Природные источники углеводородов". Рассмотрим подробнее методы **вторичной промышленной переработки** нефти.

Термические процессы: термический крекинг, коксование

Термический крекинг - высокотемпературная переработка нефти и ее тяжелых фракций с целью получения продуктов с более короткой углеводородной цепью и меньшей молекулярной массой.

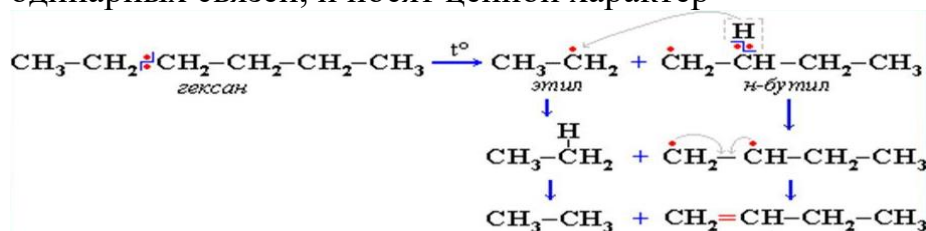
Расщепление молекул углеводородов протекает при высокой температуре (470–5500С) и повышенном (3-7 МПа) или пониженном (0,03-0,60 МПа) давлении. Процесс протекает медленно, при этом образуются преимущественно углеводороды с неразветвленной цепью. Промышленный термический крекинг проводится в специальных установках - реакторах:



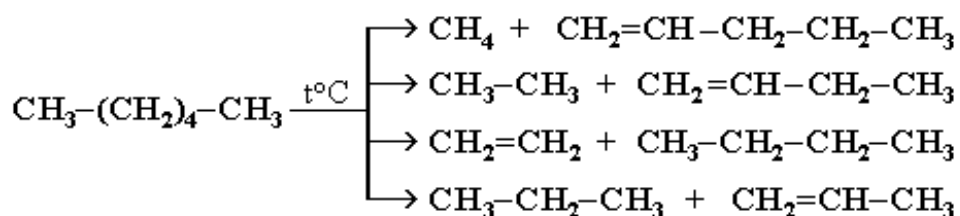
Таким образом, продуктами термического крекинга являются:
 легкие моторные и котельные топлива,
 непредельные углеводороды,
 высокоароматизированное сырье,
 нефтяной кокс.

Однако, продукты термического крекинга содержат значительно больше олефинов и меньше ароматических углеводородов и соединений с разветвленными цепями. Поскольку в бензине, полученном в результате термического крекинга, наряду с предельными углеводородами, содержится много непредельных углеводородов, то такой бензин обладает большей детонационной стойкостью, чем бензин прямой перегонки. Но, в то же время, повышенное содержание непредельных углеводородов делает бензин менее устойчивым при хранении, поскольку непредельные углеводороды легко окисляются и полимеризуются. При сгорании такого бензина могут засориться различные части двигателя.

Химические реакции при термическом крекинге протекают по свободно-радикальному механизму, сопровождающемуся гомолитическим разрывом одинарных связей, и носят цепной характер



Это приводит к образованию двойной связи в одном из продуктов реакции:



Коксование — разновидность глубокого термического крекинга, предусматривающая разложение при высокой температуре без доступа воздуха твердых и жидких горючих ископаемых с образованием летучих веществ и твердого остатка - кокса.

Коксование нефтяного сырья предусматривает его глубокий термический крекинг, при 450–5400С Сырьем для коксования служат тяжелые остатки прямой перегонки нефти, крекинга и пиролиза.

При коксовании происходят процессы деструкции (разрушения) и циклизации, конденсации и поликонденсации углеводородов, а также глубокого уплотнения высокомолекулярных соединений. При этом образуются газообразные, жидкие и твердые продукты:

углеводородные газы;

жидкие дистиллятные (бензиновые) фракции;

керосино-газойлевые фракции;

углеродистый остаток - коксовый "пирог"

Каталитические процессы: крекинг, риформинг (платформинг)

Каталитический крекинг — термохимическая переработка нефтяных фракций в присутствии катализатора с целью получения компонента высокооктанового бензина, легкого газойля и непредельных газов.

Каталитический крекинг обеспечивает глубокую переработку нефти. В качестве катализаторов процесса используются алюмосиликаты - группа природных и синтетических силикатов, комплексные анионы которых содержат кремний и алюминий: $[AlSiO_4]^-$, $[AlSi_4O_{10}]^-$, $[Al_2Si_3O_{10}]^{2-}$. К достоинствам технологии процесса относятся:

технологическая гибкость, то есть возможность перерабатывать различные нефтяные фракции с получением высокооктанового бензина и предельных и непредельных газов, богатого ;

возможность совмещения с другими процессами, например, с алкилированием, гидрокрекингом и др.

Каталитический крекинг, благодаря своей универсальности, занимает значительную долю в общем объеме переработки нефти.

Продуктами каталитического крекинга являются:

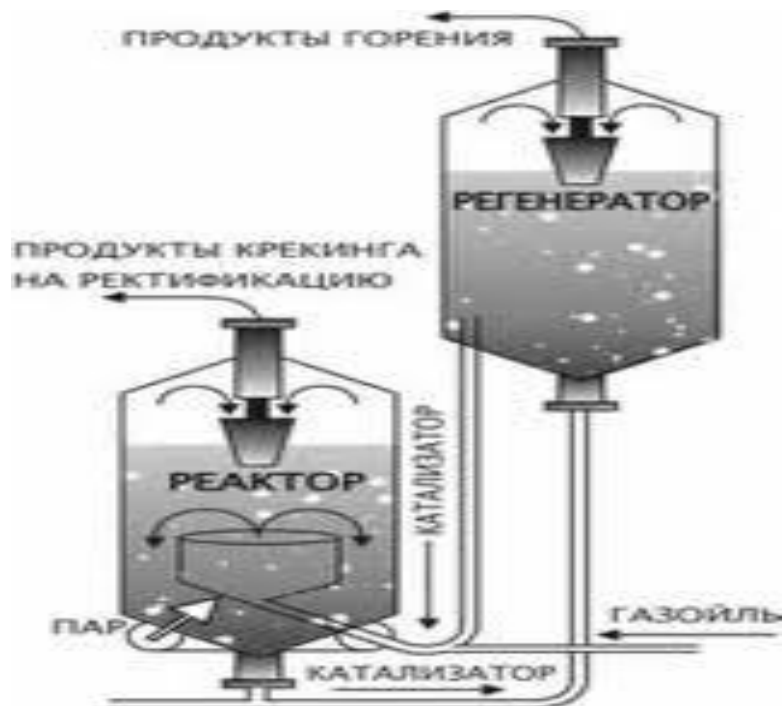
газы - пропилен, изобутан, бутены;

бензин, содержащий менее 1% бензола и 20-25% ароматических углеводородов, что соответствует международным стандартам Евро-4 и Евро-5;

легкий газойль - фракция 200–2700С, содержащая большое количество ароматических углеводородов, может использоваться для приготовления дизельного топлива;

тяжелый газойль - фракция, кипящая выше 2700С, содержит большое количество полициклических ароматических углеводородов и является прекрасным сырьем процесса коксования с получением высококачественного игольчатого кокса.

Схема установки каталитического крекинга приведена на рисунке и предусматривает многократное использование катализатора.



Характерной особенностью химизма каталитического крекинга являются: его избирательная активность к различным типам углеводородов, высокая скорость протекания реакций (значительно большая, чем при термическом крекинге), активное протекание процессов изомеризации.

Механизм протекания каталитического крекинга не полностью выяснен, но представляет собой комплекс сложных химических реакций, протекающих с образованием карбоний-катиона, чему способствует присутствие алюмосиликатного катализатора.

Схемы термического крекинга.

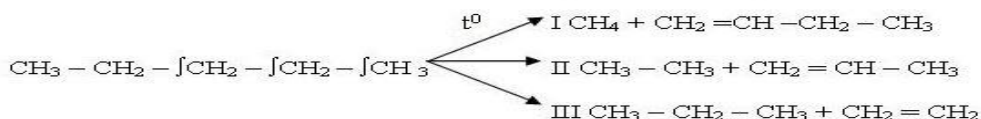
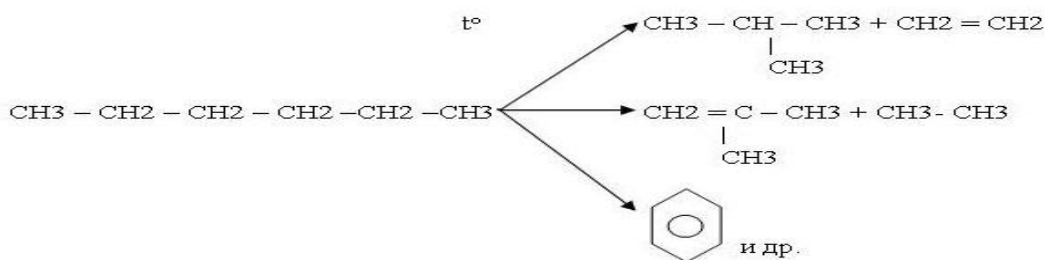


Схема каталитического крекинга.



Риформинг и платформинг

Каталитический риформинг (от англ. to reform — переделывать, улучшать) — процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов.

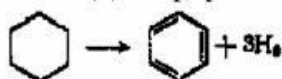
Риформинг представляет собой процесс каталитической изомеризации лёгких алканов, приводящий к образованию преимущественно ароматических соединений (бензола, толуола, ксилолов). Каталитическому риформингу также подвергают тяжёлые бензины (с пределами выкипания 80—180 °С), получаемые в процессе прямой перегонки с последующим гидроочищением.

Риформинг проводят в специальном реакторе при t 350–5200С, в присутствии водорода и на различных катализаторах: платиновых или полиметаллических, содержащих платину, рений, иридий, германий и др. Установки каталитического риформинга являются в настоящее время обязательным звеном почти каждого нефтеперерабатывающего завода.

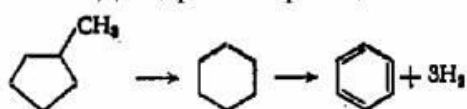
Каталитический риформинг - сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства. Основой процесса служат три типа реакций: дегидрирование и дегидроциклизация; изомеризация и гидрокрекинг. Наиболее важны реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов.

1. Реакции дегидрирования и дегидроциклизации.

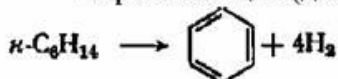
• Дегидрирование шестичленных циклоалканов.



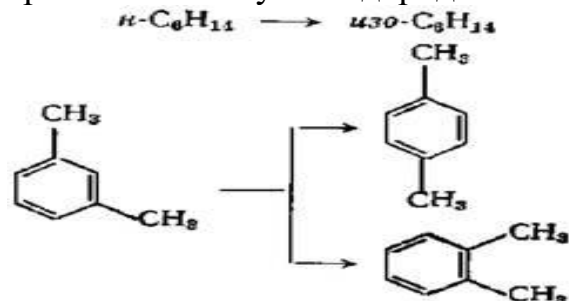
• Дегидроизомеризация пятичленных циклоалканов.



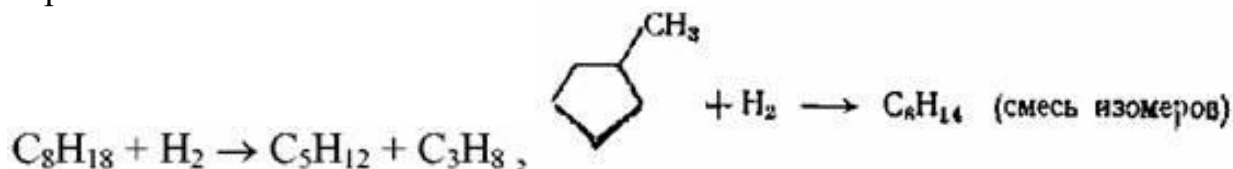
• Ароматизация (дегидроциклизация) алканов.



2. Реакции изомеризации пятичленных и шестичленных циклоалканов и ароматических углеводородов:



3. Реакции гидрирования (гидрокрекинга и гидрогенолиза), сопровождаются образованием газов:



В условиях риформинга протекают реакции, оказывающие негативное воздействие на эффективность работы катализатора. К ним относятся реакции распада сернистых, азотистых, хлорсодержащих соединений, а также реакции, приводящие к осаждению кокса на катализаторе.

Платформинг - разновидность процесса каталитического риформинга, в котором катализатором служит платина, нанесенная на окись алюминия. В результате платформинга получают высокооктановый бензин и ароматические органические соединения.

Тема 5. Оборудование и инструмент, применяемые в нефтегазопереработке

Оборудование и установки для нефти

Несмотря на значительное количество методов и операций, которые применяют при добыче нефти и газа, выбор оборудования, обеспечивающего непрерывное и качественное функционирование всей системы и необходимых технологических процессов, по-прежнему стоит на первом месте.



Кроме оборудования самих нефтяных скважин к ним относят также установки подготовки нефти, в которых происходит начальная подготовка продукции, получаемой из нефтяных скважин, сброс газа и воды, а также доочистка и подготовка сырья в соответствии с требованиями государственного стандарта.

Установка подготовки нефти (УПН) позволяет стабилизировать нефть и провести ее обезвоживание и обессоливание, т.е. предварительно разделить на нефть, попутный нефтяной газ и пластовую воду.

Набирает популярность использование полных комплексов, таких как установка комплексной подготовки нефти, для проведения первичной переработки и поэтапной обработки нефтепродуктов, производства смазочных масел, топливных смесей, а также для получения нефтяного сырья заданных свойств и качеств.

Организация таких комплексов должна включать в себя высокоэффективное технологическое оборудование.

Основное технологическое оборудование и установки для нефти



Сепаратор первой ступени, оборудованный входным устройством с высокой пропускной способностью. Он позволит принять газожидкостную смесь и отделить основной поток газа от жидкости и механических примесей. Это происходит на входных и промежуточных ступенях сепарации установки, осушки газа, низкотемпературной сепарации, нефтетранспортной системы, переработки газа. Вторая функция этой части – сброс основного объема переработанной воды.

Теплообменный аппарат с высоким коэффициентом теплопередачи – необходимое оборудование для подготовки нефти. Поскольку температура нагрева нефти является одним из основных факторов, которые непосредственно отражаются на КПД, удалении из эмульсии воды и соли, температуры свыше

60°С неоправданно высоки и приводят к дегазации нефти. Процесс сохранения ценных углеводородов требует высокого давления, что приводит к необходимости повышать прочность оборудования. Это косвенно влияет на цену конечной продукции, однако необходимо для обеспечения ее качества.

Тепловые центры, также известные в отдельном трубном или емкостном исполнении как блочные установки подготовки нефти. Их функция – собрать и подготовить продукцию, добытую из скважин. При этом необходимо обеспечивать глубокое обезвоживание, обессоливание, снижение упругости нефтяных паров и получение товарной нефти требуемого качества, а также сбрасываемых пластовых вод для дальнейшей транспортировки.

Сепаратор второй ступени. Оборудование этого типа полностью очищает природный и попутный нефтяной газ от воды, конденсата и веществ, предотвращающих образование гидратов углеводородных газов при их добыче, транспорте и подземном хранении, а также в ходе процессов первичной обработки нефти и газа.

Отстойник подтоварной воды. Необходим для обезвоживания нефтяных эмульсий. Наиболее часто применяемый метод обезвоживания – гравитационный отстой. Он применяется в тех отстойниках, где разделение происходит за счет различной плотности и скорости оседания жидкостей. Эмульсии перед помещением в отстойник уже прошли процесс разделения и частичного разрушения после демульсаторов (печей). Отстойники могут быть соединены последовательно или параллельно. При параллельном соединении возможна неравномерная загрузка их нефтью и водой. Это приведет к изменению технологического режима работы. Последовательное соединение обеспечивает лучший результат отделения воды от нефти, но достигается увеличением времени отстоя и удорожанием процесса.

Нагреватели, печи, электродегидраторы, насосы, емкости для смешивания различных жидкостей и реагентов также являются составляющими системы, эффектом от использования которой будет улучшение показателей качества или количества производимой продукции.

Схема построения системы сбора и подготовки нефти зависит от площади месторождения, дебитов скважин, физико-химических свойств перекачиваемой жидкости, рельефа местности и природных условий.

Вектор развития нефтеперерабатывающей промышленности сегодня – это применение малотоннажных установок по переработке нефти и газового конденсата, а также автоматизация процессов подготовки и откачки нефти.

Мобильность оборудования и установок – важное решение для добытчиков нефти

Все виды топлива, изготавливаемого из продукции нефтедобычи, пользуются стабильным и постоянно растущим спросом, в то время как ныне действующие нефтеперерабатывающие заводы не всегда могут удовлетворить спрос. Что неудивительно.

Старое оборудование требует огромных затрат на содержание инфраструктуры, транспортировку сырья и готовой продукции, экологию и безопасность, поддержание технических систем, уникального дорогостоящего крупномасштабного оборудования и огромных территорий промышленных зон.

Решение вышеперечисленных проблем нефтепереработки заключается в ориентировании на мобильное оборудование для подготовки нефти. Это небольшие модульные системы, в которых проходит весь комплекс процессов первоначальной подготовки нефти.

Модульные системы располагаются недалеко от месторождений и потребителей готовой продукции, быстро устанавливаются, устойчивы к любым климатическим условиям. Такие технологии уже широко применяются на территории Узбекистан.

В различных регионах созданы и успешно эксплуатируются серийные промышленные модульные установки подготовки нефти небольшого тоннажа. Они изготавливают нефтепродукцию и присадки к моторному топливу.

Установки работают практически без потерь: они потребляют мало энергии, безвредны для окружающей среды и работают на собственной оборотной воде.

Технологический процесс, адаптивный к используемому сырью, можно перенастраивать на выпуск продукции для различных целей, используя основные типы сырья:

нефть;

газовый конденсат;

смесь газового конденсата и нефти.

Возможность детально изучить технологии подготовки и перекачки нефти, рассмотреть их особенности и усовершенствования представится посетителям и участникам **международной выставки «Нефтегаз»** и Национального нефтегазового форума в «Экспоцентре».



С 1978 года ЦВК «Экспоцентр» является организатором выставки новейших достижений в топливно-энергетической отрасли.

В мероприятии примут участие представители ведущих компаний из разных стран, будут определены новые направления развития отрасли.

На выставке «Нефтегаз» обязательно будут представлено современное оборудование и установки для нефти и газа.

Тема 6. Добавки, которые улучшают качество нефтепродуктов

Присадка — препарат, который добавляется к топливу, смазочным материалам и другим веществам в небольших количествах для улучшения их эксплуатационных свойств. Добавки в топливо используются с целью улучшения процесса сгорания топлива, увеличения октанового или цетанового числа топлива, для более высокого сжатия топлива или выступают как ингибиторы коррозии или окисления смазочных материалов. Некоторые присадки используются для обеспечения технических параметров топлива, а некоторые - как альтернатива моторного топлива. То есть присадки используют в двух основных случаях:

- при изготовлении топлива для получения продукта, который удовлетворяет требованиям стандартов;
- при использовании стандартного топлива, для улучшения его эксплуатационных, экологических и эргономических характеристик.

Законодательство Добавки добавляют к смеси в процессе производства. Производители, таким образом, пытаются обеспечить параметры топлива, которое будет соответствовать техническим стандартам, без чего не была бы возможной продажа топлива в соответствии с законом. Во Всемирной хартии топлив. (1998 года) сформулированы жесткие требования, предъявляемые к моторным топливам и дизельным в частности. Обеспечить соответствие их показателей требованиям можно только с использованием присадок различного функционального назначения.

Поскольку некоторые присадки несут тяжелые экологические последствия, нормы на токсичные выбросы нормируются законодательно. Действующие в России и других странах бывшего Союза ССР нормы токсичных выбросов очень мягкие, по сравнению с США и странами Европы.

Введение пакета присадок позволяет получить топливо с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами.

Виды присадок

антидетонационные
депрессорные;
противоизносные;
восстанавливающие;
антидымные;
моющие;
антиокислительные;
диспергирующие;
ингибиторы коррозии;
катализаторы горения;
антитурбулентные.

Применение

Масляные присадки для двигателя добавляют в масло при его замене и замене топливных фильтров. Частицы, содержащиеся в присадках, очень мелкие, меньше микрона. Они свободно проникают внутрь двигателя через чистые фильтры. Топливные присадки добавляют в почти пустой бак перед заправкой бензобака. Частота применения присадок зависит от состояния двигателя и эксплуатационной необходимости. Каждый производитель присадок для двигателя дает подробную инструкцию по количеству и частоте применения присадок.

Применяемые в США присадки для обычных автомобилей обязательно проходят регистрацию в EPA, перед которой проводится анализ остатков сгорания и испарения присадок и проверка их безопасности



Антиоксиданты

Эти, стабилизирующие состав топлива присадки, блокируют реакции окисления или полимеризации расщепленных молекул углеводорода, тем самым замедляют или предотвращают ухудшение качества бензина или дизельного топлива. А так же увеличивают сопротивляемость топливной системы окислению и продлевают срок хранения нефтепродуктов.



Снижение зольности

Присадки для снижения зольности используются для предотвращения образования отложений в камерах сгорания и горелках, что упрощает обслуживание оборудования и делает сгорание более эффективным.



Бактерициды

Микроорганизмы в топливных системах могут ухудшать цвет и прозрачность топлива и приводить к коррозии резервуаров и трубопроводов, закупоривать системы фильтрации и способствовать возникновению запахов. Анаэробные организмы особенно опасны, поскольку они способствуют образованию вызывающего коррозию и обладающего неприятным запахом сероводорода.

Мы предлагаем биоцидные продукты для бензина, дизельного и биодизельного топлива, которые убивают или подавляют рост микробов в топливных резервуарах или трубопроводах и контролируют наличие микроорганизмов, обеспечивая поддержание качества топлива.



Цетано-повышающие присадки

Цетано-повышающие присадки корректируют сгорание в двигателе. Они способствуют раннему и равномерному воспламенению топлива, а так же препятствуют преждевременному сгоранию и чрезмерной скорости повышения давления в цикле сгорания. Цетановое число является показателем воспламеняемости дизельного топлива; Мы предлагаем цетано-повышающие присадки к дизельному и био-дизельному топливу.



ПТФ (Понижение Температуры Фильтруемости)

В холодную погоду воскообразные парафины в дистиллятном топливе начинают кристаллизоваться. Образовывающиеся, по мере увеличения кристаллов, частицы могут закупорить топливный фильтр, ограничить подачу топлива в двигатель. Для улучшения “хладо-текучести” топлива наша компания предлагает присадки, которые:

- Снижают температуру, при которой тяжелые парафины начинают образовывать кристаллы.
- Со-кристаллизуются с тяжелыми парафинами, способствуя формированию небольших независимых кристаллов, которые остаются жидкими и могут проходить через фильтр.

Присадки из нашего ассортимента помогут должным образом сохранить рабочие свойства нефтепродуктов в холодную погоду.



Температура помутнения

Присадки понижают температуру, при которой начинается осаждение парафина, тем самым обеспечивая превосходное действие топлива при холодной погоде.



Улучшители электропроводности

Эти присадки улучшают электропроводность топлива, что обеспечивает безопасное рассеивание статического заряда, не создавая искру. Мы предлагаем использовать их для дизельного и реактивного топлива.



Антикоррозийные присадки

Антикоррозийная присадка образует защитный слой, который предотвращает появление (от контакта с металлом) коррозионных веществ в

топливе и отталкивает воду. Антикоррозийные присадки так же снижают скорость коррозии металлов и сплавов.



Присадки для устранения помутнения

Вода в топливе может ухудшить работу двигателя. Присадки этой группы удаляют остаточную воду из очищенного топлива, которая даже на уровне менее 0,5 весовых процентов может рассматриваться как «мутность». Мы предлагаем присадки для снижения температуры помутнения для дизельного топлива.



Деэмульгаторы

Де-эмульгаторы используются для отделения воды от тяжелых топлив, таких как сырая нефть и мазут.



Сигнальные цветные маркеры

Сигнальные цветные присадки (мы предлагаем зеленые и красные) могут использоваться для идентификации и отслеживания продукции.



H₂S поглотители

Поглотители сероводорода (H₂S) широко используются на углеводородных и химических перерабатывающих установках. Эти специализированные химические вещества избирательно вступают в реакцию с H₂S и удаляют его, облегчая соответствие спецификациям продукта и технологического процесса. Используемые нами поглотители сероводорода специально разработаны для обработки сырой нефти и нефтепродуктов и позволяют достичь эффективного экономического решения.



Ингибиторы обледенения

Ингибиторы являются присадкой к авиационному топливу, предотвращающей образование льда в топливной системе и топливопроводах. Реактивное топливо может содержать небольшое количество растворенной воды, которая не проявляется в виде капель. По мере набора самолетом высоты температура падает, растворенная вода может выделиться и стать серьезной проблемой, если она замерзнет в топливной системе или фильтрах, блокируя поток топлива и останавливая двигатель.



Смазывающие присадки

Применяются, в основном, к дизельному топливу с низким содержанием серы, так как, с одной стороны, дизтопливо должно обладать смазывающей способностью для защиты компонентов (топливный насос, топливные форсунки) от преждевременного износа. А с другой стороны - при производстве низко-сернистого дизельного топлива, повышается степень гидроочистки - с целью сокращения содержания серы. При этом большая часть природной смазывающей способности уничтожается. Присадки восстанавливают смазывающую способность до требуемого уровня путем создания тонкого смазывающего слоя на металлической поверхности. Предоставляемые нами присадки действуют даже в самых холодных климатических условиях и получили сертификат «А», что позволяет использовать их, в том числе, и с новыми видами низко-сернистого дизельного топлива.



Поглотители меркаптана

Из-за своей летучести меркаптаны, как правило, создают неприятный запах, что является проблемой в местах хранения нефтепродуктов с меркаптаном, а также по всей протяженности используемых для транспортировки трубопроводов и вызывают коррозию металла. Используемые

нами поглотители могут быть применены как к сырой нефти, так и к нефтепродуктам.



Дезактиваторы металлов

Дезактиваторы металлов увеличивают устойчивость топлива к окислению.



Присадки маскирующие запахи

Присадки - одоранты, сделают нежелательный запах приемлемым с целью уменьшения жалоб.



Депрессоры температуры застывания

Депрессорные присадки предотвращают и подавляют затвердевание парафинового воска в сырой нефти и мазуте, обеспечивая стабильный поток топлива при более низких температурах.



Повышающие RON/MON присадки

Октановое число определяет способность топлива противостоять самовоспламенению. Применение присадок RON/MON улучшает сопротивление топлива к самовозгоранию. Мы предлагаем широкий ассортимент присадок для повышения октанового числа бензина (компонентов).

1.4. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

Тема 1. Подготовка нефти к переработке

Сырая нефть, которая добывается из скважин, не является объектом торговли, и в первую очередь она нуждается в отделении примесей и некоторых других манипуляциях, и потому **подготовка нефти к переработке** становится весьма важной задачей.

В составе сырой нефти можно видеть:

- Пластовую воду, которую необходимо отделить и вернуть в пласт,
- Попутные газы,
- Минеральные соли, которые оказываются растворенными в воде.

Все эти примеси мешают нормальной транспортировке нефти, ее хранению и переработке. И именно подготовительные работы позволяют привести такой материал в должный вид, убрав из него все лишнее. В процессе подготовки к переработке обязательно выполняются следующие операции: обессоливание материала и его дегидратация, удаление газов, которые растворены в нефти и стабилизация сырья.

Если рассматривать практику крупных месторождений, то необходимо отметить, что там подобные работы объединяются в рамках единого цикла, и они входят в систему сбора, транспортировки и обработки добываемых материалов.

В такой ситуации добытые среды направляются на замерные установки, в которых происходит отделение газа и отдельная оценка объемов этого продукта и нефти.

После этого происходит новое смешение нефти, газа и воды, и смесь поступает на коллектор, где вновь отделяется от нефти и отправляется на газоперерабатывающий завод, а нефть отправляется на станцию подгонки. Там газы отделяются окончательно и без остатка, а кроме того, нефть обессоливается и обезвоживается.

Вода очищается и снова закачивается в скважину, а очищенная нефть отправляется в резервуары, после чего ее проверяют на качество и объем. Если к качеству нареканий нет, то материал подается в товарный резервуар, после чего отправляется на переработку. Если качество оказывается неудовлетворительным, то ее снова очищают.

Современные тенденции в подготовке нефти к переработке

Если рассматривать современный подход к вопросу и перспективы, то в первую очередь следует подчеркнуть, что ведутся разработки методов магистральной транспортировки нефти в смеси с газом для доставки всего необходимого в рамках единого трубопровода.

При этом вязкость материала будет снижена, что позволит снизить расходы на его транспортировку, а кроме того, подобный подход позволит утилизировать попутные газы наиболее полным образом.

Как уже отмечалось, подготовка нефти к переработке предполагает также ее стабилизацию. В сырой нефти обычно бывает немало растворенных углеводородов легкого типа, которые способны выделяться в процессе хранения нефти и ее транспортировки, меняя состав данного материала.

Избегая риска загрязнения атмосферы и утери бензиновых фракций, которые обладают особой легкостью, в промышленности просто извлекают таковые до переработки материала. Именно этот процесс и называется стабилизацией, и в зависимости от ситуации применимыми оказываются разные варианты исполнения такой процедуры.

А такая подготовка нефти к переработке, как ее обезвоживание и обессоливание, проводится как на заводах по подготовке при местах добычи, так и на нефтепереработках, и в любом случае при выполнении таких работ приходится сталкиваться с необходимостью разрушения нефте-водяных эмульсий.

При промысле выполняют разрушение эмульсий естественного происхождения, которые возникают при добыче нефти, а что касается заводов переработки – тут работать приходится с искусственными эмульсиями, которые получают из-за промывки нефти водой для удаления солей.

Для того чтобы выполнить такую работу, применяют методы отстаивания, нагревания, а также специальные электрические и химические методы.

Таким образом, процесс подготовки такого материала к его дальнейшей переработке оказывается вовсе не однозначным и не простым, он весьма многогранен и сложен.

Выполнение такого рода работ реально только в профессиональных условиях под контролем опытных специалистов. А профессионализм в данной сфере строится не только на базовых познаниях, но и на возможности постоянного получения новой информации, свежих технологий и многого другого.

Все это реализуемо исключительно в профессиональной среде, с которой и необходимо иметь плотные связи.

Новые методы в подготовке нефти к переработке на выставке

К счастью, на сегодняшний день окунуться в нее вовсе не сложно и вполне реализуемо для каждого человека. Ведь выставки на данную тему проводятся в ЦВК «Экспоцентр» ежегодно, и они традиционно привлекают огромное число специалистов данной и смежных отраслей.

В таких условиях удается с завидной легкостью обзавестись профессиональными связями, найти партнеров и клиентов, поставщиков и исполнителей.

А кроме того, именно на выставках и других профильных мероприятиях удастся рассмотреть новые технологии и оборудование, всесторонне оценить прогресс.

Все это создает наилучшие условия для профессионального роста и развития, для вывода бизнеса на новый уровень и создания плотных деловых отношений.

Переработка нефти (нефтепереработка) — процесс производства нефтепродуктов, прежде всего различных видов топлива (автомобильного, авиационного, котельного и т. д.) и сырья для последующей химической переработки.

Первичные процессы

Первичные процессы переработки не предполагают химических изменений нефти и представляют собой её физическое разделение на фракции. Сначала промышленная нефть проходит первичный технологический процесс очистки добытой нефти от нефтяного газа, воды и механических примесей — этот процесс называется первичной сепарацией нефти

Подготовка нефти

Нефть поступает на НПЗ (нефтеперерабатывающий завод) в подготовленном для транспортировки виде. На заводе она подвергается дополнительной очистке от механических примесей, удалению растворённых лёгких углеводородов (C1—C4) и обезвоживанию на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ).

Атмосферная перегонка

Нефть поступает в ректификационные колонны на атмосферную перегонку (перегонку при атмосферном давлении), где разделяется на несколько фракций: лёгкую и тяжёлую бензиновые фракции, керосиновую фракцию, дизельную фракцию и остаток атмосферной перегонки — мазут. Качество получаемых фракций не соответствует требованиям, предъявляемым к товарным нефтепродуктам, поэтому фракции подвергают дальнейшей (вторичной) переработке. Материальный баланс атмосферной перегонки западно-сибирской нефти:

Пределы выкипания, °С	Выход фракции, % (масс.)
Газ	1,1
Бензиновые фракции	
менее 62°С	4,1
62—85	2,3
85—120	4,5
120—140	3,0
140—180	6,0
Керосин	
180—240	9,5
Дизельное топливо	
240—350	19,0
Мазут	49,4

Потери	1,0
---------------	-----

Вакуумная дистилляция

Вакуумная дистилляция — процесс отгонки из мазута (остатка атмосферной перегонки) фракций, пригодных для переработки в моторные топлива, масла, парафины и церезины, и другую продукцию нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Остающийся после этого тяжёлый остаток называется гудроном. Может служить сырьём для получения битумов и асфальта

Вторичные процессы

Целью вторичных процессов является увеличение количества производимых моторных топлив, они связаны с химической модификацией молекул углеводородов, входящих в состав нефти, как правило, с их преобразованием в более удобные для окисления формы.

По своим направлениям, все вторичные процессы можно разделить на три вида:

- Углубляющие: каталитический крекинг, термический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование, гидрокрекинг, производство битумов и т. д.
- Облагораживающие: риформинг, гидроочистка, изомеризация и т. д.
- Прочие: процессы по производству масел, МТБЭ, алкилирования, производство ароматических углеводородов и т. д.

Риформинг

Каталитический риформинг — каталитическая ароматизация нефтепродуктов (повышение содержания аренов в результате прохождения реакций образования ароматических углеводородов). Риформингу подвергаются бензиновые фракции с пределами выкипания 85—180 °C^[3]. В результате риформинга бензиновая фракция обогащается ароматическими соединениями, и октановое число бензина повышается примерно до 85. Полученный продукт (риформат) используется как компонент для производства автобензинов и как сырьё для извлечения индивидуальных ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и ксилолы.

Гидроочистка

Гидроочистка — процесс химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре. Гидроочистка нефтяных фракций направлена на снижение содержания сернистых соединений в товарных нефтепродуктах. Побочно происходит насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений, а также гидрокрекинг молекул углеводородов. Наиболее распространённый процесс нефтепереработки.

Каталитический крекинг

Каталитический крекинг — процесс термокatalитической переработки нефтяных фракций с целью получения компонента высокооктанового бензина и непредельных жирных газов. Сырьём для каталитического крекинга служат атмосферный и лёгкий вакуумный газойль, задачей процесса является расщепление молекул тяжёлых углеводородов, что позволило бы использовать их для выпуска топлива. В процессе крекинга выделяется большое количество жирных (пропан-бутан) газов, которые разделяются на отдельные фракции и по большей части используются в третичных технологических процессах на самом НПЗ. Основными продуктами крекинга являются пентан-гексановая фракция (т. н. газовый бензин) и нефтяной крекинг, которые используются как компоненты автобензина. Остаток крекинга является компонентом мазута.

Гидрокрекинг

Гидрокрекинг — процесс расщепления молекул углеводородов в избытке водорода. Сырьём гидрокрекинга является тяжёлый вакуумный газойль (средняя фракция вакуумной дистилляции). Главным источником водорода служит водородсодержащий газ, образующийся при риформинге бензиновых фракций. Основными продуктами гидрокрекинга являются дизельное топливо и т. н. бензин гидрокрекинга (компонент автобензина).

Коксование

Коксование — процесс получения нефтяного кокса из тяжёлых фракций и остатков вторичных процессов.

Изомеризация

Процесс получения изоуглеводородов (изобутан, изопентан, изогексан, изогептан) из углеводородов нормального строения. Целью процесса является получение сырья для нефтехимического производства (изоп из изопентана, МТБЭ и изобутилен из изобутана) и высокооктановых компонентов автомобильных бензинов.

Алкилирование

Алкилирование — введение алкила в молекулу органического соединения. Алкилирующими агентами обычно являются алкилгалогениды, алкены, эпоксисоединения, спирты, реже альдегиды, кетоны, эфиры, сульфиды, диазоалканы.

Тема 2. Физико-химические свойства нефти.

На столах обучающихся находится флакон с нефтью. Преподаватель предлагает встряхнуть его, обратить внимание на запах, цвет.

Учащиеся выполняют запись в тетрадях:

Нефть – маслянистая жидкость.

Цвет – темно-коричневый с красноватым оттенком. (Преподаватель обращает внимание на то, что нефть может быть черной с зеленым оттенком, красной, синей, светлой, даже белой, или бесцветной как вода (в Баку))

Запах – специфический.

Растворимость нефти в воде. Если стеклянной палочкой каплю нефти поместить на воду, то она расплывается, образуя на поверхности тончайшую пленку (10 л нефти могут покрыть 1 км²).

Определение плотности, температуры, удельного веса нефти, воды, соленой воды. На столе 3 образцы жидкости (нефть, вода, соленая вода) в лабораторных стеклянных стаканах. Измеряем температуру - термометром, плотность - ареометром. Результаты заносим в таблицу 1.

Таблица 1

Параметры	Единица измерения	Образцы		
		Нефть	Вода (пресная)	Вода (соленая)
Температура,	t, °C			
Плотность	ρ , кг/м ³			
Объем	V, м ³			
Удельный вес	m, т (кг)			

Объем берем 100 л. Переводим в м³. (1м³=1000л, 100л=0,1)

Рассчитываем удельный вес (массу) жидкостей по формуле:

$$m = \rho * V$$

Заносим результаты в таблицу 1.

Рефлексивно-оценочный.

Подведение итогов урока. Анализ работы на уроке.

Из чего состоит нефть?

От чего зависит цвет нефти?

Нефть растворим в воде?

Проводит нефть электрический ток?

Какая жидкость тяжелее всех? Почему?

Какая жидкость легче? Почему?

По плотности данная нефть относится к классификации (тяжелая, легкая)? П

Задание

Задание 1. Определите удельный вес сырой нефти, если плотность равна 0,853 кг/м³, а объем нефти – 1 м³.

Задание 2. Определите плотность сырой нефти, если удельный вес равен 20300 т, а объем нефти – 25 м³.

Задание 3. Определите объем сырой нефти, если плотность нефти равен 0,910 кг/м³, а удельный вес равен 20300 т.

Тема 3. Способы переработки нефти.

При бурении нефтяных и газовых скважин на поверхность извлекаются углеводороды, которые в настоящее время являются важнейшими мировыми энергоносителями. Нефтяное месторождение представляет собой промысел, расположенный в нефтеносной провинции.

Содержание статьи

- Этап первый – подготовка к первичной перегонке
- Нефть и продукты её переработки
- Первичная переработка нефти
- Вторичная переработка нефти
- Каталитический крекинг
- Риформинг
- Гидрокрекинг и гидроочистка
- Деасфальтизация и экстракция
- Коксование
- Изомеризация
- Алкинирование

Нефтедобыча и нефтепереработка, а также добыча природного газа, являются важнейшими современными отраслями мировой промышленности. Продукты из нефти и газа, получаемые современной промышленностью – это топлива различных видов, керосины, масла, мазуты, битумы, парафины, а также различные растворители, смазки, сажа, сырье для химической промышленности и прочие продукты нефтепереработки. Нефть и продукты, получаемые из этого полезного ископаемого, являются основными источниками энергии в настоящее время.



Переработка нефтепродуктов представляет собой весьма сложный процесс. В 2016-ом году объемы мировой добычи этого полезного ископаемого были огромны, и модернизация технологических процессов его переработки актуальна, как никогда. После доставки на предприятия нефтепереработки, нефть, перед тем, как из неё получают готовые к использованию продукты, проходит несколько этапов, а именно:

- подготовка к первичной переработке;
- первичная переработка нефти, в результате которой получают продукты перегонки нефти;
- вторичная переработка нефти и газа (продукт перегонки нефти улучшает свои качества);
- очистка полученных нефтепродуктов.

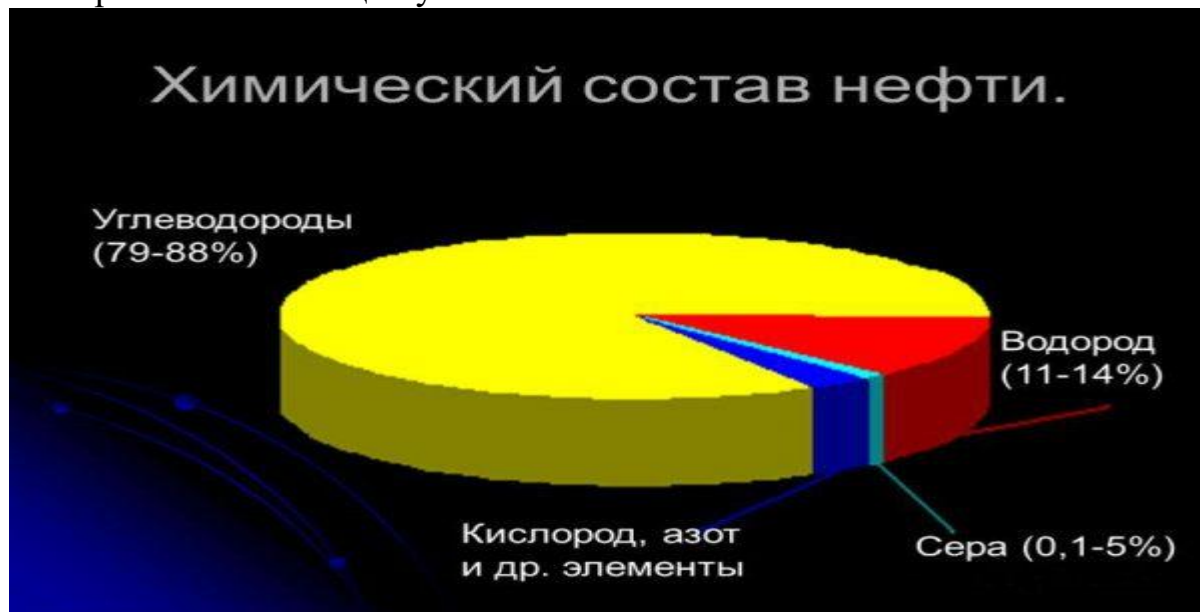
Получение нефти и нефтепродуктов может проводиться самыми разными методами. Далее мы рассмотрим, как готовят промышленную нефть и способы её переработки.

Этап первый – подготовка к первичной перегонке

Продукция нефтяных скважин, добываемая при бурении, содержит массу примесей, к которым относятся вода, соли, глина, частицы грунта песок и ПНГ (попутный нефтяной газ). Чем дольше эксплуатируется месторождение, тем больше обводняется нефтяной пласт, что увеличивает содержание в добываемом сырье воды и прочих примесей. Все это затрудняет транспортировку этих жидкостей по нефтепроводам и приводит к образованию в теплообменниках и прочих емкостях нефтяных отложений, что, в свою очередь, затрудняет нефтепереработку.

Промышленная нефть отличается от промысловой. Промысловая продукция содержит много нежелательных примесей, и чтобы избежать вышеуказанных сложностей, сырье подвергают процессу комплексной переработки нефти и газа (очистке), на первом этапе – механической, а после этого – тонкой. Кроме того, на этапе подготовки промысловая продукция разделяется в сепараторах на нефть и газ.

Большое количество воды и механических примесей удаляется путем отстаивания на холоде в герметичных резервуарах. Чтобы повысить эффективность дальнейшей переработки, сырую нефть после этого с помощью дополнительной обработки обезвоживают и обессоливают на специальных электрообессоливающих установках.



Во многих случаях из нефти и воды образуются трудно растворимые эмульсии, которые бывают двух видов:

- гидрофильная (нефть в воде);
- гидрофобная (вода в нефти).

Чтобы разрушить такие эмульсии, применяют следующие методы:

№	Полезная информация
1	механический
2	электрический
3	химический

К механическим способам относятся отстаивание и центрифугирование.

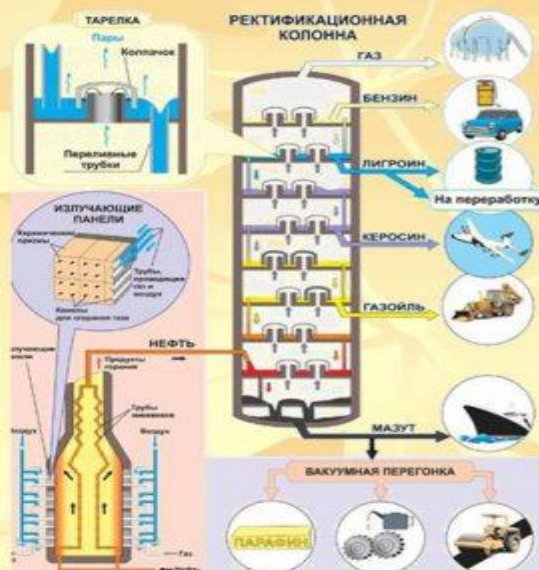
Поскольку нефть и вода обладают разными показателями плотности, отстаивание под давлением от 8-ми до 15-ти атмосфер с нагревом до 120-ти – 160-ти градусов легко разделяет нефть и воду в течение 2-3 часов. Испарение воды при этом не допускается.

Эмульсии также разделяют с помощью центробежных сил в специальных центрифугах, которые вращаются со скоростью 3500-50000 об/мин.

Переработка нефти.

Способы переработки нефти:

- Подготовка нефти к переработке
- Перегонка нефти
- Крекинг
- Пиролиз



Электрический метод предусматривает использование электродегидрататора, в котором электрическое воздействие объединяет водяные частицы, вследствие чего они быстрее отделяются от нефти.

Суть химического способа заключается в разрушении эмульсии посредством применения поверхностно-активных веществ, называемых деэмульгаторами. Деэмульгаторы растворяют адсорбционную пленку путем образования эмульсии противоположного типа. Такие методики, как правило, применяются в комплексе с электрическими способами.

Очень важным аспектом этих процессов является качественная утилизация образующихся отходов, которые способны нанести колоссальный вред экологическому состоянию окружающей среды, а, следовательно, и человеку.

Нефть и продукты её переработки Первичная переработка нефти

Сырая нефть представляет собой смесь различных углеводородов (с разными молекулярными весами и температурами кипения) и сернистых, кислородных и азотистых органических соединений. Цель первичной нефтепереработки – разделить прошедшую предварительную подготовку нефть и газы на отдельные углеводородные фракции. Такая перегонка позволяет получить целый спектр нефтепродуктов и полуфабрикатов. Продукт перегонки нефти называется прямогонным.

Этот процесс основан на разности температур кипения различных групп углеводородов. В результате сырая нефть разделяется на различные светлые и темные фракции, являющиеся прямогонными нефтепродуктами.

При первичной нефтеперегонке используют:

- однократное испарение;
- многократное испарение;
- постепенное испарение.

В первом случае сырье нагревают до заданной температуры, в результате чего образуются пары. Когда заданная температура достигнута – смесь

жидкости и паров попадает в испаритель, в котором жидкость и пар разделяются.

Многократное испарение – это череда однократных испарений, с постепенным повышением температуры нагрева. Суть постепенного испарения – малое изменение состояния перерабатываемого сырья в процессе каждого однократного испарения.

Основное оборудование, с помощью которого получают продукт перегонки нефти при первичной переработке – это ректификационные колонны, трубчатые печи и теплообменники.

Такая перегонка не позволяет выделить из полученных фракций отдельных высокочистых углеводородов, которые используются в качестве сырья для получения ксилола, толуола, бензола и так далее. Чистые углеводороды получают путем введения в перегонные установки дополнительных веществ, которые увеличивают разности показателей летучести разделяемых компонентов.

Продукт перегонки нефти, полученный в результате первичной переработки, как правило, не используется в качестве готового. Цель этого этапа – определить основные характеристики и свойства конкретной нефти, на основании которых выбирается вид процесса дальнейшей переработки, которая на выходе и дает конечный продукт перегонки нефти.

Основными продуктами первичной переработки нефти являются:

- газ (бутан, пропан);
- бензиновые фракции;
- керосиновый дистиллят;
- дизельное топливо или газойль;
- смазочные масла;
- остаток (мазут).



Вторичная переработка нефти

Как было сказано выше, физико-химические характеристики нефти, а также потребность в конкретном конечном нефтепродукте, определяют способ дальнейшей переработки современными методами. Вторичная

нефтепереработка – это термическое и каталитическое воздействие на прямогонный продукт переработки нефти, которое меняет природу содержащихся в нем углеводородов.

Основные способы переработки нефти на этой стадии делятся на:

- топливные;
- топливно-масляные;
- нефтехимические.

Топливные методики, при помощи которых перерабатывают продукты прямой перегонки, используют для получения автомобильных бензинов высокого качества, дизельных топлив (зимнего и летного типа), а также реактивных и котельных топлив. Цель топливного метода – получить из тяжелых фракций моторное топливо того или иного вида.

Основные методы переработки нефти на этом этапе таковы:

- термический крекинг (без применения катализаторов);
- каталитический крекинг (с использованием катализаторов);
- гидрокрекинг;
- каталитический риформинг;
- термический риформинг;
- гидроочистка и так далее.

Топливоно-масляная переработка позволяет получать топлива, смазочные масла и асфальтовые фракции. К ней относятся деасфальтизация и экстракция. *Самое большое число разнообразных готовых нефтепродуктов дает нефтехимическая переработка.*

Основными продуктами вторичной переработки нефти являются:

- топлива;
- масла;
- синтетический каучук;
- азотные удобрения;
- различные виды пластмасс;
- моющие средства;
- синтетические волокна;
- жирные кислоты;
- эфиры, спирты, ацетон, фенол и так далее.

Каталитический крекинг

Этот процесс переработки нефти заключается в использовании для ускорения химических реакций катализатора, но – без изменения сути таких реакций. Крекинг-процесс – это реакция расщепления, которое происходит при прогон нагретого до состояния пара сырья через вышеупомянутый катализатор.

Риформинг

Этот процесс в основном используется для получения высокооктанового бензина. Такая промышленная переработка нефти действует только на парафиновые фракции, которые кипят в температурном диапазоне от 95-ти до 205-ти градусов Цельсия.

Риформинг бывает термическим и каталитическим.

В первом случае фракции, полученные в результате первичной нефтепереработки, подвергают воздействию высоких температур без применения катализатора.

Каталитический риформинг подразумевает воздействие на сырье как высокими температурами, так и катализаторами.

Гидрокрекинг и гидроочистка

Данные методы применяют для получения бензиновых фракций, дизельного и реактивного топлива, а также сжиженных газов и смазочных масел. Их принцип – воздействие водородом на фракции с высокой температурой кипения с применением катализатора. Процесс гидрокрекинга фракции также подвергаются гидроочистке, суть которой – удаление серы и прочих примесей.

Тема 4. Методы улучшения качества нефтепродуктов

Добыча и обработка нефти, как одна из отраслей современной промышленности, имеет все предпосылки для стремительного и перспективного развития. Это связано тем, что экспорт нефти и нефтепродуктов обеспечивают значительную часть поступлений в бюджет нашей страны.

Именно поэтому вкладываются огромные средства в развитие технологий, позволяющих улучшить качество и сократить расходы на добычу и переработку нефти. Особое внимание направлено на разработку месторождений так называемой тяжелой нефти, поскольку ее запасы существенно превышают запасы обычной нефти. Отличие тяжелой нефти состоит в том, что ее состав обогащен содержанием серы, смолистых веществ, парафина, поэтому ее добыча, транспортировка и переработка требуют применения специальных технологий.

Химический состав нефти зависит от периода ее формирования и может значительно отличаться. Это влияет на ее вязкость: она может иметь консистенцию воды, а может иметь достаточно плотную текстуру. Для перекачивания нефти с различной степенью вязкости используются шнековые винтовые насосы с щадящим принципом действия. Они могут обрабатывать различное сырье, поэтому подходят для разных типов и соотношений углеводородов. В процессе переработки элементы могут смешиваться или перекачиваться отдельно через специальные обогатительные установки и химические реакторы.

Потому как нефтяная промышленность имеет хорошие перспективы развития, значительные инвестиции вкладываются в методы улучшения ее качества. Одним из самых распространенных способов повышения качества нефти является химический, который заключается в использовании различных реагентов, предотвращающих ее обводнение. В этом случае используются химические агрегаты, которые не оказывают вредного влияния на саму нефть, но, тем не менее, способствуют росту производительности скважины. Для того чтобы химические реагенты поступили в межпластовое пространство скважины, используется специальное оборудование. В основном, для этого применяются центробежные насосные агрегаты, которые не только доставляют препараты в жидкость, но и производят замер его концентрации.

Несмотря на усилия, направленные на увеличение добычи тяжелой нефти и повышение ее качественных характеристик, объемы ее добычи остаются низкими, поскольку технологии освоения таких залежей еще недостаточно развиты и освоены. Широко известно, что проблеме *повышения качества нефтепродуктов* во всей мире уделяется всевозрастающее внимание. В настоящее время в отечественной и зарубежной периодической печати накопилось большое количество материалов по методикам расчета сопряженных свойств различных углеводородных смесей, которые должны быть обобщены и доведены до сведения всех специалистов отрасли, поскольку вопрос о свойствах является одним из наиболее общих и фундаментальных, определяющих качество проектных разработок. Вместе с тем в печати отсутствует монографии и тематические обзоры, посвященные этой проблематике. Опубликование такого обзора значительно облегчит труд проектировщиков. При этом большое значение имеет квалифицированный выбор формул для расчета свойств, поскольку до сих пор нет единых общепринятых выражений для вычисления физико-химических свойств веществ. Неквалифицированный выбор математических выражений для расчета свойств приводит к снижению точности данных, к менее надежному экстраполированию за границы области применимости коэффициентов в аппроксимациях.

НПЗ с целью углубления переработки нефти и *повышения качества нефтепродуктов* выполнялись неудовлетворительно, а в последние годы ряд компаний практически прекратили ранее начатую модернизацию этих предприятий.

В работе конференции много внимания было уделено проблеме *повышения качества нефтепродуктов* (топлив, битумов, кокса), получаемых из высокосернистых нефтей, доведения их до уровня стандартов мирового рынка и вопросам производства из них сырья для нефтехимического синтеза надлежащей степени чистоты. Были обсуждены также задачи, вставшие перед НПЗ, в области защиты атмосферы и водоемов от загрязнения при переводе последних на переработку высокосернистых нефтей и вопросы борьбы с коррозией аппаратуры и оборудования.

В последнее время ставится задача углубления переработки нефти и *повышения качества нефтепродуктов*. Эта задача на установках АВТ решается путем организации мероприятий, направленных на увеличение отбора дистиллятных фракций как в атмосферной, так и в вакуумной колоннах и обеспечение их четкого выделения.

В последнее время ставится задача углубления переработки нефти и *повышения качества нефтепродуктов*. Эта задача на установках АВТ решается путем организации мероприятий, направленных на увеличение отбора дистиллятных фракций, как в атмосферной, так и в вакуумной колоннах, и обеспечение их четкого выделения.

В последнее время ставится задача углубления переработки нефти и *повышения качества нефтепродуктов*. Эта задача на установках АВТ решается путем организации мероприятий, направленных на увеличение отбора дистиллятных фракций как в атмосферной, так и в вакуумной колоннах и обеспечение их четкого выделения.

Тема 5. Методы очистки газов

1 Механическая очистка газов

2 Каталитические методы газоочистки

3 Абсорбция

1.1 Механическая очистка газов

Механическая очистка газов ориентирована на задержание твердых крупных частиц. Сухой способ газоочистки основан на установке в трубах фильтров. В основе мокрого способа - взаимодействие с водой и последующее осаждение примесей. Получило распространение фильтрование для улавливания тонких компонентов.

Способы, которыми осуществляется газоочистка от летучих примесей:

1. Абсорбционная;
2. Адсорбционная;
3. Селективная газоочистка;
4. Термическую обработку
5. Каталитическая газоочистка.

Очистка газов от твердых крупных частиц:

- сухой способ газоочистки - основан в основном на установке в трубах фильтров
- мокрый способ - взаимодействие газов с водой и последующее осаждение примесей
- фильтрование - получило распространение для улавливания тонкодисперсных компонентов
- прочие методы

Сухие способы очистки газов. Наиболее распространены уловители, в которых осаждение твердых или жидких частиц происходит вследствие резкого изменения направления или скорости газового потока (аппараты типа "ВЗП", "Циклоны", пылесадительные камеры). Среди этих аппаратов газоочистки, применяемых, как правило, только для улавливания сравнительно крупных частиц (? 5 мкм), максимальной эффективностью обладают аппараты очистки газов от пылей типа «ВЗП» (встречные закрученные потоки) с эффективностью очистки до 99%.

Мокрые способы очистки газов. Основаны на контакте газового потока с промывной жидкостью (обычно водой). Большинство схем газоочистки имеют обратное водоснабжение: жидкость вместе с шламом из газопромывателей направляют в отстойники для отделения от твердых частиц и повторного использования; при наличии в шламе ценных веществ его обезвоживают, а уловленные ценные твердые вещества используют. Метод используют для улавливания тонкодисперсных пылей или туманов.

Фильтрование. При этом способе газоочистки газовые потоки проходят через пористые фильтрующие системы, пропускающие газ, но задерживающие твердые частицы. Фильтры служат для улавливания весьма тонких фракций пыли (менее 1 мкм) и характеризуются высокой эффективностью при очистке газов, однако, требуют частой замены или очистки фильтрующих материалов.

Электрическая очистка газов. Основана на ионизации электрическим зарядом под действием постоянного электрического тока (напряжением до 90 кВ) взвешенных в газах твердых и жидких частиц с последующим осаждением их на электродах.

Очистка газов осуществляется, в частности, с целью технологической подготовки газов, газовых смесей и извлечения из них ценных веществ, а также для предотвращения загрязнения атмосферного воздуха вредными отходами.

Основные методы, которыми осуществляется газоочистка от летучих примесей:

- каталитическая газоочистка;
- абсорбционная;
- адсорбционная;
- селективная газоочистка;
- термическая обработка.

1.2 Каталитические методы газоочистки

Применяются, как правило, для глубокой очистки технологических газов. Суть способа - вступление в реакцию различных веществ при наличии катализатора. Для очистки газов в промышленности используют следующие катализаторы: оксиды железа, хрома, меди, цинка, кобальта, платины и т.д. Данные вещества в процессе газоочистки наносятся на поверхность носителя катализатора, помещенного внутри аппарата-реактора. Необходимо следить, чтобы внешний слой катализатора не был поврежден. В противном случае газоочистка не осуществляется в полном объеме, выбросы в атмосферу вредных веществ превышают допустимые показатели. Требования к оборудованию для производства очистки газов с каждым днем ужесточаются. Следует анализировать уровень выбросов, контролируя весь процесс.

Наиболее крупным источником выбросов в атмосферу твердых частиц - таких как сажа, пыль, зола; газовых примесей - оксидов серы SO_2 , SO_3 ; азота NO_x ; а также оксидов углерода CO , CO_2 - является энергетика. На долю ТЭС приходится около 60% дымовых газовых выбросов (и в том числе NO_x) от общего поступления оксидов азота в атмосферу.

Каталитические методы очистки газов применяют часто для предварительной очистки технологических газов.

Каталитические методы газоочистки основаны на взаимодействии примесей с другими газообразными компонентами в присутствии катализатора преимущественно при 300-400 °С и высоких объемных скоростях газа (500 - 3000 ч⁻¹). Катализаторы - оксиды Fe, Cr, Cu, Zn, Co, Pt, Pd и др., которые наносят на носитель, имеющий развитую поверхность или на металлические материалы (проволоку, сетку, ленту из легиров. стали, Ti, анодированный Al и т.п.); активные бокситы и уголь, цеолиты, гопкалит (марганцевомедный катализатор.) и др. Процесс каталитической газоочистки проводят, как правило, в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Для большинства катализаторов во избежание их забивки и дезактивации, содержание инертных твердых примесей в газе не должно превышать 1,5 мг/м³.

К каталитическим методам газоочистки относятся окисление примесей с применением O_2 или их восстановление так называемым газом-восстановителем (например, гидрирование при использовании H_2). Окисляют

обычно: кислородсодержащие органические соединения до CO_2 и H_2O , например: спирты и эфиры (очистка от ЛОС)

Каталитическая очистка газов с применением газа-восстановителя используется:

- для гидрирования сераорганических соединений SO_2 в H_2S (например, на кобальтмолибденовом катализаторе при $300-400\text{ }^\circ\text{C}$) с последующим улавливанием образовавшегося H_2S оксидом ZnO или после охлаждения газа растворами алканоламинов;
- восстановления метаном или конвертированным природным газом SO_2 и паров S в H_2S с его селективным извлечением в производстве серы (кобальтмолибденовый или никельмолибденовый катализатор при $300-450\text{ }^\circ\text{C}$);
- восстановления NO_x до N_2 оксидов азота, например, в отходящих газах производства HNO_3 , с помощью CH_4 или H_2 (при $800-900\text{ }^\circ\text{C}$), которые одновременно связывают O_2 , содержащийся в газе, в CO_2 и H_2O , или селективного восстановления с использованием NH_3 (при $200-270\text{ }^\circ\text{C}$) в присутствии катализаторов на основе Pt или Pd .
- и в ряде других способов каталитической очистки.

1.3 Абсорбция

Адсорбционные методы очистки газов с использованием активных твердых адсорбентов таких как активированные угли или цеолиты наиболее часто применяют для улавливания органических соединений.

Обе группы методов очистки газов могут быть циклическими и нециклическими. В первом случае отработанный жидкий или твердый сорбент регенерируют нагреванием, понижением давления, продувкой инертным газом или воздухом, отпаркой водяным паром или химическими способами; продукты десорбции перерабатывают или выбрасывают. Если восстановить поглотительную способность сорбента полностью не удастся, не регенерируемые соединения частично выводят из системы и добавляют соответствующее количество свежего сорбента. В нециклических методах отработанный сорбент целиком заменяют. Данные методы применяются, в частности, при очистке газов от аммиака и для улавливания ЛОС.

В этих методах сероводород поглощают растворами моноэтаноламина и триэтаноламина. Преимущественно используют 15 - 20%-й водный раствор моноэтаноламина, поскольку он обладает большей поглотительной способностью на единицу массы растворителя, большей реакционной способностью и легко регенерируется. органических соединений).

Абсорбция водой. При абсорбции диоксида азота водой в газовую фазу выделяется часть оксида азота, скорость окисления которого при низких концентрациях мала:

Для утилизации оксидов можно использовать разбавленные растворы пероксида водорода с получением азотной кислоты:

Основным фактором, определяющим экономику процесса, является расход пероксида водорода. Он приблизительно равен 6 кг на 1 т кислоты в сутки.

Разработан процесс очистки газов водой и циркулирующей. Физическая абсорбция оксидов азота в азотной кислоте увеличивается с ростом

концентрации кислоты и парциального давления . Увеличение поверхности контакта способствует протеканию процесса, так как на границе раздела фаз идет реакция окисления NO в NO₂. Для интенсификации процесса используют катализатор. Степень очистки может достигать 97%.

Селективная газоочистка включает три группы методов очистки газов: абсорбционные циклические с применением водных щелочных растворов неорганических и органических веществ; окислительные адсорбционные (хемосорбционные); абсорбционно-десорбционные с регенерацией поглотителя путем отпарки. При этом содержание, например, H₂S в очищенном газе достигает при применении методов первой и второй групп не более 20 мг/м³, третьей - не более 1-2 г/м³.

Термические методы очистки газов. Применяются в газоочистке для удаления или обезвреживания газо- и каплеобразных, а также твердых неорганических и органических примесей. Заключаются в превращении их при повышенных температурах в менее токсичные вещества, которые могут быть удалены в атмосферу либо уловлены.

Термическое дожигание осуществляется при температурах 800-1200°C путем термического разложения примесей. При необходимости сжигают дополнительное количество топлива, используя различные способы регенерации теплоты продуктов сгорания (утилизация теплоты отходящих газов в теплообменниках, например, с целью получения водяного пара, горячей воды и др.).

Щелочно - гидрохиновый метод сущность метода в поглощении сероводорода щелочными растворами гидрохинона. При регенерации растворов выделяются элементарная сера и тиосульфата натрия. Гидрохинон является катализатором. Чем выше концентрация хинона в растворе, тем активнее раствор.

Магнетитовый метод диоксид серы в этом случае поглощают оксид - гидроксидом магния. В процессе хемосорбции образуются кристаллогидраты сульфита магния, которые сушат, а затем термически разлагают на - содержащий газ и оксид магния. Газ перерабатывают в серную кислоту, а оксид магния возвращают на абсорбцию

Известняковые и известковые методы достоинством этих методов является простая технологическая схема, низкие эксплуатационные затраты, доступность и дешевизна сорбента, возможность очистки газа без предварительного охлаждения и обеспыливания.

На практике применяются известняк, мел, доломиты, мергели. Известь получают обжигом карбонатных пород при температуре 1100 - 1300С.

Фосфатный процесс для абсорбции сероводорода фосфатным методом применяют растворы, содержащие 40 -50% фосфата калия.

Из раствора сероводород удаляют кипячением при 107 - 1150С. Коррозии кипятильников при этом не наблюдается. Растворы стабильны, не образуют продуктов, ухудшающих их качество. Достоинством процесса является также селективность раствора к сероводороду в присутствии .

2. Аппараты для очистки газов

В практике химических производств нередко приходится подвергать разделению неоднородные газовые системы (пыли и туманы). Газы можно

очищать от взвешенных в них твердых или жидких частиц под действием сил тяжести, центробежных и электростатических сил, а также промывкой и фильтрацией газов. Промышленное осуществление каждого из этих способов связано с применением соответствующей аппаратуры: газовых отстойников, центробежных пылесадителей, электрических фильтров, гидравлических пылеуловителей и газовых фильтров.

Тема 6. 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).

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 нефти

Соединения сырой нефти – это сложные вещества, состоящие из пяти элементов – С, Н, S, О и N, содержание этих элементов колеблется в диапазонах 82–87% (С), 11–15% (Н), 0,01–6% (S), 0–2% (О) и 0,01–3% (N). Углеводороды – основные компоненты нефти и природного газа. Метан CH_4 – простейший углеводород, одновременно 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 C_nH_{2n+2}) относительно стабильны и неспособны к химическим взаимодействиям. Соответствующие олефины (C_nH_{2n}) и ацетилены (C_nH_{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 нефти. 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 (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. Они могут быть получены дегидрированием циклогексанов нефти с использованием катализаторов и высоких температур. Ароматические углеводороды нежелательны с точки зрения экологии.

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 СН-группы заменены на атом серы. Большая часть сернистых соединений сосредоточена в тяжелых фракциях нефти, соответствующих гидрированным тиофенам и тиофенам. Сера существенно ухудшает качество нефти и ухудшает экологию. Сернистые соединения обычно имеют резкий неприятный запах и часто коррозионноактивны как в природном виде, так и в виде продуктов горения. Существует много технологий сероочистки.

Кислородные соединения. Некоторые имеющиеся в нефти кислородные соединения относятся к нафтеновым кислотам. Соединения этого типа встречаются довольно часто, и содержание их в некоторой нефти России достигает более 1%. 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 ОН), 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 нефти экономически выгодно, даже несмотря на их низкое содержание (менее 0,01%).

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

Неорганические соединения. Почти вся нефть содержит небольшое количество неорганических соединений, которые остаются в виде золы после сгорания нефти. 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

ванадийсодержащей нефти. 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 сырой нефти 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 нефть различна и изменяется от парафиновой, которая состоит большей частью из парафиновых углеводородов, до нафтеновой или асфальтеновой, которая содержит в основном циклопарафиновые углеводороды; существует много промежуточных или смешанных типов. Парафиновая нефть по сравнению с нафтеновой или асфальтеновой содержит больше бензина и меньше серы и является главным сырьем для получения смазочных масел и парафинов. Нафтеновые типы сырой нефти содержат меньше бензина, но больше серы и мазута, а также асфальта.

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 точкой кипения –161° С до мезитилена (ароматического углеводорода), с точкой кипения 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.

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°C , 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, точка кипения которых отличается менее чем на 6°C . 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°C .

Термический крекинг

Склонность к дополнительному разложению более тяжелых фракций сырой нефти 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 $290\text{--}400^{\circ}\text{C}$, 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 бензолподобные 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 около 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 около 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 парообразной 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 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 газойль 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, различающиеся 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 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 (точка кипения -42°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°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 точки кипения $30\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Некоторые бутаны,

кипящие при температуре ниже 38°C , имеет 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 > н-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 $30\text{--}200^{\circ}\text{C}$. 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 $98\text{--}104^{\circ}\text{C}$. 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 пекарнях, 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 *n*-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.

Реактивное топливо.
Реактивное нефтяное топливо может быть керосиновым либо нафтенным.

Состоит главным образом из бензина прямой перегонки или керосина в топливе керосинового типа либо топливе №1 нафтенного 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. Микросталлические 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 нефти 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.

1.6. САМОСТОЯТЕЛЬНЫЕ ЗАНЯТИЯ

Студенты, изучающие предмет «Химия нефти и природного газа», работают самостоятельно на основе независимой системы обучения, чтобы закрепить теоретические знания, полученные на занятиях, и развить навыки решения практических задач в промышленности. В то же время студентам рекомендуется изучить дополнительную литературу, а также подготовить и представить реферат через Интернет-сайты.

№	Темы самостоятельные занятия
1	Подготовка к практическим занятиям
2	Подготовка к лабораторным занятиям
3	Подготовка к семинарам
4	Гетероатомные соединения в нефти.
5	Процесс пиролиза углеводородов.
6	Производство и свойства ацетилена

ПРИЛОЖЕНИЕ

2.1. ГЛОССАРИЙ

Абсолютная влажность – массовое содержание водяных паров, содержащихся в м³ газа при нормальных условиях.

Абсорбция – процесс поглощения паров воды или других компонентов при прохождении газа через массу жидкого поглотителя – абсорбента.

Адгезия – прилипание, использование сил поверхностного натяжения и применения с целью удаления их газа капельной жидкости и механических частиц.

Адсорбция – извлечение из газа водяных паров и конденсата твёрдыми поглотителями (адсорбентами), имеющими исключительно большую поверхность пор.

Барботаж – пропускание через жидкость газа под давлением, применяется для интенсивного перемешивания или поглощения.

Водозаборная скважина – скважина водоснабжения буровых установок и системы нагнетания воды в продуктивные пласты.

Газовый фактор – суммарное количество газа, извлекаемое из нефтяного пласта, как в свободном виде, так и выделяющегося после различных ступеней сепарации нефти.

Глобула воды (нефти) – парообразующая частица в дисперсной среде.

Деэмульгаторы – поверхностно-активные вещества (ПОВ), применяемые для разрушения нефтяных эмульсий, обладающие гораздо большей активностью, чем эмульгаторы.

Дисперсионная среда – жидкость, в которой размещаются мельчайшие капли другой жидкости.

Дисперсионная фаза – жидкость, размещённая в виде мелких капель в дисперсионной среде.

Диффузор – расширяющаяся часть трубы (центробежного насоса или компрессора), в которой происходит уменьшение скорости потока жидкости или газа и кинетическая энергия переходит в потенциальную при этом происходит повышение давления.

Добывающая (эксплуатационная) скважина – скважина, предназначенная для добычи (извлечения) нефти, газа или конденсата.

Дросселирование – процесс понижения давления в потоке без совершения внешней работы и без подвода и отвода теплоты при прохождении через местное гидравлическое сопротивление.

Дроссель – сужающее устройство.

Зажигательная скважина – скважина образования очагов подземного горения нефти при применении тепловых методов разработки.

Залежь – скопление нефти и газа в ловушке одного или нескольких гидродинамических связанных пластов – коллекторов.

Изверженные горные породы – породы, образовавшиеся при застывании магмы в толще земной коры или вулканических лав на поверхности земли.

Инверсия – обращения фаз (превращение одного типа эмульсии в другой).

Коагулянты – это вещества (электролиты), которые при добавлении к дисперсным системам, разряжают диффузный слой дисперсной фазы, и вызывает слипание частиц при их столкновении.

Коагуляция – укрупнение дисперсированных частиц, вызываемое их слипанием под действием молекулярных сил сцепления.

Конвекция – процесс переноса теплоты из одной точки пространства в другую жидкими или газообразными частицами, перемещающимися относительно друг друга.

Конденсат – продукт, образующийся при конденсации пара в жидкость.

Конденсация – переход вещества из газообразного состояния в жидкое.

Кондиция – норма, стандарт, качество, которым должен соответствовать товар (нефть, газ).

Коррозия – постепенное самопроизвольное разрушение металлов оборудования и трубопроводом, вследствие их взаимодействия с внешней и внутренней средой.

Месторождение – одна или группа залежей, расположенных на одной территории.

Наблюдательная скважина – скважина для проведения наблюдений и исследований состояния пласта и пластовых жидкостей.

Нагнетательная скважина – скважина предназначенная для закачки (нагнетания) в пласт воды (сжатого газа, воздуха) или других жидкостей, а также для хранения газа в подземных выработках.

Неньютоновские жидкости – жидкости, вязкость которых изменяются в зависимости от напряжения сдвига и градиента скорости. К ним относятся парафинистые нефти и эмульсии.

Нефтяные эмульсии – механическая смесь нефти и пластовой воды, нерастворимых друг в друге и находящихся в мелкодисперсном состоянии.

Окклюдирующий газ – газ, рассеянный в массе нефти в виде отдельных пузырьков.

Осадочные породы – породы, образованные путём осаждения минеральных и органических веществ и последующего их уплотнения.

Оценочная скважина – скважина для оценки нефтенасыщенности пластов, уточнения положения контуров нефтеносности и т.д.

Пластовое давление – давление под которым находятся жидкости и газы в пласте.

Поглощающая скважина – скважина сброса сточных вод в глубоко залегающие пласты.

Пьезометрическая скважина – скважина по контролю за ведением процессов поддержания пластовых давлений и других методов воздействия.

Разведочная скважина – скважина предназначенная для определения нефтегазонасыщенности или иного местонахождения (пласта, горизонта).

Регулирование системы разработки – комплекс оперативных мероприятий улучшающих эту систему.

Сепарация – разделение фаз, процесс разделения продукции нефтяных скважин на газовую и жидкую (нефть, вода) фазы.

Система разработки залежей – совокупность мероприятий, при помощи которых можно воздействовать на процесс разработки залежей и управлять этим процессом.

Скважина – вертикальная или наклонная горная выработка круглого сечения небольшого диаметра (от 75 до 350 мм.) глубиной от 100-950 до 5000-6000 м и более. Скважины могут быть вертикальными или наклонно-направленными.

Скважинная продукция – многокомпонентное вещество, поступающее из скважины и состоящее из нефти, пластовой воды, различных примесей и растворенного газа.

Стабилизация – процесс получения стабильной нефти, практически не испаряющейся в атмосферу.

Сырая нефть – нефть, поступающая на установку подготовки из скважины.

Товарная нефть – подготовленная нефть, доведенная до качества в соответствии с нормами.

Торпедирование – взрывание зарядов взрывчатого вещества для очистки пробойной сонны от посторонних предметов и улучшения притоков нефти или газа на забое скважины.

Шлам – осадок в виде мелких твёрдых частиц, выделяющихся при отстаивании или фильтровании жидкости.

Эжектор – струйный аппарат для увеличения давления газа, действие которого основано на разряжении, создаваемом движущимся с большой скоростью газом.

Эмульгаторы – вещества, способствующие образованию эмульсии, асфальтены, нафтены, смолы, парафина, соли и механических примесей.

2.2. ТЕСТЫ

№	Тестовые задания	Правильный ответ	Альтернативный ответ	Альтернативный ответ	Альтернативный ответ
1.	В 1906 году на какой территории нашей республики было запущено первое устройство по управлению нефтью.	Алтыарыкский район	Город Фергана	Бухарская область	Гузарский район
2.	В 1980 году в Гузарском районе Кашкадарьинской области было произведено 8 млрд. долл. газопереработчик ...учредитель: редакция газеты "Xabar".	Шуртанское нефтегазовое унитарное дочернее предприятие	Шуртонский масложировой комплекс	Шертонтяжелый нефтяной завод	Шуртанский газохимический комплекс
3.	В 1995-1997 годах в Бухаре было 2,5 млн. долл. т. построен и введен в эксплуатацию завод по переработке газоконденсата. Какая фирма построила технологическую часть завода?	Французская компания "Текнип"	Жар "Сосол"	Япония "Misui end Co., LTD»	Малайзия "Петронас"
4.	Устройство для разделения поглощенных газов на абсорбенты	десорбер	абсорбер	риформинг	адсорбер
5.	Какой процесс идет до адсорбции.	Газообразная жидкость поглощает пористые твердые тела по всей поверхности	Поглощение газов в жидкости.	Поглощение газов и жидкостей	Все ответы верны.

6.	Какие углеводороды получают дегидрогенизацией алкенов?	диеновые углеводороды	арены	алканы	эфиры
7.	В каком количестве в маслах содержатся асфальтеново-смолистые вещества.	От 10% до 50%	До 5-8%	До 1-3%	До 60-70%
8.	В каком диапазоне должна быть норма кислотности автомобильных бензинов?	дистиллят	остаточное масло и кислотная очистка	дистиллято р масло и щелочи	селективная очистка и адсорбционная очистка
9.	Какие элементы очищаются от бензиновой фракции в процессе гидроочистки.	азот и сера	сера	кремний	азот
10.	Укажите эффективный способ очистки бензина и дизельного топлива от сернистых соединений.	метод гидроизоляции	риформинг	крекинг	дегидратация
11.	Бензол получают путем присоединения этилена к этилену и получения этиленбензола. Укажите правильный ответ.	$C_6N_5C_2N_5$	$C_6N_5C_4N_8$	$C_6N_5C_{N6}$	$C_{6n5}C_{5n10}$
12.	Под каким названием носят пятиугольные алканы.	сиклопентан	сиклогексан	сиклопропан	сиклобутан
13.	В каких областях нашего общества широко используются битумы?	строительство и ремонт промышленных, жилых и доро	сырье в коксующих установках	при производстве остаточных масел	При производстве топлива и асфальта для печей в НПЗ
14.	Какими методами проводится очистка первичных масляных фракций от ненужных	экстракция растворит	физико-химическая адсорбция, экстракция	физико-химическая адсорбция,	экстракция растворителями,

	компонентов?	елями, физико-химическая адсорбция, осаждение раствора при низких температурах, очистка химическим способом с использованием H_2SO_4 , гидроизоляция	растворителями, гидротехническая обработка	химический способ очистки с использованием N_2SO_4	погружение в раствор при низкой температуре, физико-химическая адсорбция
15.	При повышении температуры колонны в процессе дегидратации ...	по мере повышения температуры пропана снижается его растворимость, жирные углеводороды частично осаждаются смолами, уменьшается выход масла в колонне	жирные углеводороды частично осаждаются смолами	по мере повышения температуры пропана снижается его растворимость, смолы начинают растворяться в пропане	смолы начинают растворяться в пропане, жирные углеводороды частично осаждаются смолами
16.	При понижении температуры колонны в деасфальтизации.....	способность растворять жидкий пропан	смолы начинают растворяться в пропане, а качество	выход масла в колонну уменьшается	смолы начинают растворяться в пропане, в колонке

		увеличивается, смолы начинают растворяться в пропане, а качество масла снижается, в колонке начинает выделяться некачественное масло	масла снижается		начинает выделяться некачественное масло
17.	Сколько будет температура нижней части колонны при деасфальтизации?	50 – 60 °С	60 – 65 °С	67 – 75 °С	70 – 80 °С
18.	Сколько будет температура верхней части колонны при деасфальтизации?	70 – 75 °С	75 – 85 °С	60 – 65 °С	60 – 60 °С
19.	Деасф. – ...	фракция остаточного масла из гудрона	масло из депарафинизации	очищенное масло с фенолом и фурфуролом	смоляные асфальты
20.	Как отличить растворитель (пропан) от раствора деасфальти	испаряется в испарителе, испаряется с понижением давления в колонне разделения, пропаривается пропан с помощью водяного	испаряется в испарителе, разлагается в сепараторе под высоким давлением	при понижении давления в распределительной колонне происходит испарение пропана, при помощи водяного пара в вспомогательной колонне-	при высоком давлении выделяется в сепараторе

		пара в вспомогательной колонне		испарение пропана	
21.	Какой растворитель использовать для отделения смол – асфальтеновых соединений от остаточного масла в процессе дегазации?	при очистке от смол – асфальтеновых соединений растворители не используются	фурфурол	жидкий пропан	фенол
22.	Определите область подачи масла и жидкого пропана, которые подаются в колонну деасфальтирующего устройства.	Масло дают из верхней части колонны, а пропан – из нижней части колонны.	Масло получают из средней части колонны, а пропан – из нижней части колонны.	Масло дают со дна колонны, а пропан – с верхней части колонны.	Масло и пропан вместе дают из средней части колонны.
23.	Как должно быть давление для удержания пропана в жидком состоянии при рабочей температуре в колонне при деасфальтации пропана?	4 – 4,5 МПа	1,0 – 2,5 МПа	2,5-3,15 МПа	2,0 – 3,0 МПа
24.	Масло из депарафинизации называется...	масло или депарафинат	асфальт	деасф.	экстракт
25.	Что такое детонация – что говорят?	Скорость распространения пламени в двигателе достигает 1500-2500 м/с, а давление может колебаться	Неправильное горение топлива в двигателях	Расход топлива	Некачественное топливо

		и резко изменять давление			
26.	Дистилляционные масла –	мазутные масла, которые выгоняют в вакууме	масла из гудрона	легкие газойльные масла	тяжелые газойльн ые масла
27.	Это дегидратор...-	Устройств о для разделени я воды в масляных смесях	Устройство для очистки газов от механическ их примесей	Устройств о разделения нефтепрод уктов на фракции	Все ответы верны.
28.	Что делается для увеличения скорости твердого осаждения в дегидраторе?	масло, выделяемо е в дегидрато р, нагревают до 10-12 ° С.	масло, выделяемо е в дегидратор , нагревают до 20- 222□С.	к дегидратир уемому маслу добавляют ся поверхност но- активные вещества	объем масла, выделяем ого дегидрато ру, увеличив ается
29.	При регенерации фенола, содержащегося в растворе экстракта, насколько нагревается раствор в духовке с целью поддержания температуры дна колонны?	350 – 360 °С	240 – 290 °С	250 – 300 0С	200 – 250 °С
30.	Какова температура раствора экстракта, поступающего в вспомогательную колонну при выделении фенола из раствора экстракта?	260 – 280 °С	240 – 290 °С	200 – 250 0С	300 – 350 °С
31.	Как происходит газообмен под землей?	газовые и газовые конденсат ы	газ	газовый конденсат	нефть и газ
32.	Сколько воды содержится в 1 тонне нефти, добываемой из	От 200 до 300 кг	До 100-200 кг	50-100кг	400-500 кг

	недр.				
33.	На какие участки в ополаскивателе расщепляется смесь водяного пара и фурфурола, образующаяся при выделении раствора из рафината и экстракта?	раствор фурфурола в воде на верхнем этаже и раствор фурфурола в Нижнем	верхний слой-это раствор воды в фурфуроле, а нижний-раствор фурфурола в воде	furfurol на верхнем этаже, вода на нижнем этаже	верхний этаж вода, нижний этаж furfurol
34.	При добавлении в растворитель бензола и толуола –	снижает селективность растворителя и повышает общую растворимость	повышает селективность растворителя и общую растворимость	снижает селективность растворителя и способность к общему растворению	повышает селективность растворителя и снижает общую растворимость
35.	При добавлении воды в растворитель – ...	повышает селективность растворителя и снижает общую растворимость	повышает селективность растворителя и общую растворимость	снижает селективность растворителя и способность к общему растворению	уменьшает селективность растворителя и повышает общую растворимость
36.	Укажите правильный ответ на этапы регенерации растворителя из масляного раствора и раствора нежелательных компонентов. 1. испарение под вакуумом 2. испарение при повышенном или атмосферном давлении 3. испарение с водяным паром	2, 3, 1	1, 2, 3	2, 1, 3	1, 3, 2
37.	Укажите правильный ответ на этапы регенерации	распаривание фенола в	перегон с водяными парами и	вождение с водяным паром в	рафинированный раствор

	растворителя из раствора рафината.	растворе, а оставшуюся часть-водяным паром топливо-масло работает по схеме	осаждение образовавшейся массы	колонне и испарение фенола в колонне	перекачивают водяным паром, абсорбируют примеси, полученные от перегонки
38.	По какой схеме работает Ферганский нефтеперерабатывающий завод.		топливо-топливо по схеме	масло по схеме	топливо по схеме
39.	В каких устройствах проводится процесс экстракции фенолом и фурфуролом?	в аппаратах экстракторов колонного типа	в реакторах	в контакторах	в обмоточных аппаратах
40.	При экстракции фенолом и фурфуролом, сырье, полученное из нижней части колонны, поднимается вверх за счет какой силы?	за счет величины плотности растворителя и растворенных в нем смол и полициклических соединений относительно сырья	под воздействием высоких температур сырье испаряется и поднимается вверх	поскольку сырье отправляется под давлением в колонну, оно поднимается вверх	колонна всасывается с помощью насоса сверху
41.	Почему сырье при экстракции фенолом и фурфуролом дают из колонной пасты?	так как плотность сырья меньше плотности растворителя	так как плотность сырья больше плотности растворителя	при нагревании сырья до температуры кипения, с учетом движения паров вверх	с целью экономии энергопотребления, направленного на передачу сырья на высоту верхней части колонны

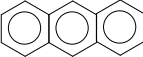



42.	Масло при очистке фенолом и фурфуролом -..... по внешнему виду разлагается и очищается.	Рафинат	экстаркт	департамен т-об.	деасф.
43.	Найти ответ, в котором указаны температура кипения и плотность фенола при 0,1 МПа	181,4 – 1,071	190,6 – 1,235	157 – 1,0341	163 – 0,8050
44.	Найти правильный ответ на молекулярную массу и химическую формулу фенола.	94,1 – C_6H_5Oh	108,06 – $Ch_3C_6H_4Oh$	90,96 – $C_2H_4Sl_2$	94,72 – $C_2H_4Sl_2$
45.	Какие преимущества имеет фурфурол по сравнению с фенолом?	рафинирование 12-15% масс. обеспечивает большую, более низкую токсичность, более экономичную, более легкую регенерацию из-за сравнительно низкой температуры испарения и температуры кипения, значительно более низкую по сравнению с фенолом	степень токсичности ниже, легкая регенерация, сравнительно низкая температура испарения и температура кипения намного ниже, чем у фенола, из-за того, что он является экономически более низким	сравнительная температура испарения и температура кипения являются экономически значимыми, поскольку они значительно ниже, чем у фенола	рафинирование 12-15% масс. дает много, хорошо растворяет смолы по сравнению с фенолом
46.	Укажите ответ, в котором приведена	161,7 – 1,1614	Сабали является	157,8 – 1,0341	158 – 1,2520

	температура кипения и плотность фурфурола при 0,1 МПа.		экономически значимым		
47.	Недостатки фурфурола по сравнению с фенолом?	плохо растворимый фурфурол в смолах по сравнению с фенолом	170,3 – 1,071	сам фурфурол частично растворяется в сырье	селективность фурфурола относительно низкая
48.	В каком ответе правильно представлена молекулярная масса и химическая формула фурфурола?	96,09 – $C_4H_3CO_2H$	90,26 – $C_2H_4Cl_2$	108,06 – $CH_3C_6N_4OH$	80,50 – $CH_3CO_2H_5$
49.	Какие соединения входят в гетероатомные соединения?	сера, азот, кислород получение легкой фракции с помощью температуры и водорода из тяжелых фракций нефти	азотистый	водородный	сернистый
50.	Что такое гидрокрекинг?		получение смазочных материалов из масляных фракций	получение антидетонаторов в тяжелых фракциях нефти	получение асфальта из тяжелых фракций нефти
51.	Что такое процесс гидроочистки?	очистка топлива от гетероатомных соединений с участием водорода	очистка горючего от азотных соединений, полученных из нефти	очистка горючего от кислородных соединений, полученных из нефти	очистка горючего от примесей серы
52.	Какой растворитель	жидкий	ацетон	фенол и	Дихлорэт

	применяется для растворения и выделения ценных компонентов масла из гудрона?	пропан		фурфурол	ан
53.	Сколько секций занимает процесс очистки гудрона двойными растворителями?	3.	2.	4.	5.
54.	Отдел экстракции при очистке гудрона двойными растворителями -....	раздел селективной очистки с двойными растворителями	отдел выделения ценных углеводов в сырье с использованием пропана	отдел разборки растворов из рафината, экстрактивных растворов и асфальта	отдел осаждения растворов рафината и экстрактов в Контактке
55.	В каких аппаратах происходит деасфальтация гудрона с помощью пропана при очистке его двойными растворителями.	2-ступенчатая горизонтальная накладка	реакторы	абсорберда	контакторы
56.	В каких аппаратах проходит процесс селективной очистки гудрона с помощью паровых растворителей?	в смесителях с обратным потоком 7-ступенчатая настойка	реакторы	абсорберда	контакторы
57.	Раздел деасфальтации при очистке гудрона двойными растворителями -...	отдел выделения ценных углеводов в сырье с использованием пропана	раздел селективной очистки с двойными растворителями	отдел разборки растворов из рафината, экстрактивных растворов и асфальта	отдел осаждения растворов рафината и экстрактов в Контактке
58.	Вторичный Рафинат при выполнении перколяционного способа очистки масел	от десорбции адсорбента с	с верхней части адсорбера	от вождения фильтра с помощью	влияние растворителя на слоновую

	в неподвижном адсорбционном слое – ... получается из.	помощью растворителя		водяного пара	кость в настойках
59.	Понижение температуры приводит к тому, какие соединения в масле попадают в кристалл.	парафиновые и церезиновые углеводороды	алкены	ароматические углеводороды	углекислый газ
60.	Какие виды топлива используются в качестве топлива двигателей внутреннего сгорания?	дизельное топливо карбюраторное топливо	карбюраторное топливо реактивное топливо	осветляющий парафин, реактивное топливо	карбюраторное топливо, осветительный керосин
61.	Распаривание жидкой смеси, состоящей из двух и более компонентов, в несколько раз и выделение легкого Летучего компонента	ректификация	риформинг	крекинг	абсорбция
62.	В нефти с низким содержанием серы содержание серы составляет несколько%.	От 0,5% до -1 %	До 1,5	До 1,0-1,5	До 2,5
63.	Какие активаторы используются при депарафинировании мочевины?	внедорожник, метанол, изопропанол, встретиться, этанол, МЭК	метанол, жидкий пропан, бензин, этанол, МЕС	изопропанол, ацетон, бензин, изооктан	метанол, изооктан, ацетон, вода
64.	Какие растворители применяются для улучшения ковшовости в процессе депарафинизации мочевиной?	эфир изооктана, бензина, лигроина, Петролина	Petroli efiri, холодная вода, изооктан, бензин	бензин, жидкий пропан, холодная вода	изооктан, жидкий пропан, холодная вода
65.	Как называется работа катализатора с давней заданной активностью во время каталитического процесса.	стабильность катализатора	активность	селективность	отравление

66.	Что такое каталитический процесс переформулирования?	получение высокооктанового бензина в присутствии катализатора	соединение двух веществ с участием катализатора	распад вещества с катализатором	окисление углеводородов в присутствии катализатора
67.	Показать катализаторы каталитического риформинга?	Al, Mo, Sr ₂ O ₃	Al-Si	Al, Pt, Al, Pt, Re	Al – Ni – Mo
68.	Кем основан процесс каталитического риформинга	Н.Д.По Зелинском у	Д.И. Менделеев о	И.Курчатово	Казанское
69.	Какая фракция бензина выделяется в каталитическое риформинговое устройство?	От 80 до 185 °С	До 50-210 °С	До 40-185 °С	До 30-80 °С
70.	Функция катализаторов в процессах переработки нефти и газа.	вещество, отвечающее известным требованиям и ускоряющее ее процессы реакции	химическое вещество, замедляющее процесс	катализаторы, возвращающие активность	вещество, замедляющее процесс
71.	Для восстановления активности катализатора сжигается кокс на поверхности катализатора. Как называется этот процесс.	регенерация катализатора	активация катализатора	стабилизировать катализатор	отравление катализатором
72.	Парафин, газойль, солярная дистилляция- как это топливо?	дизельное топливо	в зависимости и от состава, приема и применени	топливо котла	тракторное топливо
73.	Выберите устройство, в котором будут проводиться химические реакции	реактор	фильтр	ректификатор	редуктор
74.	В каком ответе	часть	Очищенное	Очищенны	часть

	правильно указаны конкретные недостатки процесса очистки масел с помощью кислотно-щелочного метода по сравнению с процессом селективной очистки.	масла сжигается с помощью гудрона, кислый гудрон, который выделяется в процессе, часто не используется, щелочной индекс очищенного масла с N_2SO_4 низкий, кислотная эффективность этих масел 40-50 %	масло с n_2so_4 имеет низкий щелочной индекс, кислотная эффективность этих масел составляет 40-50 %	й пузырьковый индекс масла с N_2SO_4 низкий	масла сжигается гудроном, кислотная эффективность этих масел составляет 40-50 %
75.	Многоликие алканы...?	твердые вещества	Жидкие вещества	кристаллические вещества	газообразные вещества
76.	Напишите антроновую формулу ароматических углеводородов с несколькими кольцами.				
77.	Сколько процентов серного нефте	Выше 2% -3 %	Масса 0,5%. также	1-2% массы. также	0-0,5% до массы
78.	Дайте определение способу кристаллизации.	охлаждение нефтепродуктов до Кристалла	разделите и определите продукты.	разделение растворов на основные фракции	очистление продукта в адсорбентах.
79.	Крекинг это...	Дробление нефтепродуктов при высоком давлении и	Расщепление нефтепродуктов с участием катализатора	Вождение нефтепродуктов под высоким давлением.	Разделение нефтепродуктов на фракции при

		температу ре	ров		высокой температ уре
80.	Как проходит процесс выделения парафина из комплексного соединения?	комплекс промываю т раствором и измельчаю т с помощью воды или растворит еля.	при нагревании комплекса выделяется парафин	комплекс выгоняют с помощью водяного пара	в комплекс ной центрифу ге выделяют
81.	Извлеченный из нижней части контактора, охлажденный экстракт направлен на повторную подачу части раствора в нижнюю часть контактора – ...	с целью снижения температу ры контактор ного дна	удержание в контакторе некоторых ценных углеводоро дов, растворенн ых в экстракте	продлить продолжит ельность контакта сырья и растворите ля в устройстве	переупор ядочиван ие полного ненасыще нного фурфурол а в процессе
82.	Вещества, которые при известной температуре отделяют только необходимые компоненты от смеси нефтепродуктов, не растворяя в процессе другие углеводороды и не растворяясь в них – ...	селективн ые растворит ели	катализато ры	адсорбент ы	абсорбент ы
83.	В каком процессе выполняется способ охладить изделие и опустить его в кристалл	выполняет ся в процессе кристалли зации	в процессе адсорбции	классифик ация	в условиях абсорбци и
84.	Меркаптаны встречаются в основном в каких фракциях.	в бензиновы х и парафинов ых фракциях	керосин	бензин	дизельное топливо
85.	Какой метод используется для	азетропич еская	десорбция	абсорбция	кристалл изация

	очистки сточных вод от ненужных отходов, которые содержат в них небольшое количество веществ.	ректификация			
86.	Что говорят о молекулярной массе.	показатель, определяющий массу соответствующего вещества	соотношение массы вещества к объему	соотношение массы вещества к плотности	Все правильно
87.	Укажите группы моторного топлива.	карбюраторное топливо, реактивное топливо, дизельное топливо	карбюраторное топливо, реактивное топливо, осветительный керосин	масла, парафины, серезины, вазелины	реактивное топливо, осветляющий парафин, нефтяные масла
88.	Где растворенный кислород в масляной фракции выделяется в деаэраторе?	удаляется с помощью водяного пара	растворяется в растворителе	при воздействии и давления в верхней части деаэратора накапливается кислород	в пустом объеме выделяется сам кислород
89.	В каком температурном диапазоне выделяются смолы из раствора пропана жирных углеводов?	50 – 85 °С	40 – 96,8 °С	45 – 78 °С	55 – 93 °С
90.	С какой целью в масло добавляют депрессоры?	в целях снижения температуры плавления масел	с целью повышения ковшочков истости масей	во избежание износа масла	в целях снижения окисления масел
91.	Какие ненужные соединения выделяются при селективной очистке масей фенолом или	смолы-асфальтовые соединения,	полимерные соединения с короткой боковой	из твердых углеводов (парафины).	полимерные соединения с короткой

	фурфуролом?	полисахариды с короткими боковыми цепями, частично серные соединения	цепью, состоящие из твердых углеводов (парафинов)		боковой цепью, частично серные соединения
92.	При очистке масел методом адсорбции его состав ... очищается.	из смол, остатков отборных растворителей, норгудрона, а также остатков серной кислоты, солей нафтеновой и серной кислот.из смол, остатков отборных растворителей	из Норского гудрона, а также остатков серной кислоты, солей нафтеновой и серной кислот, остатков растворителей на выбор	смолы, соли нафтеновой и серной кислот	из солей нафтеновой и серной кислот, остатков отборных растворителей
93.	Сколько стоит температура в верхней части поглотителя, участвующего в селективной очистке масел фенолом?	115 °С	98 °С	190 °С	100 °С
94.	В каком ответе правильно указана температура дна вытяжной колонны при очистке масел фенолом?	34 – 51 °С	30 – 50 °С	40 – 55 °С	45 – 60 °С
95.	Сколько стоит температура в верхней части вытяжной колонны при очистке масел фенолом?	58 – 88 °С	50 – 80 °С	60 – 90 °С	65 – 95 °С
96.	Сколько стоит время настаивания экстракта	30 – 36 минута	15 – 22 минута	25 – 30 минута	10 – 15 минута

	раствора в экстракционной колонке при очистке масел фенолом?				
97.	Укажите поглощающие и поглощающие компоненты в поглотителе, которые участвуют в очистке масел фенолом	масло-абсорбент и фенол-абсорбент	фенол-абсорбент, ненужные компоненты масла-абсорбент	фенол-абсорбент и смазка-абсорбент	фенол-абсорбент, ненужные примеси масла-абсорбент
98.	Задача поглотителя, участвующего в очистке масел с помощью фенола, - ...	удержание фенола из состава фенолово-водной смеси, поступающей в организм в процессе	очистка масляной фракции, идущей в экстракционную колонку, в ненужных компонентах	очистка масел от коррозионно-стойких компонентов	повышение селективности фенола
99.	В устройстве для очистки масел фурфуролом раствор рафината, который выходит из контактора, подается в вспомогательные колонны с целью.	для выделения фурфурола в составе рафината	для выделения растворенного в масле кислорода	для разделения твердых углеводов в масле	для уточнения цвета рафинада
100.	С какой целью при очистке мазей фурфуролом масляная фракция назначается дезодоратору?	для выделения растворенного в масле кислорода	для выделения фурфурола в составе рафината	для разделения твердых углеводов в масле	для уточнения цвета рафинада
101.	Укажите правильный ответ на последовательность этапов процесса производства масел. 1. Смешайте компоненты и добавьте к ним присадку и получите товарный продукт. 2. Получение компонентов из	3, 2, 1	1, 3, 2	2, 1, 3	1, 2, 3

	полученных жировых фракций. 3. Приготовление первичного сырья получение масляных фракций.				
102.	В процессе очистки масел двойными растворителями, по какой причине экстракты и рафинированные растворы легко распадаются на два слоя?	из-за большой разницы между плотностями	из-за воздействия температуры	из – за характера растворителей, которые отличаются друг от друга	под воздействием давления
103.	В каком ответе правильно указана функция смеси фенола и крезоло в процессе очистки масел парными растворителями?	легко растворим в смоле, асфальте и полициклических углеводородах из сырья.	легко растирание ценных компонентов из сырья	снизить температур у в процессе.	увеличение скорости процесса очистки.
104.	Укажите состав фенол–Крезоловой смеси, применяемой в процессе очистки масел двойными растворителями.	35-60 % (масс) фенола и 65-40 % (Масс) крезоло	30-60 % (масс) фенола и 70-40 % (Масс) крезоло	20-70 % (масс) фенола и 80-30 % (масс) крезоло	10-70 % (масс) фенола и 90-30 % (масс) крезоло
105.	Основная цель, которая предусматривается при очистке масел от парных растворителей, - ...	производство качественных остаточных масел.	снижение коррозионной агрессивности масел	осветление цвета масел	разработка дополнительного масла
106.	С какой целью при кислотной обработке масел в масло, смешанное с кислотой, добавляют холодную воду?	для ускорения погружения гудрона	для десорбции кислоты	для предотвращения коррозии в аппарате	для повышения подвижности смеси
107.	Цель-очистение масел от углеводов, обладающих кислотными свойствами–.....	снижение коррозионной активности и	снижение температуры плавления масел	снижение термостабильности масел	повышение термостойкости масел

108.	Какова температура соприкосновения легкодисперсных масел при очистке мазей контактным способом?	80 – 120 °С	100 – 140 °С	160 – 200 °С	140 – 170 °С
109.	При контактной очистке масел, при какой температуре происходит контакт между средними дистиллятными маслами?	160 – 200 °С	100 – 140 °С	80 – 120 °С	140 – 170 °С
110.	Как отличить масло от суспензии, образующейся из смеси сырья и адсорбента при очистке масел контактным способом?	в настойках выделяют налет	отделяется с помощью центрифуги	разделяется на дисковые и рамные фильтры	адсорбент для погружения в раковину
111.	При селективной очистке масел фенол -	растворяет смолистые, полициклические и частично сернистые соединения	растворяет только полисахариды и частично сернистые соединения	растворяет только смолы	растворяет ценные углеводороды
112.	Насколько измеряются размеры адсорбента при выполнении метода перколяции мазей в действующем адсорбционном слое?	0,25 – 0,8 mm	1,0 – 1,5 mm	0,5 – 1,8 mm	0,3 – 2 mm
113.	Сколько размеров неподвижного адсорбционного слоя при Перколяционном способе очистки масел?	0,3 – 2 mm	1,0 – 1,5 mm	0,5 – 1,8 mm	0,25 – 0,8 mm
114.	Какие растворители используются для очистки от многослойных и гетероциклических соединений, негативно	фенол и фурфурол	карбамид	бензол	atseton

	влияющих на качество масел				
115.	С какой целью производится очистка масла от смол и ненасыщенных углеводов?	повышение термостойкости	снижение коррозионной активности	улучшение температуры плавления	снижение температуры плавления
116.	Масло состоит в основном из каких-либо химических элементов.	углерод и водород	водород	азот	углерод
117.	В каком диапазоне глубины залегания земной коры находится масло	От 500 до 2500 м	50-500 м	До 10 - 100 м	5000 - 10000 м
118.	Какими способами добывается нефть под землей?	фонтан, компрессор, насос	компрессор	насос	фонтан
119.	Какие методы используются одновременно с хроматографическим методом для анализа нефтепродуктов.	все ответы верны	Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия	ядерно-магнитный резонанс	масс-спектрометрия
120.	От какого фактора зависит эффективность процесса кристаллизации нефтепродуктов растворителями?	скорость слоновой кости подвески	к размерам накладок	парамагнитный резонанс	температура и расход сырья
121.	В процессе кристаллизации нефтепродуктов растворителями в регенеративном кристаллизаторе раствор исходного сырья выходит из водяного холодильника ... охлаждается с помощью.	депарафинированный масляный раствор	аммиак	этан	растворитель
122.	Масло сливочное –,, В..... в зависимости от класса.	в зависимости от состава, приема и применен	в зависимости от плотности и молекуляр	в зависимости от цвета, кислотности и рабства	в зависимости от состава, плотности и

		ия	ной массы		рабства
123.	После какого процесса образуются ненасыщенные углеводороды в масле.	термический и каталитический крекинг, пиролиз	термически й крекинг	крекинг	каталитический крекинг, пиролиз
124.	В зависимости от количества серы, содержащейся в масле, она подразделяется на какие сорта.	Все ответы верны	золотистый	высокая сера	низкая сера
125.	Сколько процентов содержания масла составляют алканы.	От 10 до-70%	До 60-90%	До 80-90%	До 5-20%
126.	Какие токсичные газы выбрасываются в атмосферу на нефтеперерабатывающих заводах?	все ответы верны	оксид углерода	сера (оксид я	углеводороды
127.	Что входит в физические свойства нефти и нефтепродуктов.	Все ответы верны	сероводорода	температура воспламенения, воспламенения и самопроизвольного воспламенения	затвердевание, вязкость
128.	Какие существуют методы физико-химического анализа нефти и нефтепродуктов	Все ответы верны	спектроскопия, хроматография	потенциометрия, титрование	колориметрия, нефелометрия
129.	Какие методы хроматографии используются при осмотре нефтепродуктов, газообразных изделий.	Все ответы верны	рефрактометрия	адсорбция жидкости	газ-адсорбционный
130.	Сколько % составляют щелочи в масле?	От 25 до 75 %	хроматография	До 20-80 %	До 5-75%
131.	Какими способами очищаются от примесей серы топливные фракции,	метод гидроизоляции	газ-жидкость	фильтрация	дегидратация

	полученные из нефти?				
132.	В маслах содержится сера, азот, кислород, содержание соединений составляет несколько процентов.	Около 3%	До 10-70 %	15%	1%
133.	Укажите углеводороды, содержание которых в маслах составляет 10-35%.	ароматические углеводороды	ректификация	алкены	нафтены
134.	В составе масел содержится несколько процентов количественных ароматических углеводородов.	От 10 до 35%	20%	До 10-15%	До 1-5%
135.		привод масла под давлением сжатого воздуха	привод масла под высоким давлением	с помощью масляного насоса.	все ответы верны
136.	Что говорят о том, что масло добывают компрессорным способом из земной коры.	От 3 до 6%	До 5-8%	До 10-15%	До 15-20%
137.	Сколько битума добывается из нефти на нефтеперерабатывающих заводах.	От C2 до- C4	До C16- C30	До C5-C16	До C5- C10
138.	Когда в газообразном состоянии находятся ненасыщенные углеводороды, которые образуются при переработке нефти.	процесс обезвоживания (обезвоживания) нефти	вождение нефти на АТ	вождение нефти в авто	вождение нефти в ATV и ATV
139.	В каких регионах республики расположены нефтеперерабатывающие и топливные предприятия.	Фергана, Бухара, Алтыарык	Ташкент, Джизак	Самаркандский Хорезм	Все ответы верны
140.	Укажите первую технологическую цепочку процесса переработки нефти.	От C5 до- C17	До C1-C4	До C17- C32	До C16- C30

141.	Чем больше процентное содержание серы в масле, содержащей серу, в массе, тем это масло называется сернистой соединительной нефтью.	От 1 до 2%	До 1%	До 0,5%	До 2,5%
142.	Какие существуют способы разделения масла на компоненты?	Все ответы верны	абсорбция, кристаллизация, адсорбция	химические методы	вождение, ректификация
143.	Способы разделения масла на компоненты?	Все ответы верны	химические методы	метод хроматографии	вождение, кристаллизация, выпрямление
144.	Именно его свойства определяют основное качество масла ...	дробный состав	плотность	абсорбция, адсорбция	цвет
145.	От чего зависит содержание в масле атомов серы, кислорода и азота.	Все ответы верны	где взять масло	кислотность	возраст нефти
146.	Какие элементы составляют состав масла	углерод, водород, азотная сера, кислород	водород	к качеству масла	углерод
147.	С какой целью очищаются масла щелочью?	с целью нейтрализации и выведения кислотных соединений, содержащихся в масле	в целях улучшения маслянистости	возраст нефти и откуда ее добывать	с целью уточнения цвета масел
148.	Почему масло очищается от солей перед обработкой	для предотвращения коррозии	для ускорения очистки	чтобы не повредить катализатор	для того, чтобы не увеличивать жало в калонне
149.	Устройство для	дегидрато	гидратор	фильтр	дренаж

	разделения воды в масляных смесях	р			
150.	Дробление нефтепродуктов при высоком давлении и температуре	крекинг	гидратасия	риформинг	деструкция
151.	В каких устройствах выделяют воду и другие механические примеси из нефти.	В дегидрататорах	Десорберы	Абсорберы	Адсорберы
152.	Из каких газов состоит основная часть газов, образующихся в процессе пиролиза технологии переработки нефти?	состоит из ненасыщенных газов	ядовитый газ	насыщенный газ	инертный газ
153.	Что делается для предотвращения коррозии при переработке масла?	Масло очищают от солей.	Масло очищают от воды.	Масло нагревают при высоком давлении и температуре.	Масло разводят в разных растворителях
154.	При какой температуре и давлении получается полиэтилен среднего давления.	130-170 ⁰ С, 3,5-4,0 МПа	10-1500К, 6,0 МПа	1400к, 3,0-3,5 МПа	1500К, 3,0 МПа
155.	что говорит температура горения.	температура, при которой нефтепродукты образуют горючую смесь с кислородом в воздухе, при попадании его паров в огонь извне.	температура воспламенения, даже если масло не приводит к пламени из-за границы во время нагрева	А и D	Температура, соответствующая температуре испарения
156.	В каких регионах расположены газоперерабатывающие предприятия в	Шуртон, Мубарак	Фергана	Ташкент	Хорезм Самарканд

	Узбекистане.				
157.	В Узбекистане нефть, добываемая в кайтагских регионах, является высокосернистой.	Ферганская долина	Бухара	Жаркурган	Газли
158.	Какой из нефтеперерабатывающих заводов Узбекистана работает по топливно-масляной схеме.	Ферганская НПЗ	Бухарская НПЗ	Алтыарик НПЗ	Шуртанн нефтегаз НПЗ
159.	При какой температуре и давлении получается полиэтилен низкого давления.	75-85 ⁰ С, 3,5-4,0 МПа	65 ⁰ С, 0,3 МПа	70 ⁰ С, 0,4 МПа	800к, 0,1-0,4 МПа
160.	В каком технологическом процессе растворители растворяют ненужные компоненты, не растворяя нужные компоненты?	при очистке масел с помощью фенола и фурфурола	в процессе дегидратации	в процессе депарафинизации	метод перколяции
161.	Каким будет количество углерода твердых алканов.	Выше 16с	К10-К16	С ₁ -С ₅	С5-С9
162.	Устройство для растворения компонента в смеси твердого тела и жидкости в растворителе	экстрактор	дегидратор	эксикатор	изолятор
163.	1 тонна добываемой нефти сама по себе вырабатывает несколько м3 газа.	От 50 до 100 м3	До 100-200 м3	До 200-300 м3	До 150-200 м3
164.	Что очищается от добываемого масла в устройстве	из газа, воды, соли и минеральных отходов	из воды и соли	минеральные отходы	из газов
165.	В каком устройстве производится очистка добытого масла от воды и солей?	В электродегидраторном устройстве	Ректификатор	Риформинг	В настойке

		е			
166.	Какое топливо используется в двигателях, воспламеняющихся в результате сжатия.	дизельное топливо	карбюраторное топливо реактивное топливо,	карбюраторное топливо, осветительный керосин	реактивное топливо
167.	На какие масла делятся масла в зависимости от их применения?	Не должна превышать 0,1-0,3 мг крови/180 мл	Не должна превышать 0,2-0,4 мг крови/180 мл	Не должна превышать 0,05-0,35 мг крови/180 мл	Не должна превышать 0,1-0,5 мг крови/180 мл
168.	Какова функция штуцера в устройстве?	Через штуцер к устройству подаются жидкости и газы.	Через штуцер контролируется температура в устройстве.	Давление в устройстве контролируется с помощью штуцера.	Все ответы верны.
169.	Укажите формулу циклогексана следующим образом:				
170.	Укажите формулу циклопентана следующим образом:				
171.	Остаточные масла – ... ?	масла из гудрона	тяжелые газойльные масла	дистилляционные масла	твердые парафины
172.	Сколько видов вязкости	динамическая, кинематическая и условная вязкость	кинематографический	условная вязкость	динамическая
173.	При выделении фенола из раствора рафината, при какой температуре раствор подается в регенерационную колонну (вспомогательную колонну)?	240-290 0К	200-250 0К	250 – 300 0С	300 – 350 0С
174.	После того, как очень небольшое количество фенола, оставшегося в	в абсорбере выделяется	их выбрасывают в	фенол испаряется	от настойки отделяется

	составе рафината и экстракта, прогоняется водяными парами	я водяной пар, который добавляется в состав фенольного сырья	канализацию		я вода и фенольная фаза
175.	Где выделяется раствор в составе рафинада и экстракта?	в вспомогательных испарительных колоннах	контакторы	деаэраторы	абсорберы
176.	С какой целью проводится процесс перевоспитания?	для получения высокооктанового бензина	для получения Авиакеросина	для очистки от серы	для получения дизельного топлива
177.	Как происходит процесс переохладения при повышенном давлении.	От 1,5 до 2,0 МПа	До 1,0-1,5 МПа	До 0,5-1 МПа	До 2,5-4,0 МПа
178.	При какой температуре происходит процесс переохладения.	От 470 до 5000С	До 400-5000С	До 350-5000С	До 350-4000К
179.	Основные катализаторы процесса переформулирования.	Al ₂ O ₃ , Pt, Re	Al, Pt	Al, Ni, Pt	Ni, Pt
180.	Rektifikasion kolonnaaning diametri nimaga bog'liq bo'ladi va uni hisoblash tenglamasini ko'rsating	Диаметр выпрямительной колонны зависит от количества веществ, которые будут разделены на фракции, которые будут найдены по следующей формуле:	Диаметр выпрямительного колонна зависит от вида реакций, которые в нем происходят, и его можно найти по формуле: $d = \sqrt{4G / (\pi \omega)}$	Диаметр выпрямительной колонны зависит от давления и температуры, которые в ней образуются, и от того, как она будет найдена по формуле: $N_F = \rho g H q$	Все ответы верны

		d $= \sqrt{4G/(\pi a)}$			
181.	Сколько времени потребуется для образования капролактама, если реакция нитратной кислоты с циклогексаном проводится при бугмуксите, при температуре 380-400°с?	От 1 до 2 секунд	До 7-8 часов	До 1-2 часов	До 3-10 минут
182.	Какие катализаторы используются при превращении циклогексана в бензол.	Al-Pd, Ni, Pt	Al	Al-Mo	Al-Ni
183.	Основными характеристиками смазочных масел являются их – ... ?	вязкость	химическая стабильность кислорода	низкая температура плавления	подвижность
184.	Основными характеристиками Сурковых масел являются их–... ?	От C5 до C9	До C1 - C5	До C10-C16	До C ₁₆ -C ₃₂
185.	Сколько будет углерода жидких алканов.	От 93 до-99%	До 75-80%	До 85-95%	До 80-90%
186.	Сколько процентов составляет содержание метана в природном газе.	от сероводорода и углекислого газа	из соединений серы	нафтеновые кислоты	смолистые соединения
187.	Из каких соединений очищаются природные газы.	Адсорбер, абсорбер	Абсорбер, ректификационная колонна	Десорбер, сепаратор ректификации	Реактор, адсорбер
188.	В каком ответе приведены устройства, используемые при очистке природных газов от токсичных соединений.	утонуть	также	дистиллятор масла и щелочи	адсорбция
189.	Как разделить масло по составу ?	дистиллят и остаточное	остаточное масло и кислотная	смесь называется	селективная очистка и

		е масло	очистка		адсорбционная очистка
190.	Внешняя фаза состоит из жидкости, и если капли второй жидкости смешиваются, то эта система – ...	эмульсия называется	называется подвеска	эластичность	называется конденсацией
191.	Внешняя фаза состоит из жидкости, и если капли второй жидкости смешиваются, то эта система – ...	морозостойкость	свойства адгезии к минералам	к давлению процесса	растяжимость
192.	От каких факторов зависит количество продукта, получаемого в результате термического крекинга.	Все ответы правильные	до температур процесса	время обработки	к качеству сырья
193.	Под каким названием носят четырехугольные алканы?	сиклобутан	сиклопентан	сиклопропан	сиклогексан
194.	Какие углеводороды распадаются в процессе термического крекинга	высокомолекулярные углеводороды	низкомолекулярный	средние молекулы	малые молекулы
195.	Из каких вспомогательных колонн получают чистый раствор фурфурола?	внедорожник Жук "Рухи" с верха несущей колонны	от дна колонны, в которой не участвует водяной пар	из верхней части нагреваемой колонны с помощью водяного пара	от нижней части колонны, которая нагревается с помощью водяного пара
196.	Какую температуру и выше берется полиэтилен высокого давления.	200-270 °С, 10-30 МПа	3000К, 28 МПа	1800к, 20 МПа	2000к, 8 МПа
197.	Сколько % парафина должно быть в составе масла с высоким парафином.	Более 60%	20%	40%	До 15%
198.	В процессе чего получают	через ток переформ	способ выпрямлен	абсорбция	простое вождение

	высокооктановое количество бензина.	ирования	ия		
199.	На каком оборудовании производится регенерация насыщенных абсорбентов токсичными соединениями?	в сооружениях десорберов	абсорберы	в реакторах	на колоннах
200.	В каком устройстве очищаются абсорбенты, насыщенные токсичными веществами?	На устройстве desorber	Ректификатор	Риформинг	Электродегидраторы
201.	Плотность $\rho_4^{20} = 0,980$ сколько стоит плотность рафината, полученного от очистки имеющегося гудрона двойным растворителем?	0,884	0,980	1,0	1,05
202.	Плотность $\rho_4^{20} = 0,980$ сколько стоит плотность асфальта, очищенного двойным растворителем?	1,05	0,980	1,0	0,884
203.	Октановое число-это ...	Все ответы верны	2,2,4-триметилпентан и гептан, взятые в качестве критерия устойчивости к детонации	Изооктан принято считать октановым числом 100, октановое число гептана принято как 0	В качестве условной единицы измерения в количественном отношении и эквивалентно смеси изооктана с гептаном (%объема) и эквивалент

					тно показател ю устойчив ости исследуе мого вещества к детонаци и
204.	Каким образом октановое число определяется в специальных экспериментальных стандартных устройствах?	Метод двигателя и метод исследования	Химическим способом	Физико-химическим способом	Механическим способом
205.	Какие виды газов подразделяются по способам получения?	газоконденсат, нефтяной газ, природный газ	природный газ и газоконденсат	нефтяной газ	газоконденсатный газ
206.	Под каким названием носят шестиугольные алканы?	сиклогексан	сиклопентан	сиклопропан	сиклобутан
207.	По какой схеме работает нефтеперерабатывающий завод в шести ариках.	топливо-топливо работает по схеме	мазут-масло по схеме	масло по схеме	схема нефтехимического синтеза
208.	В чем суть метода хроматографии.	разделение и определение продукта с помощью физико-химических методов	фракционирование нефтепродуктов через абсорбент	охлаждение продукта до Кристалла	деление масла на фракции в зависимости от температуры