

Дисциплина: Химия топлива

Лекция №1

Введение. Основные виды горюче-смазочных материалов

В процессе создания любого транспортно-технологического средства параллельно с проектированием двигателя и других механических частей разрабатываются виды горюче-смазочных материалов, которые обладали бы набором характеристик, позволяющих обеспечить выполнение двигателем функций и показателей, предусмотренных техническими требованиями к данному транспортному средству.

Современные методы производства ГСМ не позволяют получать индивидуальные химические соединения. Любой продукт из числа известных ГСМ – это разнообразная смесь, состав которой может колебаться в широких пределах. Соответственно физические и физико-химические параметры имеют различные значения.

Чаще всего состав ГСМ подбирается экспериментальным путем, с таким расчетом, чтобы смесь отвечала определенным техническим характеристикам. В результате этого был разработан большой перечень параметров, которые должны быть проконтролированы с помощью соответствующих методик испытаний, определяемых ГОСТами. Все эти характеристики являются производными свойств индивидуальных соединений.

Главной задачей курса является обучение методам расчета и анализа свойств топлив, предназначенных для карбюраторных двигателей и для двигателей с воспламенением от сжатия; свойств смазочных материалов, масел, технических, гидротормозных и охлаждающих жидкостей, экономное расходование энергетических ресурсов.

На стыке ряда научных дисциплин возникла новая прикладная отрасль науки, получившей название "**химмотология**" от слов "химия", "мотор" и "логия" (наука). Это направление науки и техники, занимающейся изучением эксплуатационных свойств и качеств топлив, масел, смазок и специальных жидкостей, теорией и практикой их рационального применения в технике.

Задачи химмотологии:

- обоснование оптимальных требований к качеству ТСМ (топливно-смазочные материалы);
- усовершенствование технических характеристик двигателей автомобилей, повышающих надежность, долговечность и экономичность их работы в условиях применения ГСМ;
- создание новых сортов ТСМ и разработка основ их унификации;
- выявление оптимальных условий, обеспечивающих сохранность, снижение потерь и восстановление качества ТСМ при хранении, транспортировании, заправке и применении;
- создание и внедрение квалификационных методов и их комплексов для оценки эксплуатационных свойств ГСМ и др.

Классификация ГСМ

Классификацию топлив проводят по следующим критериям:

- по агрегатному состоянию;
- по теплоте сгорания;
- по исходному сырью и способам производства;
- по целевому назначению или области применения.

По **агрегатному состоянию** различают топливо твердое, жидкое и газообразное (газовое топливо).

Твердое топливо для двигателей внутреннего сгорания применяют редко и только после газификации в газогенераторных установках или в пылевидном состоянии.

Газогенераторные автомобили получили распространение во время Великой Отечественной войны в тылу, высвободив тысячи тонн бензина для фронта.

Позднее, в связи с развитием нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, газогенераторные автомобили потеряли свое прежнее значение. Пылевидное угольное топливо также не нашло применения в связи с его высокой зольностью.

Жидкое топливо является основным видом топлива для двигателей внутреннего сгорания.

Газообразное топливо с каждым годом приобретает все большее значение как заменитель жидкого топлива. По ряду свойств оно превосходит жидкое топливо, поэтому находит все большее расширение области его применения.

По **теплоте сгорания** классификация важна в тех случаях, когда необходимо оценить топливо как энергоноситель, а также при тепловых расчетах двигателей, расчете объемов топливных баков и др. По этому признаку различают три группы топлив:

высококалорийные — с теплотой сгорания более 42 000 кДж/кг;

среднекалорийные — с теплотой сгорания 25 000-42 000 кДж/кг;

низкокалорийные — с теплотой сгорания меньше 25 000 кДж/кг.

По **происхождению топлива** классифицируют, если возникает необходимость оценить сырьевую базу или способы получения топлив. При этом все топлива делят на две группы: *нефтяного* и *ненефтяного* происхождения.

Часто топливо **ненефтяного** происхождения называют **альтернативным** топливом, противопоставляя его топливу нефтяного происхождения. К **ним** относятся биоэтанол, метанол, биодизель, водород, электричество, сжатый воздух, топливные элементы и почти все виды синтетических углеводородных топлив, т. е. искусственно полученные из ненефтяного сырья бензины, дизельные топлива и т. д. Особо рассматриваются природный газ и топлива, полученные из горючих сланцев (например, сланцевый бензин).

Нефтяные топлива классифицируются по их **технологическим признакам**.

Например, **бензины могут быть подразделены** на бензины, полученные прямой перегонкой (прямогонные), бензины термического или каталитического крекинга, каталитического риформинга и т. д.

По **целевому назначению** топлива делятся на *топлива для двигателей с искровым зажиганием* (к ним относятся в основном бензины), *дизельное топливо*, *топливо для турбореактивных двигателей* и т. д.

Используемые **смазочные материалы** делят на два вида:

- **смазочные масла** — при положительной температуре это *жидкости*;

- **пластичные (консистентные) смазки** — при положительной температуре это *мазеообразные вещества*.

В зависимости от вида сырья и способа его переработки смазочные материалы могут быть: *минеральные, органические и синтетические*.

Основную массу (более 90%) минеральных масел получают при переработке нефти (нефтяные масла). В небольших количествах минеральные масла получают при переработке смол каменного угля, сланца, торфа (смоляные масла).

Минеральные (нефтяные) масла в зависимости от их назначения и условий работы делят на следующие группы: моторные, трансмиссионные, промышленные, приборные, компрессорные, цилиндрические, турбинные, электроизоляционные, гидравлические и вакуумные.

Органические смазочные материалы бывают растительные и животные. Растительные масла получают при переработке семян растений. Из большого числа получаемых растительных масел в технике применяются касторовое, горчичное. Из животных масел, получаемых при переработке животных жиров, используют технический рыбий жир, костное и спермацетовое масла. Как правило, органические масла имеют лучшие смазочные свойства, чем нефтяные, но плохую термическую стабильность, что затрудняет их применение. Растительные масла чаще всего используют в смеси с нефтяными для улучшения смазочных свойств последних, в этом случае получают **компаундированные** (смешанные) масла.

Синтетические масла находят все большее применение на автомобильном транспорте, вытесняя органические и нефтяные.

Смазочные материалы классифицируют так же, как и топлива: по агрегатному состоянию, по роду исходного сырья, способу получения и по целевому назначению.

По *агрегатному состоянию* смазочные материалы различают: жидкие, называемые маслами; пластичные, называемые смазками, и твердые или сухие.

По *роду исходного сырья*: нефтяные (минеральные), животные, растительные и синтетические.

Смазочные материалы, применяемые для автомобилей, делятся на:

- **моторные масла;**
- **трансмиссионные смазочные материалы;**
- **пластичные смазки** для использования в негерметизированных узлах трения (шкворни, пальцы и листы рессор, подшипники ступиц колес и т.п.);
- **масла для гидравлических систем** приводов дополнительных специальных устройств, расширяющих функциональное использование базового автомобиля (автомобили-самосвалы, автомобили коммунального назначения и т.п.).

Перечень масел **по целевому назначению** очень обширен. В стандартных и технических условиях по этому признаку различают масла:

- **моторные** (для различных двигателей внутреннего сгорания);
- **трансмиссионные** и осевые, промышленные, турбинные, компрессорные, электроизоляционные, приборные и технологические.

Моторные масла в зависимости от типа двигателей разделяются на масла для карбюраторных двигателей и дизелей (ГОСТ 17479-85)

Технические жидкости применяются для различных целей: охлаждения двигателей, торможения и амортизации автомобилей, приведения в действие механизмов, силовых агрегатов и т.п.

Для приготовления их используют многочисленные химические соединения: гликоли, углеводороды, спирты, глицерин, эфиры и др.

В зависимости от назначения и свойств жидкости подразделяются на: *охлаждающие, для тормозных и гидравлических систем автомобилей, амортизационные и пусковые.*

Назначение **охлаждающих жидкостей** - воспринимать и отводить тепловой поток от тех зон и деталей двигателя, перегрев которых вызывает нарушение нормальной работы или разрушение. Основной тепловой поток образуется теплотой, которая, согласно второму закону термодинамики, не может быть преобразована в механическую работу. Это та самая теплота, которая должна быть передана холодному источнику. Количество ее зависит от разности температур горячего и холодного источника при заданной массе и теплоемкости рабочего тела.

Как известно, при сгорании топливно-воздушной смеси температура газов в цилиндрах двигателя моментально поднимается до 1600-2200°C, далее температура отработанных газов на выходе из цилиндра понижается примерно до 800°C. Для того чтобы сохранить работоспособность деталей двигателя, их необходимо охлаждать. В свою очередь для обеспечения стабильности работы, уменьшения износа, достижения максимальной топливной экономичности, улучшения экологических параметров и получения максимальной отдачи мощности необходимо поддерживать в двигателе постоянную рабочую температуру. Поэтому системы охлаждения двигателей внутреннего сгорания обеспечивают не только охлаждение, но и поддерживают рабочую температуру двигателя на необходимом уровне, независимо от температуры окружающей среды.

Первоначально для систем жидкостного охлаждения в двигателях применялась **вода**, обладающая значительной удельной теплоемкостью. Однако у воды, как у охлаждающей жидкости, есть ряд недостатков. Главный из них – это кристаллизация (замерзание) воды при температуре ниже 0 °C, при этом вода увеличивается в объеме, повреждая (разрывая) детали системы охлаждения. Другой недостаток – довольно высокая коррозионная активность к металлам, из которых изготовлены детали системы охлаждения. Поэтому в странах с теплым климатом в качестве охлаждающей жидкости используют воду с добавлением дополнительных компонентов, такую смесь называют **антикоррозионной жидкостью**. В странах с холодным климатом уже в течение многих лет в качестве всесезонной охлаждающей жидкости применяют смесь воды с многоатомными спиртами, которую называют **антифризом** (antifreeze).

На сегодняшний день наибольшее распространение получили охлаждающие жидкости на основе многоатомного спирта – **этиленгликоля**. Большинство иностранных производителей высококачественных охлаждающих жидкостей производят антифриз в виде концентрата – этиленгликоля с пакетом высокоэффективных присадок. Состав концентрата примерно следующий: 95% этиленгликоль; 3% вода; 2% пакет активных присадок.

Тормозные жидкости служат для передачи энергии к исполнительным механизмам в гидроприводе тормозной системы автомобилей.

Жидкости для гидравлических систем предназначены для применения в гидроприводах и амортизаторах автомобилей, а также подъемных устройствах автомобилей-самосвалов, привода различных механизмов.

Жидкость для амортизаторов должна обладать хорошей смазывающей способностью для уменьшения износов поршней и цилиндров амортизаторов, не вызывать коррозии деталей, быть подвижной при всех возможных рабочих

температурах. Следовательно, она должна иметь высокие вязкостно-температурные свойства и низкую температуру застывания.

Пусковые жидкости предназначены для пуска холодного карбюраторного двигателя при низких температурах окружающего воздуха. Необходимо, чтобы в цилиндр поступала топливовоздушная смесь, способная воспламениться от искры зажигания при небольшой скорости проворачивания коленчатого вала; для пуска дизеля в его цилиндре должна образовываться топливовоздушная смесь, способная в этих же условиях самовоспламениться.

При ремонте техники все более широкое применение находят различные **моющие составы и жидкости** для удаления высокотемпературных отложений перед ремонтом поршневой группы двигателя, для промывки масляной системы перед сменой масла, очистки наружных поверхностей машин, двигателей от копоти и других загрязнений.

Низкозамерзающие **моющие жидкости** (омывайки).

Лекция №2

НЕФТЬ, ЕЕ СВОЙСТВА И ПЕРЕРАБОТКА

Начало изучению нефти положено немецким химиком К. Шорлеммером (1834-1892). Исследуя нефти, добываемые в штате Пенсильвания (США), он обнаружил в них простейшие углеводороды – бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} и гексан C_6H_{14} . Сейчас установлено, что нефть – это смесь свыше 1000 разных веществ. Промышленная добыча нефти ведет отсчет с 1959 г. Именно тогда в Пенсильвании впервые применили разработанную американским инженером Э. Дрейком технологию бурения скважин, которая используется до сих пор. Извлекается до 35% нефти.

Нефть и газ – природные горючие ископаемые. Примерное соотношение различных природных горючих ископаемых в земной коре:

- угли и сланцы – 95,8%;
- торф – 3,4%;
- **нефть** – 0,7%;
- газ природный – 0,1%.

Природная нефть представляет собой раствор углеводородов различного состава и строения. Это дисперсная система жидких углеводородов, в которой растворены газообразные и твердые вещества. Физико-химические свойства нефти зависят от ее месторождения.

По внешнему виду **нефть** — это маслянистая жидкость с характерным, в отдельных случаях резким неприятным запахом. Обычно нефти темно-коричневого цвета, реже желтого, но бывают и светлые, почти неокрашенные. Цвет нефтям и нефтепродуктам придают содержащиеся в них высокомолекулярные вещества. В настоящее время действует классификация нефтей по ГОСТ Р 51858-2002. Согласно этому стандарту нефть подразделяют на классы, типы, группы и виды.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

Все горючие ископаемые состоят из **пяти основных элементов**: углерода, водорода, азота, кислорода и серы.

Однако содержание их в горючих ископаемых различно. Различие в элементном, а, следовательно, и в групповом составе связано с исходным

растительным материалом (если таковой был) и с условиями образования нефти. Главные элементы, из которых состоят все компоненты нефти, — **углерод и водород**. По содержанию водорода нефть занимает промежуточное положение среди горючих ископаемых, и оно увеличивается в ряду: Уголь < нефть < природный газ.

Количество углерода и водорода в нефтях колеблется в сравнительно узких пределах:

- углерод – 82 - 87 %;
- водород – 11 - 15 %;
- сера – 0,1 - 7,0 %;
- кислород – 1 - 2 %;
- азот – не более 0,5 - 0,6 %.

Наряду с углеродом и водородом во всех нефтях присутствуют сера, кислород и азот. В сумме содержание этих элементов редко превышает 8-10 % мас. Азота в нефти содержится не более 1,5 % мас. В основном он входит в состав высокомолекулярных, конденсированных (смолистых) соединений. Также в состав высокосмолистых соединений входят кислород (0,1 - 2 % мас.) и некоторое количество серы. В отличие от азота и кислорода основное количество серы сосредоточено в низкомолекулярных соединениях парафинового ряда.

Всего в нефтях найдено более 50 элементов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Нефть, будучи сложной многокомпонентной системой, по химическому составу и структуре жидкостью, состоит в основном из углеводородов, подразделяемых на следующие группы (ряды): **парафиновые** (алканы или метановые), **нафтеновые** (циклоалканы), **ароматические** (арены) и **гибридные** – парафино-нафтенно-ароматические. Следует отметить, что исходные нефти не содержат непредельных соединения (алкенов).

В **обычных условиях углеводороды**, содержащие от 1 до 4 атомов углерода, являются газами (например, от метана CH_4 до C_4H_{10}). Углеводороды, содержащие от 5 до 15 атомов углерода (C_5H_{12} – $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) – жидкости, а углеводороды, содержащие в молекуле более 16 атомов углерода ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ и т.д., до 60) – твердые вещества (парафины).

Преимущественно это углеводороды нормального строения. В состав **бензина и дизельного топлива** входят жидкие углеводороды (от 5 до 20 атомов углерода). Моторные масла содержат углеводороды с числом атомов углерода в молекуле от 20 до 70.

В нефтях и нефтепродуктах атомы углерода составляют остов сложных молекул, соединенных с водородом и между собой в цепочные, кольцевые, ветвистые и другие формы. Различных углеводородов в нефтях насчитывается сотни тысяч и даже миллионы, но по строению и химическим свойствам все их можно отнести к трем классам и их производным. Больше всего в нефтях содержится парафиновых углеводородов (**алканов**) общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Широко распространены нафтеновые углеводороды (**цикланы**); общая формула моноцикланов C_nH_{2n} . Во всех нефтях, но в меньших количествах, содержатся ароматические углеводороды (**арены**) общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

В нефтепродуктах, кроме основных классов углеводородов, могут находиться различные непредельные (ненасыщенные) углеводороды с открытыми

двойными и тройными связями - алкены, алкадиены и др., образующиеся при переработке нефти.

Свойства получаемых нефтепродуктов зависят от типа и строения содержащихся в них углеводородов.

Парафиновые углеводороды C_nH_{2n+2} (алканы)

В этот класс входят газообразные углеводороды ($CH_4 - C_4H_{10}$), начиная с метана CH_4 – (природный газ, попутный газ при добыче нефти, коксовый газ, болотный газ, шахтный газ), жидкие с числом атомов углерода от 5 до 15 ($C_5H_{12} - C_{16}H_{34}$) и твердые — гексадекан ($C_{16}H_{34}$) и др., а остальные при $+20\text{ }^{\circ}C$ – твердые вещества, в молекуле которых более 16 атомов углерода. Газообразные и твердые углеводороды растворены в жидкой части. При повышении температуры газообразные углеводороды легко испаряются, а при понижении в виде дисперсной фазы выпадают твердые парафины.

В молекулы парафиновых углеводородов может входить различное число углеродных атомов, соединенных между собой одинарными связями. Так, например, гексан (C_6H_{14}) имеет строение $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

Как видно из приведенного примера, эти углеводороды имеют цепочное (нитевидное) строение, и чем больше углеродных атомов в углеводороде, тем длиннее цепь. Каждый следующий углеводород этого ряда может быть получен замещением одного водородного атома на группу CH_3 . Углеводороды такого строения носят название нормальных парафинов (н-алканов).

Кроме нормальных парафинов, в нефтях содержится много изомерных углеводородов – изопарафинов или церезины (**изоалканов**). Изомерные углеводороды имеют ту же формулу, что и углеводороды нормального ряда, но другое пространственное расположение атомов, и, следовательно, разные физические и химические свойства.

Изомерия - основная причина существования большого количества органических соединений, так как с увеличением числа атомов углерода в молекуле очень быстро возрастает количество возможных изомеров. Например, для пентана (C_5H_{12}) известны три изомера: октана (C_8H_{18}) - 17, декана ($C_{10}H_{22}$) - 74, а для тетрадекана ($C_{14}H_{30}$) - 2835. По сравнению с **н-парафинами** той же молекулярной массы **изопарафины** обычно имеют более низкие температуры кипения и плавления. При нормальной температуре изомерные соединения менее стойки.

В присутствии кислорода при повышении температуры их реакционная способность повышается медленнее, чем у н-парафинов. Это обстоятельство приводит к тому, что при температурах выше $200-250\text{ }^{\circ}C$ **изоалканы** очень устойчивы к действию кислорода, тогда как нормальные алканы легко окисляются, образуя перекиси и гидроперекиси. Высокая устойчивость **изопарафинов** к действию кислорода при высоких температурах делает их наиболее желательными при получении высококачественных автомобильных и авиационных бензинов. Наоборот, **н-парафины**, легко окисляющиеся при повышенных температурах, снижают детонационную стойкость бензинов.

В более тяжелых дизельных топливах предпочтительно наличие н-парафиновых углеводородов типа цетана $C_{16}H_{34}$, так как эти легкоокисляющиеся соединения уменьшают время с момента начала подачи дизельного топлива до его воспламенения и тем самым способствуют более плавному нарастанию давления и лучшей работе двигателя. В **зимних сортах** дизельных топлив наличие парафиновых углеводородов нежелательно, так как многие из них имеют

высокие температуры застывания. Наиболее высокое содержание (до 40—60%) жидких алканов находится во фракциях, выкипающих до 150 °С (бензинах), в более высококипящих погонах их содержание снижается.

Все углеводороды **парафинового ряда** при нормальных условиях (температура, давление) слабо взаимодействуют с другими веществами, например, кислородом. Они не способны к реакциям присоединения, а только к реакциям замещения. Топлива и смазочные материалы с повышенным содержанием этих углеводородов обладают высокой стабильностью.

Температура кипения, плотность, вязкость парафиновых углеводородов повышаются с увеличением молекулярной массы. Вязкость **алканов** очень невелика и меньше, чем у других классов углеводородов, меняется с изменением температуры. Высокие температуры застывания смазочных материалов, содержащих парафиновые углеводороды, затрудняют их применение в холодное время года. При перегонке парафины C_{16} и выше уходят в мазут, а церезины остаются в гудроне. Содержание твердых парафинов в нефтях не велико и может достигать 10% мас.

Нафтеновые углеводороды (циклановые или полиметиленовые)

Характерной особенностью этих углеводородов является их циклическое строение. В молекулы цикланов входят замкнутые кольца атомов углерода. Циклическое строение обуславливает высокую химическую прочность данных углеводородов, на них не действуют кислоты и щелочи, они способны только к реакциям замещения, при высокой температуре склонны к распаду. В среднем нефти содержат до 25-75% мас. нафтенов.

В легких фракциях нефти и легких нефтепродуктах (топливах) находятся моноциклические нафтеновые углеводороды C_nH_{2n} , молекулы которых содержат по одному кольцу с пятью или шестью атомами углерода, это **циклопентан** C_5H_{10} и **циклогексан** C_6H_{12} .

Велико содержание в бензиновых и керосиновых фракциях нефти циклопентанов и циклогексанов.

В молекулу **нафтенового** углеводорода, кроме циклического ядра, могут входить одна или несколько боковых цепей, представляющих собой радикалы парафиновых углеводородов, например **пропилциклопентан** C_8H_{16} .

Циклановые углеводороды могут иметь большое количество изомерных соединений, отличающихся друг от друга расположением, числом, строением боковых цепей, что и обуславливает различные свойства углеводородов: температуры кипения и плавления, плотность, реакционную способность и др.

Нафтеновые углеводороды по свойствам близки к алканам: они также не способны к реакциям присоединения, но легко замещают водород; устойчивы к действию кислот и щелочей; при высоких температурах могут распадаться с выделением водорода; окисляться с образованием нафтенowych кислот, имеющих эмпирическую формулу $C_nH_{2n-1}COOH$. Реакция окисления и термического распада этих углеводородов сдвинута в сторону высоких температур. При нормальной температуре нафтенy ведут себя как **н-парафины**, а по склонности к окислению даже несколько уступают им. При высоких температурах (от 300 °С и выше) стойкость к реакции окисления возрастает и нафтеновые углеводороды приближаются к **изопарафинам**.

Плотность, вязкость и температуры кипения **нафтеновых** углеводородов возрастают с увеличением числа атомов углерода в цикле. Абсолютные значения величин выше, чем у парафиновых углеводородов с одинаковыми значениями

молекулярных масс. Одно из **положительных качеств нафтеных углеводородов** — их низкие температуры плавления, что обеспечивает хорошие низкотемпературные свойства нефтепродуктов.

Высокая термическая устойчивость нафтеных углеводородов делает их желательными компонентами в топливах для карбюраторных двигателей, а низкие температуры застывания — необходимой частью зимних сортов дизельных топлив. Основной частью нефтяных масел также являются нафтеные углеводороды и их производные. Обычно в масляных фракциях их содержится до 70% и более. Нафтеные благотворно влияют на технологические свойства масляных дистиллятов, так как обладают достаточно высокой температурой затвердевания и практически не изменяют коэффициент вязкости с температурой.

Ароматические углеводороды (арены)

К этому классу относятся углеводороды, молекула которых содержит одно или несколько **бензольных колец**.

Арены в нефти представлены соединениями следующих рядов:

- бензол и его гомологи, C_nH_{2n-6} ;
- нафталин и его гомологи, C_nH_{2n-12} ;
- сложные конденсированные системы, состоящие из 3, 4 и 5 конденсированных ядер;
- гибридные, или смешанные, углеводороды, состоящие из нафтеных и ароматических фрагментов.

В бензольном кольце три одинарные связи чередуются с двойными, а именно (бензол - бесцветная жидкость кипит при 80,1 °С и плавится при 5,5 °С).

Углеводороды **ароматического ряда**, содержащиеся в нефтепродуктах, значительно сложнее по составу и строению, чем бензол. В легких нефтепродуктах (бензинах) содержатся моноциклические углеводороды общей формулы C_nH_{2n-6} , они состоят из **бензольного кольца** с одной или несколькими боковыми парафиновыми цепями. В керосиновых фракциях ароматические углеводороды представлены гомологами бензола, но с более длинными углеводородными цепями, чем в бензиновых фракциях. В зависимости от количества и расположения боковых цепей арены образуют изомерные соединения.

В более тяжелых фракциях нефтей, кроме моноциклических, содержатся бициклические и полициклические ароматические углеводороды типа **нафталина, антрацена** и их производных. **Нафталин** $C_{10}H_8$ состоит из двух бензольных колец, температура кипения его 218 °С, а плавления +80 °С; антрацен $C_{14}H_{10}$ образует три бензольных кольца, имеет температуру кипения 351 °С, а плавления 213 °С. Изменение физико-химических свойств углеводородов связано с числом циклов в молекуле, количеством, структурой и длиной боковых цепей.

Характеризуя в целом группы **ароматических углеводородов**, можно сказать, что для них не свойственны реакции присоединения, однако арены очень легко вступают в различные реакции замещения, образуя фенол (C_6H_5OH), нитробензол ($C_6H_5NO_2$), дифенил ($C_6H_5-C_6H_5$), анилин ($C_6H_5NH_2$) и другие соединения. Нужно отметить, что при химических реакциях бензольное кольцо не разрушается. **Стойкость бензольного кольца** сохраняется и при повышении температур, в присутствии катализаторов и высокой температуре ароматики могут переходить в нафтеные углеводороды, присоединяя водород.

Ароматические углеводороды имеют более высокие **значения вязкости**, температуры кипения, плотности, чем нафтеновые и парафиновые той же молекулярной массы. **У ароматиков** вязкость резко возрастает при понижении температуры, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых нефтепродуктов, особенно смазочных масел.

Бензол – бесцветная, летучая огнеопасная жидкость со своеобразным запахом, не растворима в воде. Горит коптящим пламенем: смесь паров бензола с воздухом взрывоопасна. Бензол ядовит.

Высокая термическая устойчивость моноциклических ароматиков в присутствии кислорода делает их очень **желательными составляющими в топливах для карбюраторных** двигателей. Это же свойство затрудняет использование ароматических углеводородов в дизельных топливах из-за увеличения жесткости работы двигателей и повышения нагарообразования. Ароматические углеводороды являются наиболее стойкими к детонации.

Непредельные углеводороды

В состав нефтей входят рассмотренные выше классы углеводородов и их производные, но в процессе термической переработки нефти может происходить расщепление, разрушение отдельных углеводородов с образованием **ненасыщенных (непредельных)** соединений. Количество образующихся непредельных углеводородов зависит от химического состава сырья и способов его переработки.

По строению и свойствам непредельные углеводороды различны, но всегда имеют открытое цепочное строение, одну или несколько двойных связей, а иногда и тройную. Чаще всего в нефтепродуктах находятся **олефиновые** углеводороды (алкены), отвечающие формуле C_nH_{2n} , с одной двойной связью, например, этилен (C_2H_4).

Наиболее характерные реакции для всех непредельных углеводородов – реакции присоединения. Двойные связи непрочны, легко разрушаются даже под действием невысоких температур и по месту разрыва присоединяют кислород или другие вещества. **Непредельные углеводороды** склонны к реакциям конденсации и полимеризации. При реакции конденсации наблюдается присоединение отдельных молекул к исходному веществу, что ведет к наращиванию углеродной цепи, а при полимеризации – соединение двух или многих молекул исходного вещества. Образовавшаяся новая молекула имеет тот же элементарный состав, но значительно большую молекулярную массу и поэтому обладает другими физико-химическими свойствами.

Непредельные углеводороды легко окисляются, образуя различные окислы, органические кислоты, смолистые продукты и другие соединения. Чем выше температура и чем больше в молекуле углеводорода двойных связей, тем интенсивнее протекает процесс окисления. Кроме температуры, процессы окисления, конденсации и полимеризации интенсифицируют действие солнечных лучей, а катализаторами процесса являются многие металлы. В результате реакции полимеризации могут образоваться высокомолекулярные смолисто-асфальтовые вещества, находящиеся в нефтепродуктах не только в растворенном состоянии, но и выпадающие из него в виде смолообразных масс.

Содержание непредельных углеводородов нежелательно во всех нефтепродуктах и особенно недопустимо в смазочных маслах; их обычно удаляют при очистке. В крекинг-бензинах наличие непредельных углеводородов неизбежно.

Кислородные соединения. Основную массу кислородных веществ, содержащихся в нефти, составляют органические кислоты и смолисто-асфальтовые вещества. В значительно меньших количествах находятся фенолы, оксикислоты и другие соединения. Молекула органических (карбоновых) кислот состоит из углеводородного радикала (R) и карбоксильной группы (COOH), общая формула имеет вид $R - \text{COOH}$. Больше всего в нефтях и нефтепродуктах нафтеновых кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$.

Нафтеновые кислоты хорошо растворяются во всех нефтепродуктах и других органических растворителях, в водонерастворимы. Это труднолетучие жидкости, а иногда и твердые вещества. Нафтеновые кислоты сильно корродируют некоторые цветные металлы (свинец, цинк и др.) образуя их соли, черные металлы корродируют слабо.

Смолисто-асфальтовые вещества, содержащиеся в нефтях, очень сложные органические соединения, в состав которых входит углерод, водород, кислород, а иногда сера и азот. Эти соединения в отличие от органических кислот имеют нейтральные свойства, обладают высокой молекулярной массой и плотностью. Они могут образовываться при окислении масел в двигателях внутреннего сгорания, содержатся в нагарах.

Сернистые соединения. Сернистые соединения, содержащиеся в нефтях, по действию на металлы можно разделить **на две группы:** активные, часто имеющие кислотные свойства и непосредственно вступающие в реакцию с металлами, и неактивные, нейтральные, которые непосредственно на металл не действуют. Однако при сгорании топлив, содержащих нейтральные сернистые соединения, образуются коррозионно-активные окислы серы. К активным сернистым соединениям относятся сероводород (H_2S), элементарная сера (S), различные меркаптаны — летучие жидкости с неприятным запахом (общая формула $R-S-H$, где R — углеводородный радикал, обычно радикал содержит 2 - 6 атомов углерода). Присутствие активных сернистых соединений в нефтепродуктах не допускается, их наличие проверяется пробой на медную пластинку.

Содержание сернистых соединений в нефтях колеблется от 0,1 до 0,5% в малосернистых, до 4% и более в сернистых нефтях. При разгонке нефти основное количество сернистых соединений остается в высококипящих топливных фракциях и масляных дистиллятах. Так, при перегонке сернистых нефтей в бензиновых фракциях серы содержится 0,15-0,2%, в керосиновых доходит до 1,0, а в соляровых - до 2,0%.

Азотистые соединения. Органические соединения, содержащие азот, в нефтях присутствуют в небольших количествах - доли процента, реже до 1. Обычно высокосмолистые сернистые нефти в своем составе содержат больше азотистых веществ. Азот может находиться в виде аммиака (NH_3), хинолина ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$), гомологов пиридина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) и др. **Все эти соединения придают нефти резкий неприятный запах, обычно их удаляют при очистке нефтепродуктов.**

Минеральные примеси и вода. В растворенном состоянии в нефтях они содержатся в очень небольших количествах (сотые доли процента). Растворенные минеральные вещества обычно содержатся в виде различных солей нафтеновых кислот. Поэтому зола нефтей и нефтепродуктов может содержать окислы многих металлов, хотя и в очень небольших количествах. Некоторые из них вызывают сильную коррозию.

В больших количествах (иногда десятки процентов) вода в нефтях находится в виде механически взвешенных частиц, которые легко удаляются при отстаивании. Иногда вода с нефтями образует очень стойкие эмульсии, для разрушения которых требуются специальные способы.

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

Фракцию именуют нефтепродуктом, если ее свойства отвечают нормам стандарта или техническим условиям на товарный продукт, не требуя дополнительного передела. **Фракционирование** (дробная перегонка) – разделение жидкостей на отличающиеся по составу дистилляты (фракции), кипящие в узких интервалах температур.

Поэтому фракционный состав отражает зависимость количества выкипающего продукта от повышения температуры кипения. Такая зависимость имеет место для любых смесей разнокипящих веществ. Для индивидуальных веществ с определенной температурой кипения такой зависимости нет, так как вещество начинает кипеть и полностью выкипает при одной и той же температуре, называемой **температурой кипения**.

В основе всех методов определения фракционного состава нефти лежит **дистилляция** – тепловой процесс разделения сложной смеси углеводородов нефти на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения нефти с последующей дробной конденсацией образовавшихся паров.

Продуктами прямой перегонки нефти являются **фракции** (дистилляты):

- **бензиновая** с пределами выкипания 28 ... 180 °С; при повторной перегонке из неё могут быть выделены легкие нефтепродукты: петролейный эфир (40-70 °С), бензины (C_5H_{12} – $C_{10}H_{22}$; C_5 – пентан; C_6 – гексан; C_7 – гептан; C_8 – октан; C_9 – нонан; C_{10} – декан): авиационный - (70-100 °С), **автомобильный** (100-120 °С).

Кроме того, при четкой ректификации получают узкие фракции (28-62, 62-85, 85-105, 105-140, 140-180, 180-230 °С), служащие сырьем для процессов каталитического риформинга, высокооктановых компонентов автомобильных и авиационных бензинов, в качестве сырья для производства этилена.

- **лигроиновая** 110 ... 230 °С;
- **керосиновая** ($C_{10}H_{22}$ – $C_{16}H_{34}$) 180 ... 270 °С;
- **соляровая** (от C_{12} до C_{20}) 270 ... 360 °С.

Керосиновая фракция с температурами выкипания 120-230 (240) °С используется как топливо для реактивных двигателей. Фракцию 150-280 или 150-315 °С из малосернистых нефтей используют как осветительные керосины, фракцию 140-200 °С – как растворитель (уайт-спирит) для лакокрасочной промышленности.

Дизельная фракция, выкипающая при 140-320 (340) °С, используется в качестве дизельного топлива зимнего, фракция 180-360 (380) °С – в качестве летнего топлива. При прямой перегонке нефти выход бензина составляет 13-17%, топлива для реактивных двигателей – 16,5-17,5%, дизельного топлива – 18-20%.

Мазут (нефтяные остатки), остающийся после отгона топливных фракций (60 ... 80 % от массы исходной нефти), используют для получения масел и крекинг – бензинов. Средний выход бензиновых фракций при разгонке может колебаться от 15 до 25 %, на долю остальных топлив приходится 20 ... 30 %.

Широкая масляная фракция с температурами выкипания 350-500 и 350-540 °С – вакуумный газойль – используется в качестве сырья каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Гудрон – остаток вакуумной перегонки мазута - подвергают деасфальтизации, коксованию с целью углубления переработки нефти, используют в производстве битума, остаточных базовых масел. Гудрон состоит из смолисто-асфальтеновых соединений. **Смоли** – это конденсированные циклические соединения с длинными алифатическими боковыми цепями. Густые вязкие вещества бурого цвета. Их плотность больше воды (1,1 г/см³). **Асфальтены** – полициклические ароматические сильно конденсированные системы с короткими алифатическими боковыми цепями. Твердые высокоплавкие хрупкие вещества черного цвета, не растворимые в алканах. Молекулярная масса равна 2000-3000, а иногда превышает 6000 кг/кмоль.

Лекция №3 **НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА**

Нефть содержит множество примесей, влияющих на работу автомобиля:

- соединения серы и органических кислот вызывают коррозию металлов;
- непредельные углеводороды понижают антиокислительную стойкость масла;
- смолистые и асфальтеновые соединения образуют нагар и лаковые отложения на горячих деталях, ухудшают низкотемпературные свойства масла, снижают эффективность антиокислительных и антикоррозионных присадок;
- воскообразные вещества - парафины повышают температуру застывания масла, ухудшают его фильтруемость и прокачиваемость;
- полициклические соединения способствуют образованию лаковых отложений и нагара.

Известно, что для производства высококачественных смазочных материалов лучше всего подходит так называемая **парафиновая** нефть (имеющая в своем составе более 75% молекул углеводородов линейного типа), добываемая на Ближнем Востоке, в Северном море и в США. Такая нефть отличается лучшими вязкостно-температурными свойствами по сравнению с **нафтеновой** нефтью, добываемой, например, в России, Венесуэле, и после переработки и очистки позволяет обеспечить наилучшие эксплуатационные свойства конечного продукта.

Самой же чистой от примесей является **парафиновая нефть**, добываемая на Ближнем Востоке, в частности, в **Кувейте**. Она же и наиболее легкая в переработке, что позволяет получать базовые масла с наилучшими характеристиками, с меньшими затратами и безупречной стабильностью качества.

Технологические процессы нефтеперерабатывающего завода принято классифицировать на следующие две группы: физические и химические.

Физическими (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление (извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсата и газов нежелательных компонентов (полициклических аренов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), не углеводных соединений.

В химических процессах переработка нефтяного сырья осуществляется путем химических превращений с получением новых продуктов, не содержащихся

в исходном сырье. Химические процессы, применяемые на современных нефтеперерабатывающих заводах, по способу активации химические реакции подразделяют на:

- термические (термолитические) – термодеструктивные и термоокислительные;
- каталитические – гетеролитические, гомолитические и гидрокаталитические.

Сущность нефтеперерабатывающего производства

Процесс переработки нефти можно разделить на 3 основных этапа:

1. Разделение нефтяного сырья на фракции, различающиеся по интервалам температур кипения (*первичная переработка*);
2. Переработка полученных фракций путем химических превращений содержащихся в них углеводородов и выработка компонентов товарных нефтепродуктов (*вторичная переработка*);
3. Смешение компонентов с вовлечением, при необходимости, различных присадок, с получением товарных нефтепродуктов с заданными показателями качества (*товарное производство*).

Продукцией НПЗ являются моторные и котельные топлива, сжиженные газы, различные виды сырья для нефтехимических производств, а также, в зависимости от технологической схемы предприятия - смазочные, гидравлические и иные масла, битумы, нефтяные коксы, парафины. Исходя из набора технологических процессов, на НПЗ может быть получено от 5 до более, чем 40 позиций товарных нефтепродуктов.

Нефтепереработка - непрерывное производство, период работы производств между капитальными ремонтами на современных заводах составляет до 3-х лет.

Поставка и приём нефти

В России основные объёмы сырой нефти, поставляемой на переработку, поступают на НПЗ от добывающих объединений по магистральным нефтепроводам. Небольшие количества нефти, а также газовый конденсат, поставляются по железной дороге.

Подготовка нефти к переработке (электрообессоливание)

Сырая нефть содержит соли, вызывающие сильную коррозию технологического оборудования. Для их удаления нефть, поступающая из сырьевых емкостей, смешивается с водой, в которой соли растворяются, и поступает на ЭЛОУ - *электрообессоливающую установку*. Процесс обессоливания осуществляется в *электродегидраторах* - цилиндрических аппаратах со смонтированными внутри электродами. Под воздействием тока высокого напряжения (25 кВ и более), смесь воды и нефти (эмульсия) разрушается, вода собирается внизу аппарата и откачивается. Для более эффективного разрушения эмульсии, в сырьё вводятся специальные вещества - *деэмульгаторы*. Температура процесса - 100-120°C.

Первичная переработка нефти

Обессоленная нефть с ЭЛОУ поступает на установку атмосферно-вакуумной перегонки нефти (АВТ - *атмосферно-вакуумная трубчатка*). Такое название обусловлено тем, что нагрев сырья перед разделением его на фракции, осуществляется в змеевиках *трубчатых печей* за счет тепла сжигания топлива и тепла дымовых газов.

АВТ разделена на два блока - *атмосферной и вакуумной перегонки*.

1. Атмосферная перегонка

Атмосферная перегонка предназначена для отбора *светлых нефтяных фракций* - бензиновой, керосиновой и дизельных, выкипающих до 360°C, потенциальный выход которых составляет 45-60% на нефть. Остаток атмосферной перегонки - мазут.

Процесс заключается в разделении нагретой в печи нефти на отдельные фракции в *ректификационной колонне* - цилиндрическом вертикальном аппарате, внутри которого расположены *контактные устройства (тарелки)*, через которые пары движутся вверх, а жидкость - вниз. Количество тарелок в них варьируется от 20 до 60. Предусматривается подвод тепла в нижнюю часть колонны и отвод тепла с верхней части колонны, в связи с чем температура в аппарате постепенно снижается от низа к верху. В результате сверху колонны отводится бензиновая фракция в виде паров, а пары керосиновой и дизельных фракций конденсируются в соответствующих частях колонны и выводятся, мазут остаётся жидким и откачивается с низа колонны.

2. Вакуумная перегонка

Вакуумная перегонка предназначена для отбора от мазута *масляных дистилятов* на НПЗ топливно-масляного профиля, или широкой масляной фракции (*вакуумного газойля*) на НПЗ топливного профиля. Остатком вакуумной перегонки является гудрон.

Необходимость отбора масляных фракций под вакуумом обусловлена тем, что при температуре свыше 380°C начинается термическое разложение углеводородов (*крекинг*), а конец кипения вакуумного газойля - 520°C и более. Поэтому перегонку ведут при остаточном давлении 40-60 мм рт. ст., что позволяет снизить максимальную температуру в аппарате до 360-380°C.

Разряжение в колонне создается при помощи соответствующего оборудования, ключевыми аппаратами являются паровые или жидкостные *эжекторы*.

3. Стабилизация и вторичная перегонка бензина

Получаемая на атмосферном блоке бензиновая фракция содержит газы (в основном пропан и бутан) в объёме, превышающем требования по качеству, и не может использоваться ни в качестве компонента автобензина, ни в качестве товарного прямогонного бензина. Кроме того, процессы нефтепереработки, направленные на повышение октанового числа бензина и производства ароматических углеводородов в качестве сырья используют узкие бензиновые фракции. Этим обусловлено включение в технологическую схему переработки нефти данного процесса, при котором от бензиновой фракции отгоняются сжиженные газы, и осуществляется её разгонка на 2-5 узких фракций на соответствующем количестве колонн.

Продукты первичной переработки нефти охлаждаются в *теплообменниках*, в которых отдают тепло поступающему на переработку холодному сырью, за счет чего осуществляется экономия технологического топлива.

Из нефти выделяют разнообразные продукты, имеющие большое практическое значение. Вначале от нее отделяют растворенные углеводороды (преимущественно метан). После отгонки летучих углеводородов нефть нагревают. Первыми переходят в газообразное состояние и отгоняются углеводороды с небольшим числом атомов углерода в молекуле, имеющие относительно низкую температуру кипения. С повышением температуры смеси

перегоняются углеводороды с более высокой температурой кипения. Таким образом, можно собрать отдельные смеси (фракции) нефти. Чаще всего при такой перегонке получают три основные фракции, которые затем подвергаются дальнейшему разделению. **Основные фракции нефти следующие:**

1. Фракция, собираемая от 400 до 2000 °С, – **газолиновая фракция бензинов** – содержит углеводороды от C_5H_{12} до $C_{11}H_{24}$. При дальнейшей перегонке выделенной фракции получают: газолин (от 400 до 700 °С), бензин (от 700 до 1200 °С) – авиационный, автомобильный и т.д.

2. **Лигроиновая фракция**, собираемая в пределах от 1500 до 2500 °С, содержит углеводороды от C_8H_{18} до $C_{14}H_{30}$. Лигроин применяется как горючее для тракторов.

3. **Керосиновая фракция** включает углеводороды от $C_{12}H_{26}$ до $C_{18}H_{38}$ с температурой кипения от 1800 до 3000 °С. керосин после очистки используется в качестве горючего для тракторов, реактивных самолетов и ракет.

4. **Газойль** (выше 2750 °С) – получают дизельное топливо.

5. **Мазут** – остаток от перегонки. Содержит углеводороды с большим числом атомов углерода (до многих десятков) в молекуле. Мазут также разделяют на фракции: а) соляровые масла – получают дизельное топливо; б) смазочные масла (автотракторные, авиационные, промышленные и др.). Вазелин (основа для косметических средств и лекарств).

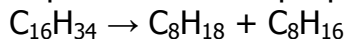


Простейшим промышленным методом превращения тяжёлых углеводородов нефти в лёгкие является **термический крекинг** – расщепление больших молекул

этих углеводородов под действием тепла и образование меньших молекул более лёгких углеводородов.

Крекинг является в химическом отношении сложным процессом, так как сырьё представляет собой смесь многих углеводородов, и они подвергаются превращениям в различных направлениях.

Алканы при высоких температурах (400÷550 °C) в основном подвергаются реакции расщепления с разрывом связи между углеродными атомами:



гексадекан октан октен

У низших алканов наблюдается также дегидрирование и распад с разрывом связи в конце углеродной цепи: $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 + H_2$

При взаимодействии алкенов происходит **циклизация** углеводородов с прямой цепью и **ароматизация** образующихся циклоолефинов.

Помимо этого, у аренов протекают реакции конденсации, что постепенно приводит к образованию углеводородов с большим числом бензольных колец и малым содержанием водорода, т. е. к образованию кокса.

Высоковязкие нефтяные остатки используют для переработки **коксованием**.

Коксование - процесс глубокого разложения нефтяных остатков без доступа

воздуха при атмосферном давлении и температуре 450-500 °C. Коксованием мазута, битума, гудрона, смолы, крекинг - остатков и других отходов удаётся максимально увеличить выход светлых нефтепродуктов. При этом из высоковязких остатков наряду с беззольным нефтяным коксом, применяемым как топливо и сырьё для производства электродов, получают газ, автомобильный бензин, дизельное и котельное топливо. Однако образующийся при коксовании автомобильный бензин имеет низкое качество и невысокие антидетонационные свойства.

При **каталитическом крекинге** расщепление углеводородов осуществляется на алюмосиликатах – катализаторах реакций.

СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

ПЛОТНОСТЬ - показатель качества нефтей и нефтепродуктов.

Плотность определяется как масса единицы объема при определенной температуре и измеряется в кг/м³, г/см³ или г/мл. На практике имеют дело чаще с безразмерной величиной - **относительной плотностью**. Относительной

плотностью ($\rho_{t_{cm}}^{t_{опр}}$) нефти или нефтепродукта называется отношение их массы при температуре определения ($t_{опр}$) к массе чистой воды при стандартной температуре ($t_{ст}$), взятой в том же объеме.

В **качестве стандартных температур** для воды и нефтепродукта в США и Англии приняты 15,6 °C (60 °F), в других странах, в том числе и в России, приняты стандартная температура $t_{ст} = +4$ °C, а температура определения $t_{опр} = +20$ °C.

Относительная плотность обозначается ρ_4^{20} . Для большинства нефтей и нефтяных фракций в интервале температур от 0 до 50 °C зависимость плотности от температуры имеет линейный характер.

Относительные плотности углеводородов возрастают в ряду:

алканы < олефины < нафтены < ароматические углеводороды (арены).

Чем светлее нефть, тем больше в ней легкокипящих углеводородов и меньше плотность. С повышением содержания в нефти смол и твердых углеводородов она темнеет, увеличивается вязкость, плотность и молекулярная масса.

Плотность нефтей колеблется от 0,75 до 1,03 (обычно 0,770-0,840) г/см³.

Плотность жидкостей определяют с помощью ареометров и пикнометров.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА. Нефть и нефтепродукты представляют собой смеси индивидуальных углеводородов и других соединений, поэтому они характеризуются средней молекулярной массой. Средняя молекулярная масса многих нефтей **250-300 кг/кмоль**. Первый представитель жидких углеводородов нефти — пентан C₅H₁₂ — имеет молекулярную массу 72 кг/кмоль.

ВЯЗКОСТЬ И ВЯЗКОСТНО-ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Вязкость определяет подвижность нефтепродуктов в условиях эксплуатации двигателей, машин и механизмов, существенно влияет на расход энергии при транспортировании, фильтрации, перемешивании. Различают динамическую (η), кинематическую (ν) и условную (ВУ) вязкости.

Условной вязкостью называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл испытуемого нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С. Условная вязкость - величина относительная, безразмерная и выражается в условных градусах.

Динамическая вязкость зависит от физических свойств жидкости. В нефтепереработке наиболее широко пользуются *кинематической вязкостью*, численно равной отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности $\nu = \eta / \rho$.

Единица измерения динамической вязкости — пуаз (П) или в СИ — Па•с, где с - время в секундах, Па - Паскаль (Па = Н/м², где Н — Ньютон, м² - сечение капилляра прибора). Соотношение между ними: 1П = 10⁻¹ Па•с.

Единица измерения кинематической вязкости - Стокс (Ст) или в СИ — м²/с. Соотношение между ними: 1 Ст = 10⁻⁴ м²/с. Между величинами условной (ВУ) и кинематической вязкости (ν) имеется эмпирическая зависимость.

Для нефтей и нефтепродуктов, представляющих собой сложные смеси, вязкость является функцией их химического состава, молекулярной массы и определяется силами межмолекулярного взаимодействия. Чем выше температура кипения нефтяной фракции, тем больше ее вязкость.

Для **бензинов** кинематическая вязкость при температуре 20 °С составляет 0,6 сСт, для **тяжелых масел** 300—400 сСт.

Кинематическая вязкость **нефтей** различных месторождений колеблется от 2 до 300 сСт и для большинства нефтей обычно не превышает 40-60 сСт.

Вязкость сильно зависит от температуры, поэтому всегда указывается температура. В технических требованиях на нефтепродукты обычно нормируется вязкость в основном при температуре 50 и 100 °С.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел предложен **индекс вязкости**: отношение вязкостей при температурах 50 и 100 °С и др.

Индекс вязкости (ИВ) - условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого масла и эталонных масел. Значение ИВ рассчитывается по специальным таблицам на основании значений ν_{50} и ν_{100} масел.

Чем меньше меняется вязкость масла с изменением температуры, тем выше его ИВ. Установлено, что ИВ зависит от химического состава масла и структуры углеводородов. Наибольшим значением ИВ обладают парафиновые углеводороды, наименьшим - полициклические ароматические с короткими боковыми цепями.

Вязкость для смеси нефтяных дистиллятов или масел определяется экспериментально (вискозиметрами) или по специальным номограммам.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ. В дополнение к химическим методам анализа для определения физико-химических свойств нефти используют такие оптические свойства, как цвет, показатель преломления, оптическая активность и пр. По оптическим показателям можно судить о глубине очистки нефтепродуктов, о возрасте и происхождении нефти.

Цвет нефтей меняется в пределах одного месторождения. Нефть не всегда бывает черного цвета. Существуют «белые» и «красные» нефти. **«Белая»** нефть - прозрачная, почти бесцветная жидкость малой плотности и имеет, как правило, газоконденсатное происхождение. **«Красная»** нефть плотнее, она богата бензино-керосиновыми фракциями.

Всю цветовую гамму нефтей можно встретить в Баку. Там на глубине 200 м залегает «белая» нефть плотностью $0,782 \text{ г/см}^3$; на глубине 420 м залегает «красная» нефть плотностью $0,810 \text{ г/см}^3$; еще глубже цвет нефти меняется от коричневого до черного.

Цвет нефтям и нефтепродуктам придают содержащиеся в них **высокомолекулярные вещества**, в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, часто азот и металлы. Обычно чем тяжелее нефть и нефтепродукты, тем больше содержится в них таких веществ и тем они темнее. Например, гептан и октан, входящие в состав бензиновых фракций, — бесцветные жидкости с плотностью соответственно $0,780$ и $0,785 \text{ г/см}^3$. Плотность и цвет конденсированных ароматических углеводородов или конденсированных систем, содержащих различные гетероатомы, колеблются соответственно в пределах от $0,85$ до $0,90 \text{ г/см}^3$ и от коричневого до черного. Эти системы характерны для высококипящих фракций нефти - мазутов, гудронов и пр.

Осветление нефти в природных условиях происходит при ее миграции в недрах Земли. Известняки, песчаники и глинистые пласты в этом случае выступают как огромные сита, удерживающие тяжелые углеводороды. При нефтепереработке получить бесцветные нефтепродукты можно благодаря глубокой термической, термокаталитической и гидрогенизационной очистке нефтяных дистиллятов.

Оптическая активность. Нефть и ее фракции являются оптически активными веществами. Под оптической активностью подразумевается способность веществ вызывать поворот плоскости поляризации проходящего через них плоскополяризованного света. Тщательное исследование нефти и ее фракций показало, что оптическое вращение меняет знак при переходе от фракции к фракции. Также было показано, что углеводороды фракций с температурами выкипания до $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (парафины, нафтеновые кислоты, высокомолекулярные ароматические углеводороды) не вращают плоскости поляризации, так как оптическая активность характерна для органических веществ, имеющих асимметричный атом углерода, т. е. атом, соединенный с четырьмя различными группами атомов. Способность большинства нефтей

вращать плоскость поляризации лишней раз доказывает органическое происхождение нефти, так как оптическая активность присуща только органическим веществам.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Главнейшими электрическими свойствами нефтепродуктов являются электропроводность и диэлектрическая проницаемость.

Электропроводность нефтей и нефтепродуктов низкая, но с повышением температуры она несколько увеличивается.

Чистые (безводные) нефть и нефтепродукты являются диэлектриками (т. е. изоляторами) — веществами, не проводящими электрический ток. Их применяют в качестве электроизолирующих материалов для кабелей, для заливки трансформаторов и т. д. Проводимость жидких диэлектриков зависит от содержания влаги и температуры. Значение относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) нефтепродуктов колеблется **около 2**, что в 3-4 раза меньше таких изоляторов, как стекло ($\epsilon = 7$), фарфор ($\epsilon = 5-7$), мрамор ($\epsilon = 8-9$). У безводных, чистых нефтепродуктов электропроводность ничтожна: от 2×10^{-10} до $0,3 \times 10^{-18}$ 1/(ом•см) (парафин). Вследствие малой электропроводности парафин стал незаменимым изолятором в радиотехнике.

Нефтепродукты способны аккумулировать электрический заряд, который возникает при трении их о стенки трубопровода. При некоторых условиях электрические заряды могут образовывать искры и вызывать воспламенение нефтепродукта, что приводит к пожарам и взрывам. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т. п.

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Определение тепловых констант затруднено, поэтому на практике для их нахождения пользуются обобщенными расчетными формулами или графиками, позволяющими отыскать требуемую константу по другим, более доступным параметрам. Рассмотрим некоторые из них.

Массовая теплоемкость вещества — это количество тепла, необходимое для нагрева 1 кг вещества на один градус. Различают среднюю и истинную теплоемкости.

Теплоемкость вещества зависит от внешних условий, т. е. от изменения давления и объема. Теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме на количество тепла, расходуемое на работу расширения газа.

Теплоемкость может выражаться в массовых Дж/(кг•К) или мольных единицах Дж/(моль • К).

Мольные теплоемкости веществ зависят от температуры и молекулярной массы и возрастают с их повышением. Влияет на теплоемкость и природа вещества. При одном и том же числе углеродных атомов в молекуле вещества наибольшая теплоемкость соответствует алканам.

Теплоемкость жидких нефтепродуктов зависит от температуры и природы нефтепродуктов. С увеличением плотности жидкого нефтепродукта его

теплоемкость падает, а с повышением температуры — возрастает. С ростом давления средняя теплоемкость жидких нефтепродуктов меняется мало.

Теплота сгорания нефти – 43000-45500 кДж/кг. Наиболее высокой теплотой сгорания обладают бензины, низкой - мазуты (газ - 38000-40000 кДж/кг, водород - 120000 кДж/кг). Это самые высокие показатели среди всех видов топлива.

Нефть как сырье для производства топлив и масел обладает рядом достоинств: по калорийности (1 кг нефти при сгорании выделяет столько же тепла, сколько 1,3 кг антрацита или 3 кг бурого угля), по способу добычи (себестоимость добычи нефти в 6 раз ниже, чем угля), удобство транспортирования.

ДЕТОНАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Под *детонационной стойкостью* понимают способность топлива сгорать в цилиндре двигателя с принудительным зажиганием без детонации, т. е. без взрыва. Углеводороды, входящие в бензин, сгорают с образованием пероксидов, которые разлагаются со взрывом. Явление детонации - следствие аномального горения топливно-воздушной смеси (ТВС) в цилиндре.

Характер горения топлива, пары которого сжаты в смеси с воздухом, определяют: химический состав топлива (бензина), т. е. соотношение в нем различных групп углеводородов, и испаряемость бензина, т. е. его фракционный состав по точкам выкипания 50 и 90 % об.

Нормальным считается горение, когда от точки зажигания (свечи) фронт пламени в цилиндре распространяется по радиусам сферы во все стороны со скоростью порядка 20-50 м/с.

Аномальное горение - это горение, когда одновременно с фронтом нормального горения, распространяющимся от свечи, возникают множественные очаги самовозгорания (микровзрывы), от которых ударная волна распространяется со сверхзвуковой скоростью (до 200 м/с) во все стороны и многократно отражается от стенок цилиндра. Ударное действие этих волн проявляется в виде слышимого металлического стука.

Причиной возникновения очагов микровзрывов в несгоревшей части топлива является следующее: после момента зажигания давление в цилиндре начинает резко расти, и соответственно нарастает парциальное давление кислорода в еще не сгоревшей части топлива. Это способствует интенсивному окислению углеводородов, в том числе образованию пероксидов. Распадаясь, эти соединения создают множество очагов самовоспламенения по всему объему, что приводит к резкому всплеску давления в цилиндре двигателя.

Детонационное горение определяется химическим составом топлива, т. е. его склонностью к образованию пероксидов.

Наиболее детонационно стойкими являются **ароматические углеводороды**, причем с увеличением длины боковых алкильных цепей в них снижается детонационная стойкость.

К ароматическим углеводородам по детонационной стойкости приближаются **изоалканы**, причем, чем они разветвленнее, тем выше эта стойкость.

Нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение, и для них, как и для ароматических углеводородов, увеличение алкильных цепей уменьшает детонационную стойкость, а разветвление этих цепей —

увеличивает. **Олефины** по детонационной стойкости близки к нафтенам. Уменьшение длины цепи увеличивает их стойкость.

Влияет на нее и положение двойной связи: чем ближе она к краю цепи, тем выше детонационная стойкость. Наименьшей стойкостью обладают нормальные **алканы**, причем увеличение длины цепи ее снижает.

Мерой детонационной стойкости топлива является **октановое число (ОЧ)** по условно принятой шкале. В этой шкале за 100 принята детонационная стойкость **изооктана** (2,2,4-триметилпентана) C_8H_{18} , а за 0 принята детонационная стойкость **н-гептана** C_7H_{16} .

Октановым числом испытуемого бензина называют количество изооктана (в % об.) в его смеси с н-гептаном (эталонная смесь), при котором детонационная стойкость такой смеси эквивалентна детонационной стойкости испытуемого бензина в стандартных условиях испытания.

Существует **три стандартных метода определения детонационной стойкости** автомобильных бензинов.

Исследовательский метод определения октанового числа (ГОСТ 8226—82) состоит в том, что детонационную стойкость испытуемого бензина сравнивают с детонационной стойкостью эталонной смеси подбором соотношения в ней изооктана с гептаном. Сравнительное испытание проводят на стандартной одноцилиндровой установке УИТ-65, позволяющей изменять степень сжатия, а начало детонации фиксировать электронным датчиком. Испытание проводят с частотой вращения вала двигателя 600 ± 6 об/мин с постоянным углом опережения зажигания 13° , при температуре воздуха, поступающего в карбюратор, 52 ± 1 °С. Получаемое исследовательским методом октановое число ($ОЧ_{и}$) соответствует относительно мягким условиям работы двигателя (городская езда автомобилей с небольшими нагрузками).

Моторный метод определения октанового числа (ГОСТ 511—82) реализуют также на установке УИТ-65 и определяют сравнением детонационных стойкостей бензина с эталонной смесью, состав которой подбирают в процессе испытания; по содержанию в ней **изооктана** находят искомое октановое число. Однако условия испытания в этом случае жестче: частота вращения вала 900 ± 9 об/мин, угол опережения зажигания от 26 до 15° , температура воздуха на входе в карбюратор 50 ± 5 °С, а температура ТВС на входе в цилиндр 149 ± 1 °С.

Полученное этим методом значение октанового числа ($ОЧ_{м}$) соответствует работе двигателей с повышенной нагрузкой (загородная езда нагруженных автомобилей) и всегда ниже, чем $ОЧ_{и}$.

Разность $ОЧ_{и} - ОЧ_{м}$ называют **чувствительностью бензина**. В зависимости от химического состава бензинов она составляет от 1-2 до 8-12.

Для прямогонных бензинов предложена формула: $ОЧ_{м} = 250,9 - 281 \rho_4^{20}$,
где ρ_4^{20} - относительная плотность бензина.

ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ

Одной из важных характеристик топлива считается **теплота сгорания (теплотворная способность) или калорийность топлива**, которая показывает количество выделенной из топлива тепловой энергии, полученной при сжигании некоторого объема твердого, жидкого или газообразного топлива. Измеряется в кДж/кг или ккал/кг (1 кал = 4,1868 Дж). Теплота сгорания твердого

или жидкого топлива определяется в лаборатории калориметрической бомбой, в которой сжигается навеска топлива.

Высшая теплота сгорания топлива (Q_{в.р.}) это количество тепла, выделенное при сгорании 1 кг твердого или жидкого топлива, или 1 см³ газообразного (при нормальных условиях) и превращении водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания, в жидкость.

Однако, как показывает практика, охладить продукты сгорания до полной конденсации не получается и потому введено понятие как **низшая теплота сгорания (Q_{н.р.})**, которую получают, отнимая из высшей теплоты сгорания теплоту парообразования водяных паров которые содержатся в топливе, а также водяных паров образовавшихся при его сжигании топлива.

Для твердого и жидкого топлива низшая теплота сгорания будет равна:

$$Q_{н.р.} = Q_{в.р.} - 2514 \cdot (9H_p + W_p / 100), \text{ кДж/кг}$$

$$\text{или } Q_{н.р.} = Q_{в.р.} - 600 \cdot (9 \cdot H_p + W_p / 100), \text{ ккал/кг,}$$

где цифры 2514 и 600 – это теплота образования водяных паров при температуре 0°C и атмосферном давлении, кДж/кг и ккал/кг соответственно; H_p и W_p – содержание водорода и водяных паров в рабочем топливе, %; цифра 9 – это коэффициент, показывающий, что при сгорании 1 кг водорода в соединении с кислородом образуется 9 кг воды.

Если известен элементарный состав топлива, то низшая теплота сгорания твердого и жидкого топлива может быть определена по эмпирической формуле, которую предложил Д.И. Менделеев:

$$Q_{н.р.} = 339 \cdot C_p + 1256 \cdot H_p - 109 \cdot (O_p - S_p) - 25,14 \cdot (9 \cdot H_p + W_p), \text{ кДж/кг}$$

$$\text{или } Q_{н.р.} = 81 \cdot C_p + 246 \cdot H_p - 26 \cdot (O_p - S_p) - 6 \cdot W_p, \text{ ккал/кг.}$$

Числовые коэффициенты в указанных формулах подобраны экспериментально.

Для выполнения теплотехнических расчетов, а также сравнения сжигания в котельных разных сортов топлива введено понятие «**условное топливо**». Условное топливо, это топливо, принятое за эталон и теплота сгорания его равна 29,35 МДж/кг (7000 ккал/кг). Пересчет расхода натурального топлива в условное, кг, производят по формуле

$$B_{усл} = B_n \cdot Q_{н.р.} / 29,35, \text{ МДж/кг}$$

$$\text{или } B_{усл} = B_n \cdot Q_{н.р.} / 7000, \text{ ккал/кг.}$$

Теплотехнические расчёты, производственные плановые объёмы и отчетные данные по топливу всегда удобно выражать в условном топливе.

Теплотворная способность топлива не оказывает влияния на экономию расхода топлива, однако показатель теплоты сгорания очень сильно зависит от содержания в топливе балласта (влага, зола). Чем сложнее химическая формула топлива, тем больше получается ошибка в расчетах по формуле Д. И. Менделеева, поэтому при известном элементарном составе топлива рассчитывают тепловой эффект реакции. В связи с этим тепловой эффект реакции рассматривается как один из факторов, который определяет экономию расхода топлива. Как показывает практика, если смешать топлива разных марок и характеристик, то можно значительно увеличить экономию расхода топлива. Знание теплоты горения и теплового эффекта реакции горения топлива необходимо для расчета температуры горения или взрыва, давления при взрыве, скорости распространения пламени и других характеристик.

Литература:

Основная литература

Печатные издания:

- 1.Тютрина С.В. Химия горючесмазочных материалов / С.В. Тютрина. – Чита: ЗабГУ, 2016. – 228 с.
- 2.Глушков Ю.П. Эксплуатационные материалы : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. II : **Топливо** для ДВС и специальные жидкости / Ю.П. Глушков. - Чита: ЗабГУ, 2013. - 79 с.: ил. - ISBN 978-5-9293-0937-3
3. Химики - автолюбителям / Б.Б. **Бобович** [и др.]; под ред. А.Я. Малкина. - Ленинград: Химия, Ленингр. отд-е, 1990. - 320 с.: ил. - ISBN 5-7245-0281-X

Издания ЭБС

4. Химия горючих ископаемых [Электронный ресурс]: учебник / Соболева Е.В., Гусева А.Н. - М.: Изд-во МГУ, 2010. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785211055599.html>
5. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.З. Зарифянова, Т.Л. Пучкова, А.В. Шарифуллин. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788217550.html>

Дополнительная литература

Печатные издания:

1. Павлов Г.П. Химия нефти и газа: конспект лекций / Г. П. Павлов. - Чебоксары: ЧГУ, 2014. - 180 с. - ISBN 978-5-7677-2036-1
- 2.Кириченко Н.Б. Автомобильные эксплуатационные материалы. Практикум : учеб. пособие / Н.Б. Кириченко. - 2-е изд., стер. - Москва: Академия, 2009. - 96 с. - ISBN 978-5-7695-6470-3
- 3.Табер А.М. **Нефть** - прошлое, настоящее, будущее / А.М. Табер. - Москва: Просвещение, 1987. - 128 с.

Издания из ЭБС:

- 4.Химия нефти: руководство к практическим и лабораторным занятиям [Электронный ресурс] / И.Н. Дияров, Р.Ф. Хамидуллин, Н.Л. Солодова. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788214306.html>
- 5.Прикладная химия: химия и технология подготовки нефти [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Ч.Б. Медведева, Т.Н. Качалова, Р.Г. Тагашева. - Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. - <http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785788212739.html>

Консультации: kns8433@mail.ru

Телефон кафедры химии: 8(3022)41-71-22