

**ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ**



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**УТВЕРЖДАЮ**

Руководитель программы  
аспирантуры  
доцент К.Г. Карапетян

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ  
ДЛЯ САМСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЖИДКОГО  
УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА**

<b>Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре</b>	
<b>Область науки:</b>	2. Технические науки
<b>Группа научных специальностей:</b>	2.6. Химические технологии, науки о материалах, металлургия
<b>Научная специальность:</b>	2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
<b>Отрасли науки:</b>	Технические Химические
<b>Форма освоения программы аспирантуры:</b>	Очная
<b>Срок освоения программы аспирантуры:</b>	4 года
<b>Составитель:</b>	к.т.н., доцент Герасимов А.М.

Санкт-Петербург

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Химия и технология жидкого углеводородного топлива» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися. Квалифицированный специалист для успешной работы в области химической технологии топлив и высокоэнергетических веществ должен обладать представлениями о углубленном изучении состава и физико-химических свойств жидкого углеводородного топлива, химмотологии моторных топлив, синтетических жидких углеводородных топлив и технологии их производств; освоение научных основ подбора и технологии производства и применения жидкого углеводородного топлива, создаваемого на базе углеводородного сырья; изучение инструментальных методов исследования жидкого углеводородного топлива, применяющихся в различных отраслях химической технологии и нефтепереработке.

Для успешного выполнения научно-исследовательских, опытно-промышленных и промышленных работ по созданию современной технологии переработки углеводородного сырья и получения высококачественных топлив и высокоэнергетических веществ обучающемуся необходимо владеть знаниями о существующих моделях технологических процессов, их химизме, механизме, достоинствах, недостатках, особенности использования, а также навыками владения и умениями применения этих знаний.

**СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ  
ДИСЦИПЛИНЫ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЖИДКОГО  
УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА»  
Тема 1. Вводный раздел**

***Цели и задачи занятия:***

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами. Организация изучения дисциплины. Общие сведения об углеводородном сырье, процессах его переработки, получения топлива и высокоэнергетических веществ.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Классификация углеводородного сырья;
2. Элементный, групповой состав нефти;
3. Фракционный состав нефти.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Организация работы предприятий нефтедобычи и транспортировки;
2. История развития нефтедобывающей промышленности в России и мире;
3. История развития производства нефтепродуктов в России.

***Методические указания:***

Нефть – важнейшая смесь органических и неорганических веществ. Она является основным видом углеводородного сырья. К *углеводородному сырию* относятся:

- нефть;
- газовый конденсат;
- попутный газ;
- природный газ.

Наиболее применима и широко используется в настоящее время энергетика, основанная на переработке нефти и использовании газа, угля. Переработка нефти дает моторные топлива, сжиженный газ, продукты нефтехимии. Природные газ и уголь используются в основном для выработки тепла и электроэнергии.

*Газ (природный углеводородный)* – сложная природная гетерогенная смесь в основном углеводородных ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) и неуглеводородных ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ) газообразных соединений, находящихся в свободном (в залежах), растворённом (в водах или нефтях), сорбированном (в углях, породах) и твёрдом (газогидратном) состоянии в пластовых условиях, а в стандартных условиях только в

газовой фазе. Содержания  $C_2H_6$  более 3 % и  $H_2S$  более 0,5 %, а  $He$  более 0,05 % в свободном газе и 0,35 % в нефтяном газе имеют промышленное значение.

*Конденсат* – сложная природная органическая смесь, состоящая преимущественно из легких (нефтяных) углеводородных соединений, растворённых в газе или переходящих в жидкую фазу при определённых пластовых термобарических условиях, а в стационарных условиях являются жидкими.

*Нефть* – жидкий каустобиолит, первый представитель ряда нафтидов, способный к перемещению в недрах и в поверхностных условиях. Каустобиолит – общее название скоплений горючих ископаемых, содержащих большое количество углерода, органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных, организмов под воздействием геологических факторов. Нафтиды – общее название органических веществ нефтяного ряда. В физическом отношении нефть – сложноорганизованная коллоидно-дисперсная система. С химической точки зрения нефть – сложная смесь углеводородных и гетероатомных (преимущественно S-, O- и N-содержащих) органических соединений. В химико-технологическом отношении нефть – сложная смесь парафинистых (алкановых), нафтеновых, ароматических и гетероатомных поли-, гетеро- и ациклических углеводородных соединений. В генетическом отношении нефть – обособившиеся в самостоятельные скопления подвижные жидкие продукты преобразования рассеянного органического вещества в зоне катагенеза.

Слово «нефть» происходит от мидийского слова «нафата», что означает «просачивающаяся», «вытекающая». Постепенно оно трансформировалось в древнеперсидское слово «нефт». Позднее на базе слов «нафата» и «нефт» возникло древнегреческое слово «нефть».

Нефть представляет собой темно-коричневую, иногда почти бесцветную, а иногда даже черную жидкость. Она залегает вместе с природным газом в пустотах зернистых горных пород (известняков, песчаников) в верхних слоях земной коры, находящихся под давлением вышележащих непроницаемых пород.

При горении нефти выделяется до 50 кДж/кг и практически не образуется зола. Это делает нефть ценнейшим источником энергии.

У нефти нет «случайных» свойств: все они тесно связаны между собой, так как нефть в природе постоянно изменяется, как и всякие другие природные объекты, и

каждый проведенный анализ нефти в действительности соответствует лишь какому-то определенному этапу превращения нефти.

Состав нефтей и газов зависит от геологических и геохимических условий образования и залегания нефтей. Состав определяет, в свою очередь, направления и особенности их переработки и получения разнообразных продуктов. Изучение химического состава нефтей имеет очень большое значение для понимания геохимических процессов формирования и превращения нефтей в земной коре.

Элементный состав нефти и газа. Главные элементы, из которых состоят все компоненты нефти, – углерод и водород. Содержание углерода и водорода в различных нефтях колеблется в узких пределах и составляет в среднем для углерода 83,5–87% и для водорода 11,5–14%. Повышенное соотношение водорода к углероду объясняет жидкое состояние нефти.

Наряду с углеродом и водородом, во всех нефтях присутствуют сера, кислород и азот. В сумме содержание S, O, N редко превышает 2–3%. Азота в нефтях мало (0,001–0,3%); содержание кислорода колеблется в пределах 0,1–1,0%; однако в некоторых высокосмолистых нефтях оно может быть 2–3%.

Значительно разнятся друг от друга нефти по содержанию серы. В нефтях многих месторождений серы сравнительно немного (0,1–1,0%). Но доля сернистых нефтей с содержанием серы от 1 до 3% в последнее время значительно возросла. Имеются и сильно осерненные нефти с содержанием серы выше 3%. В мексиканских нефтях серы 3,65–5,30%; в нефтях Узбекистана Хау-даг и Уч-Кизыл серы 3,2–6,3%.

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

Групповой состав нефти и газа. В соответствии с элементарным составом, основная масса компонентов нефти – это углеводороды.

В низкомолекулярной части нефти и в газе, к которой условно относят вещества с молекулярной массой не более 250–300 и выкипающие до 300–350°C, присутствуют наиболее простые по строению углеводороды. Они принадлежат к

следующим гомологическим рядам: алканы (насыщенные, нециклические, парафиновые), нафтены (насыщенные циклические) и арены (ароматические).

Гетероатомные компоненты нефти и газа включают соединения, содержащие атомы кислорода, азота, серы.

Содержание кислородных соединений в нефти достигает 10%. Основная часть кислорода, содержащегося в нефтях, приходится на долю смолисто-асфальтовых веществ (около 90%). Остальные кислородные соединения представлены органическими кислотами, фенолами, кетонами и эфирами, фурановыми соединениями.

В нефтях содержатся как неорганические, так и органические соединения серы: элементарная сера, сероводород, тиолы, сульфиды, ди- и полисульфиды, тиофены. Из них основную долю составляют сульфиды и тиофены.

Содержание азота в составе нефтей не превышает 0,3%, а содержание азотистых соединений максимально достигает 10% в высокосмолистых нефтях. В нефтях обнаружены азотистые соединения, относящиеся к классу аминов и амидов кислот. Присутствуют также производные основных (пиридин, хинолин) и нейтральных (карбазол) соединений.

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.).

Смолисто-асфальтеновые вещества представляют собой сложную смесь высокомолекулярных соединений смешанных структур, содержащих азот, серу, кислород, металлы. Их много в тяжёлых нефтях Казахстана, Средней Азии, Башкирии. Они не летучи, в бензиновый и керосиновый дистилляты не попадают. Общепринятые брутто-формулы смол и асфальтенов представлены на схеме 1.

Смолы термически и химически неустойчивы, легко окисляются, конденсируются и расщепляются при нагревании. Обычно они нейтральны, и разделить их на отдельные компоненты пока не удаётся.

Поэтому их изучение идёт по пути упрощения состава методом

экстрагирования и концентрирования узких фракций, имеющих общие свойства.

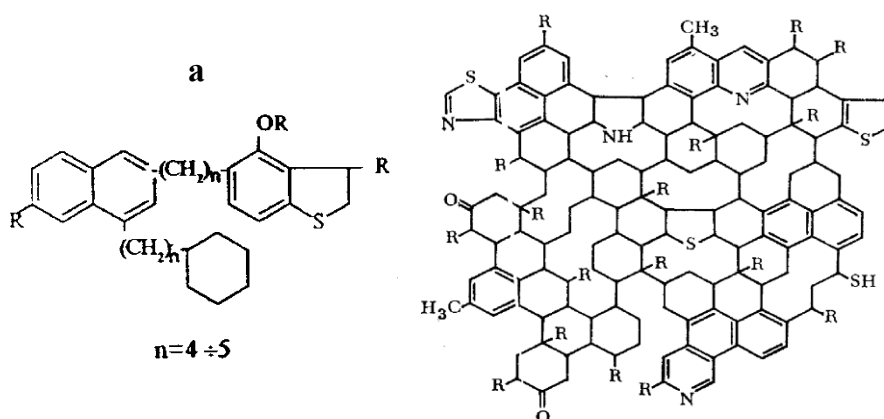


Схема 1. Эмпирические брутто-формулы смолистых (а) и асфальтеновых (б) составляющих нефтей

Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует *асфальтогеновые кислоты*. Они представляют собой вязкие, тёмные смолы, растворимые в спирте, бензоле, хлороформе.

*Нейтральные смолистые вещества* подразделяют по отношению к различным растворителям. На схеме представлена классификация и разделение смолисто-асфальтеновых веществ.

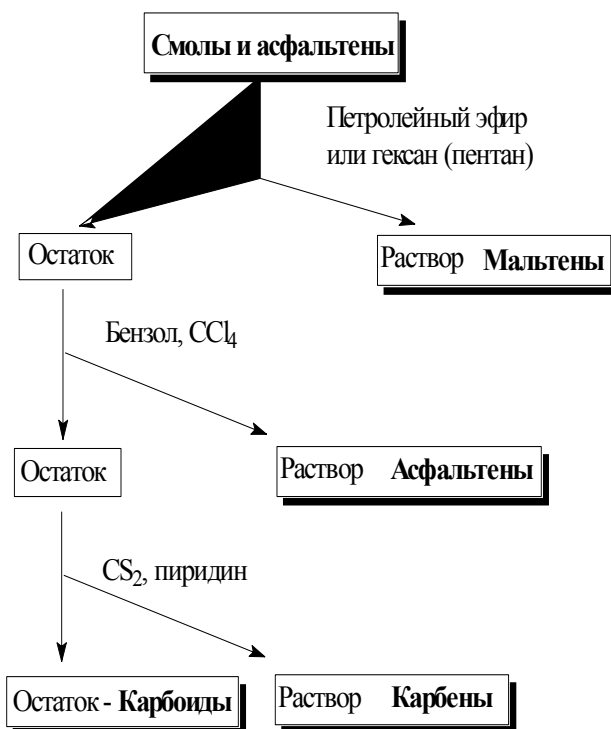


Схема 2 – Разделение смолисто-асфальтеновых веществ и классификация продуктов

К минеральным компонентам нефти относят содержащиеся в нефти соли и

комплексные органические соединения металлов. Общее содержание их в нефти не превышает 0,03% масс. Важнейшими неорганическими составляющими нефти являются вода и механические примеси (ил, песок, минералы и др.). Они отделяются в ходе первичной подготовки нефти к транспортировке и хранению.

В нефтях обнаружены щелочные и щелочно-земельные металлы (Na, K, Ba, Sr, Mg), металлы переменной валентности (d-элементы: V, Zn, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti; p-элементы: Cl, Br, I, Si, Al, B, P) и др.

В нефтях встречаются соли и комплексы более 40 металлов и некоторых неметаллов. Минеральные компоненты принято разделять на три группы.

1-ая группа: металлы переменной валентности – V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Zn, Ti, Pb, Ag и др.

2-ая группа: щелочные и щелочноземельные металлы – Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg.

3-ья группа: галогены и другие элементы – Cl, Br, I, Si, Al, Ge и др.

Небольшие количества минеральных составляющих создают трудности их определения. В заметных количествах обнаруживаются ванадий и никель, причём ванадия больше в сернистых, а никеля – в азотистых частях нефтей. Чаще всего, металлы находятся в виде порфириновых комплексов – реликтов органического происхождения (хлорофилл, гемоглобин, схема 3).

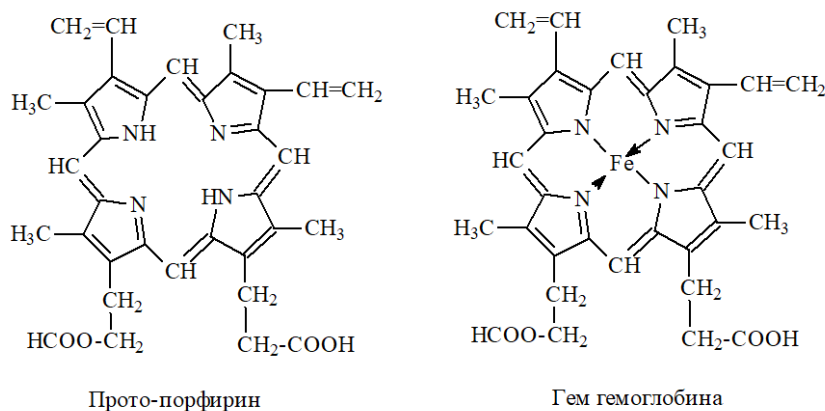


Схема 3 – строение органических лигандов (прото-порфирин) и комплексов из гемоглобина

Металлов в нефтях немного, но большинство из них каталитически активны (часто ингибиторы), поэтому их состав и содержание необходимо контролировать во избежание проблем при очистке и переработке, особенно термокatalитической. К тому же, высшие оксиды некоторых металлов (ванадий, хром, вольфрам) являются окислителями, имеют кислотный характер и усиливают коррозию металлов.



Фракционный состав нефти. *Фракционным составом нефти или нефтепродукта является количественное содержание веществ нефти, выкипающих в определённых температурных границах.* При заводской перегонке отбирают, как правило, следующие дистилляты:

- Бензин – выкипает от начала кипения (н.к.) до 180°C
- Лигроин – выкипает от 160 до 200°C
- Керосин – выкипает от 200 до 300°C
- Газойль – выкипает от 270 до 350°C
- Остаток после отгонки – *мазут*.

Часто (в зависимости от конкретного оборудования завода) отбирают промежуточные фракции – бензино-лигроиновую, керосино-газойлевую и др.

Разгонка мазута на масляные фракции осуществляется под вакуумом для предотвращения его термического разложения. Отбор фракций ведется уже не по температурам кипения, а по величине вязкости. Получают масляные дистилляты. Они получили следующие технические названия в порядке возрастания вязкости: соляровый, трансформаторный, веретенный, машинный, автоловый, цилиндрический. Остаток после разгонки мазута называется в зависимости от вязкости гудроном или полугудроном.

Из масляных дистиллятов изготавливаются многочисленные сорта дистиллятных смазочных масел и смазок. Гудрон и полугудрон служат сырьем для получения наиболее вязких остаточных смазочных масел и различных товарных сортов битума.

При лабораторном исследовании новых нефтей для определения фракционного состава проводят атмосферно-вакуумную перегонку на стандартных аппаратах. При этом от начала кипения до 300°C отбирают 10-ти, а затем 50-ти градусные фракции, до фактического конца кипения (475–550°C). При детализированных исследованиях химического состава бензинов применяется сверхточная ректификация, которая позволяет отбирать очень узкие фракции. Например, при химическом групповом анализе бензины и керосины разделяются на стандартные фракции 60–95°, 95–122°, 122–150°C и т.д. перегонкой с дефлегматором. Во избежание термического разложения веществ применяют разгонку с водяным паром или в струе инертного газа, чаще всего азота.

**Рекомендуемая литература:**

основная: [1-1]; дополнительная: [12-18].

**Тема 2. Термодеструктивные процессы переработки углеводородного сырья**

**Цели и задачи занятия:**

Рассмотреть основы и классификацию термодеструктивных процессов, историю развития термического крекинга. Основные отличия и технологические аспекты висбрекинга, коксования.

**Учебные вопросы по самостоятельной работе:**

1. Закономерности термохимических превращений углеводородов в условиях термического крекинга;
2. Радикально-цепной механизм процессов термического крекинга;
3. Висбрекинг, коксование, пиролиз и другие термодеструктивные процессы переработки углеводородного сырья.

**Темы докладов, сообщений, эссе:**

1. Типы коксовых печей;
2. История развития процессов и технологии коксования в России и мире;
3. Кокс как дисперсная система.

**Методические указания:**

Закономерности термического крекинга. Для того, чтобы реакция могла протекать, нужно знать изменение энергии Гиббса в ходе реакции. Если  $\Delta G < 0$ , то реакция может протекать самопроизвольно; если же  $\Delta G > 0$ , то нужно рассмотреть случай возможного изменения знака при изменении температуры:  $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$ . Рассмотрим, возможна ли реакция распада гептана на пропан и бутен-1.



$\Delta H_{обр}, \text{ кДж/моль}$	-187,8	1,17	-103,9
------------------------------------	--------	------	--------

$S_{обр}, \text{ Дж/(моль}\times\text{град)}$	425	307	270
---	-----	-----	-----

Тогда  $\Delta H_{реакции} = 85,07 \text{ кДж}$ ;  $\Delta S_{реакции} = 152 \text{ Дж/град}$ ;  $\Delta G_{реакции} = 39,77 \text{ кДж}$ .

При 298 К эта реакция не пойдёт, но энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях, то есть можно найти температуру, при которой реакция станет возможной:

$$\Delta G = 0 ; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{85070}{152} = 560K = 287^{\circ}C.$$

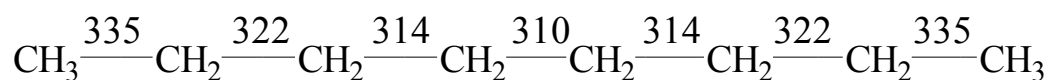
При температурах выше 300°C процессы распада углеводородов могут идти самопроизвольно.

Термодинамические расчёты показывают, что для термических реакций углеводородов характерны следующие закономерности термических реакций.

1. Термическая стабильность всех углеводородов, кроме ацетилена C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, понижается при повышении температуры.
2. По термической стабильности углеводороды располагаются в ряд:  
алканы < нафтены < алкены < алкадиены < арены
3. Среди соединений одного гомологического ряда углеводороды с бóльшей молекулярной массой разрушаются легче и быстрее, чем с мéньшей.
4. Углеводороды изомерного строения (разветвлённые) менее устойчивы, чем имеющие нормальное строение.
5. При длительном нагревании усиливается распад углеводородов на элементы (углерод и водород).
6. По мере накопления непредельных соединений (алкены, диены) усиливаются вторичные реакции (полимеризация, циклизация и др.).

Термический крекинг реализуется по радикально-цепному механизму:

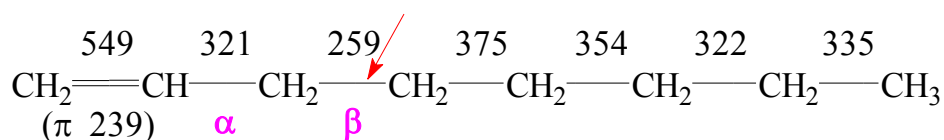
1. *Инициирование* затрагивает связи С-С, так как энергия разрыва связи С-Н составляет 412 кДж/моль, а С-С – около 360 кДж/моль. При этом распределение энергии связей в молекуле алкана следующее:



При умеренных температурах (до 400-500°C) цепь рвётся по *слабым связям*, которые в алканах линейного строения находятся в середине цепи (или близко к ней). При повышении температуры различия в прочности связей уменьшаются, и разрыв может протекать в любом месте цепи – *случайно*.

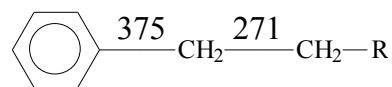
В *нафтенах* связи в цикле слабее, чем в линейных фрагментах (на 8-25 кДж/моль).

В *алкенах* распределение связей по энергиям связей следующее:



Слабая связь – β-связь по отношению к двойной связи, причем различие в энергиях существенное.

В *аренах* связи С-С и С-Н гораздо прочнее; термически распадаются боковые группы



При распаде связей образуются *радикалы*.

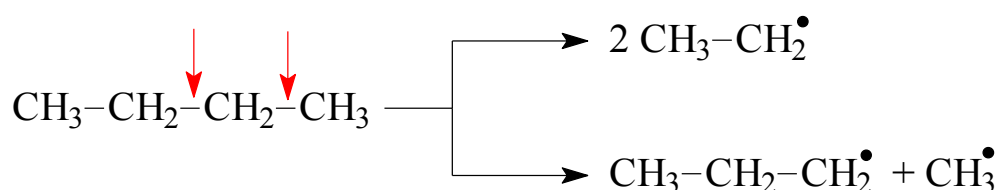
Термодинамически возможны следующие реакции алканов:

1. Дегидрирование с образованием алкенов. Температура более 1000 К.
2. Циклизация (сопровождается дегидрированием).  $T \geq 800$  К.
3. Ароматизация.  $T \geq 630$  К.
4. Крекинг.  $T \geq 600 - 700$  К.

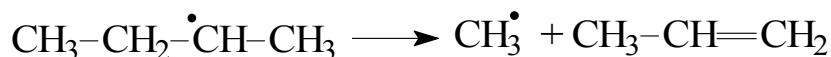
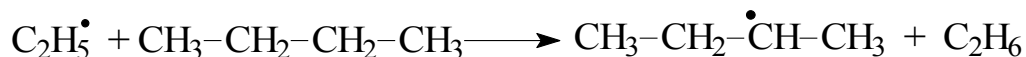
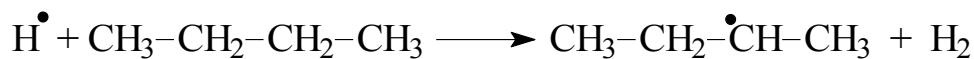
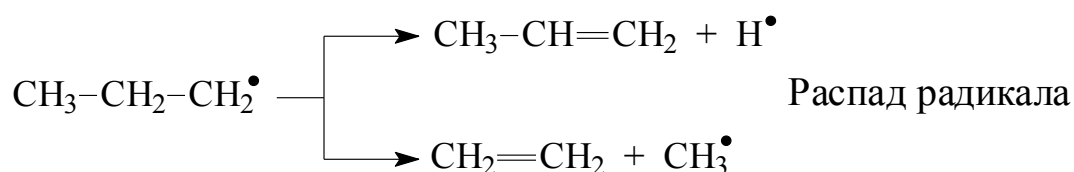
**Крекинг** – процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый для увеличения выхода лёгких продуктов и повышения их качества. В ходе крекинга снижается молекулярная масса продуктов.

#### СХЕМА КРЕКИНГА БУТАНА

##### 1. Инициирование

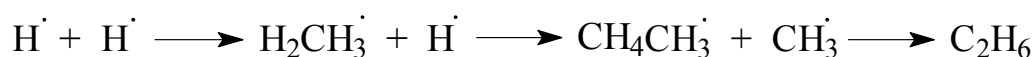


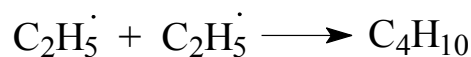
##### 2. Рост цепи



##### 3. Обрыв цепей

Рекомбинация





Диспропорционирование

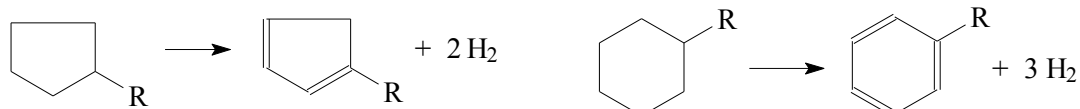


Накапливаются алканы, алкены и водород.

При крекинге нафтенов наиболее термодинамически вероятны реакции:

а) распад до углерода и водорода;

б) дегидрирование:

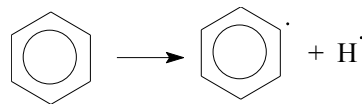


в) распад на мелкие фрагменты.

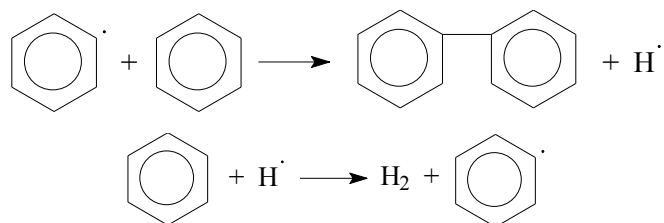
Накапливаются алкены, которые могут вступать в реакции конденсации и крекинга.

При крекинге аренов термодинамически наиболее вероятно разложение на элементы, но при очень высокой температуре. Незамещённые арены, например, бензол, подвергаются дегидроконденсации и уплотнению:

1. Инициирование

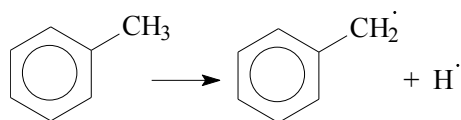


2. Рост цепи

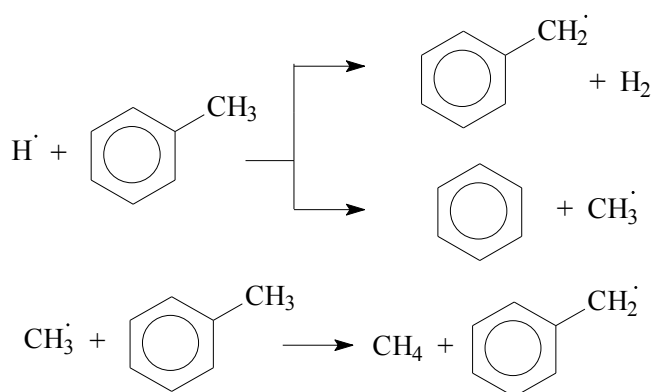


Толуол подвергается крекингу по метильной группе:

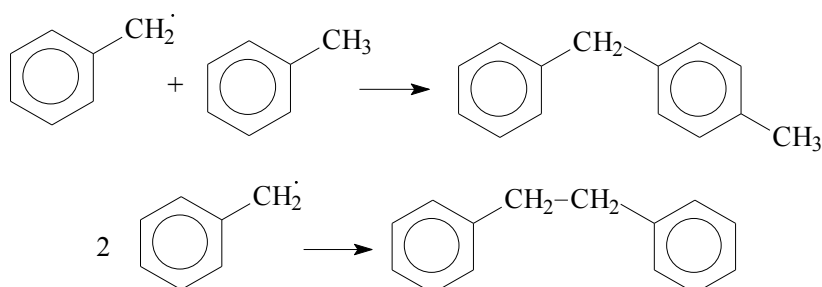
1. Инициирование



2. Рост цепи



### 3. Обрыв цепей



Вторичные процессы переработки нефти и газа. Целью вторичных процессов является увеличение количества производимых моторных топлив, которое связано с химической модификацией молекул углеводородов, входящих в состав нефти, как правило, с их преобразованием в более удобные для окисления вещества.

По своим направлениям все вторичные процессы можно разделить на 3 вида:

- *Углубляющие*: крекинг термический и каталитический, висбрекинг, замедленное коксование, пиролиз, гидрокрекинг и некоторые другие;
- *Облагораживающие*: риформинг, изомеризация, гидроочистка и т.д.
- *Прочие*: процессы по производству масел, МТБЭ, алкилирования, производство ароматических углеводородов и т.д.

Крекинг высокого давления ведут при: 470-540°С и давлении 40-70 атмосфер. Основной продукт – низкооктановый бензин (крекинг-бензин), содержит много алкенов и диенов, поэтому нестабилен. Крекингу подвергают разные фракции – от бензиновых до гудрона. При крекинге бензиновых и лигроиновых фракций нефти происходит накопление аренов и алканов разветвлённой структуры, что способствует росту октанового числа бензинов. (процесс риформинга).

*Висбрекинг* – один из видов легкого термического крекинга тяжелого сырья и представляет собой жидкофазный осуществляемый в мягких условиях термический процесс превращения тяжелых высоковязких нефтяных фракций в менее вязкие

фракции, пригодные для производства котельных топлив. Осуществляется под давлением 1 - 5 МПа и при температуре 430 – 490°С. Применяют для получения главным образом котельных топлив (топочных мазутов) из гудронов, а также с целью снижения вязкости тяжелых нефтяных остатков. Основные реакции — расщепление парафиновых и нафтеновых углеводородов с образованием углеводородных газов и бензина, а также жидких фракций, кипящих в пределах 200—450°С, и вторичных асфальтенов (наиболее высокомолекулярные компоненты нефти).

*Пиролиз* – высокотемпературные превращения органических соединений с одновременной их деструкцией, протекающие при атмосферном давлении. Цель – получение газов для нефтехимической промышленности. Пиролиз проводят при: 650-850°С и давлении 1 атмосфера. Используют керосиновые, газойлевые фракции, а также тяжёлые остатки перегонки нефти. Развиваются реакции дегидрирования и ароматизации; образуется до 50% газов, содержащих этилен, пропилен, метан, водород, пропан.

*Коксование* – глубокий крекинг высокомолекулярного сырья (мазут, гудроны) с целью получения летучих фракций и высококачественного кокса. Коксованию подвергают остатки от крекингов, пиролиза, содержащие полициклические углеводороды, смолы, асфальтены, которые термически неустойчивы и термически распадаются на лёгкие углеводороды и арены. Остаток уплотняется и превращается в кокс. Коксование проводится при: 520-540°С и давлении 1 атмосфера.

*История крекинг-процесса.* Первая в мире промышленная установка непрерывного термического крекинга нефти была создана и запатентована инженером В. Г. Шуховым и его помощником С. П. Гавриловым в 1891 году (патент Российской империи № 12926 от 27 ноября 1891 года). Была сделана экспериментальная установка.

Научные и инженерные решения В. Г. Шухова повторены У. Бартоном при сооружении первой промышленной установки в США в 1915—1918 годах. Первые отечественные промышленные установки крекинга построены В. Г. Шуховым в 1934 году на заводе «Советский крекинг» в Баку.

Еще в 1890 году Бартон занимался в Англии перегонкой под давлением русских тяжелых масел (мазута) для получения из них керосина, а в 1913 году он взял

американский патент на первый в истории способ получения бензина из тяжелых нефтяных фракций.

Впервые крекинг - процесс по способу Бартона в промышленных условиях был осуществлен в 1916 году, а к 1920 году в производстве находилось уже более 800 его установок.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-1]; дополнительная: [12-18].

**Тема 3. Каталитические процессы переработки углеводородного сырья**

***Цели и задачи занятия:***

Рассмотреть основы и классификацию каталитических процессов.

Термокаталитические процессы: крекинг, риформинг.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Понятия катализа, катализаторов, виды каталитических процессов;
2. Механизм процессов термокаталитического крекинга;
3. Процессы термокаталитического крекинга и риформинга.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Типы катализаторов каталитического крекинга и риформинга;
2. История развития процессов и технологии каталитического крекинга в России и мире;
3. Автокатализ и регулирование каталитических реакций. Колебательные реакции.

***Методические указания:***

Катализ и его виды. Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются катализаторами. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется катализом. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются каталитическими.

Механизм действия катализатора. Катализатор снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, причем эти стадии энергетически более выгодны. В присутствии катализатора возникают другие активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для формирования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Образование комплекса с катализатором как бы фиксирует



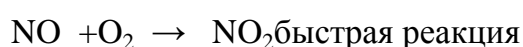
молекулу реагента в пространстве, что облегчает его взаимодействие с другим веществом (рис.1).

Катализатор снижает энергию активации прямой и обратной реакции на одну и ту же величину и способствует быстрому достижению состояния равновесия.

Для ряда реакций промежуточные соединения изучены; как правило, они представляют собою весьма активные нестойкие продукты.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). Например,



В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

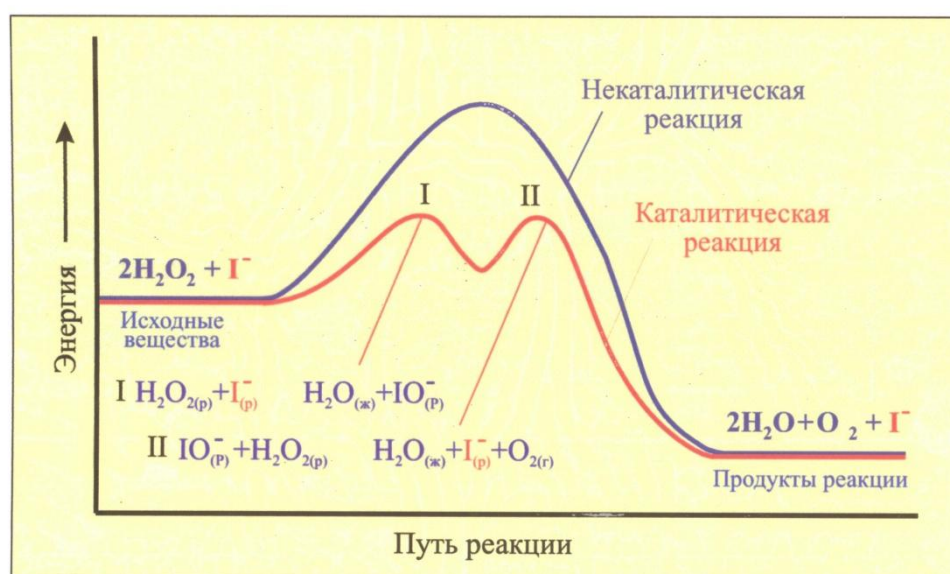


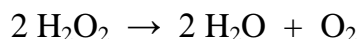
Рисунок 1 – Энергетическая диаграмма разложения пероксида водорода

*Ферментативный катализ* является примером гомогенного катализа. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями.

Катализаторы, называемые в этом случае ферментами, представляют собою простые или сложные белки, которые имеют активные центры, адсорбирующие молекулы реагентов, имеющие комплементарное строение.

Так, слюна содержит фермент пталин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся, в желудке, — пепсин — катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции. Ферменты — очень специфичные катализаторы, действуют только на реакции одного типа.

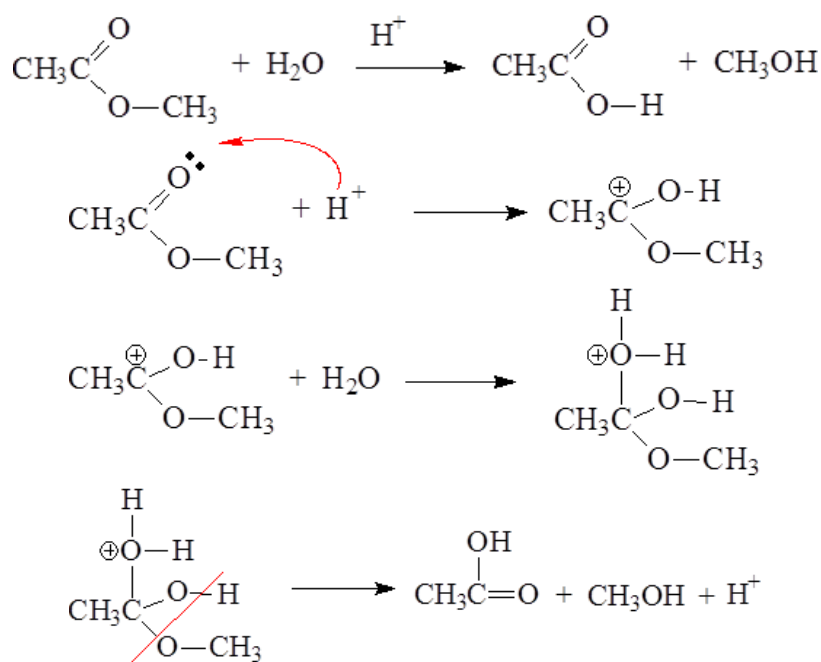
Для реакции



энергия активации равна 75,3 кДж/моль; в присутствии платины она снижается до 48,9 кДж/моль, а фермент пероксидаза её понижает до 23 кДж/моль.

Другим примером гомогенного катализа является *кислотно-основной катализ*.

Многие кислоты и основания ускоряют ход реакций. Согласно классической теории, катализаторами являются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Реакция протекает по донорно-акцепторному механизму, причём акцептор — ион водорода. В ходе реакции образуется промежуточное соединение. Пример — реакция гидролиза сложных эфиров (метилацетат).



*Гетерогенный катализ.* Активность катализатора в данном случае зависит от величины и свойств его поверхности. На практике катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест, алюмосиликаты и др.).

При гетерогенном катализе реакция также протекает через активные промежуточные соединения, которые являются поверхностными соединениями

катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти промежуточные соединения, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется. Стадии процесса представлены на рис. 2.

Примеры гетерогенно-каталитических реакций:

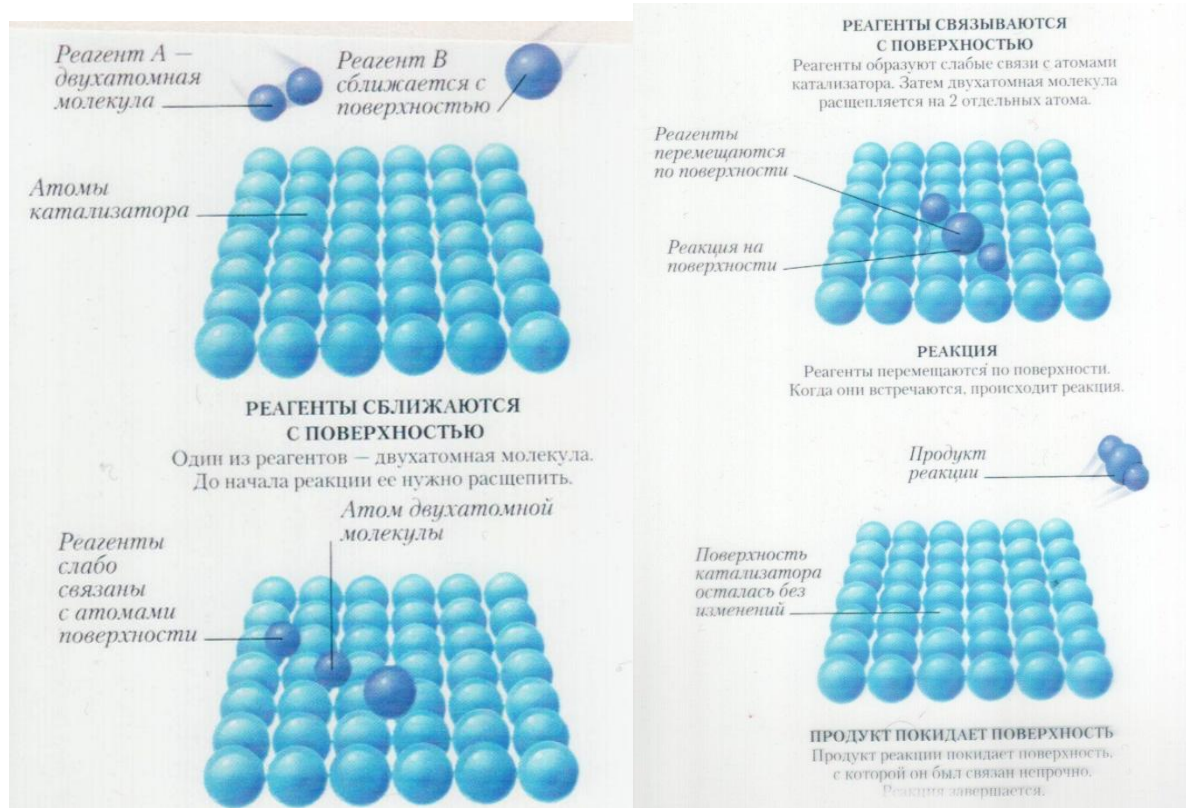
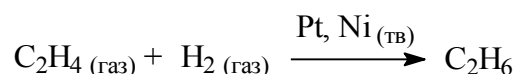
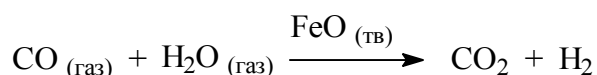
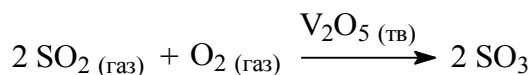
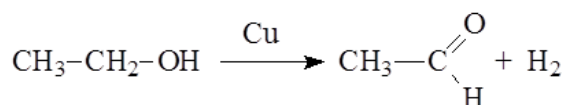
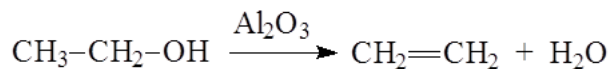


Рисунок 2 – Стадии гетерогенного катализа

Катализатор может изменять не только скорость химической реакции, но и ее механизм. Например:



Поверхность катализатора также играет роль в протекании различных реакций. Так, поверхность платины может иметь различную упаковку атомов (рис. 3).

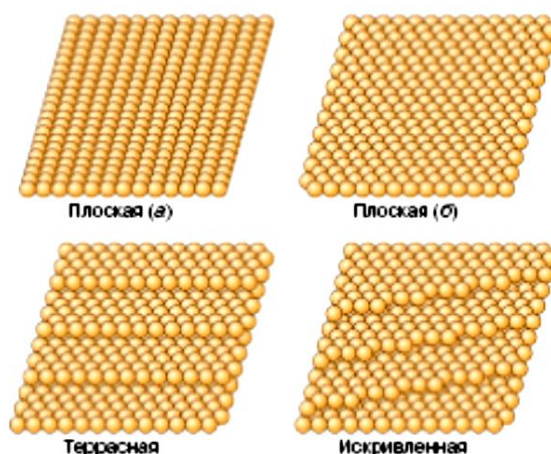


Рисунок 3 – Упаковки атомов платины на поверхности металла. В плоской грани четыре атома образуют квадрат (а) или ромб (б)

Примеры реакций, реализуемых на различающихся поверхностях платины, представлены на рис. 4.

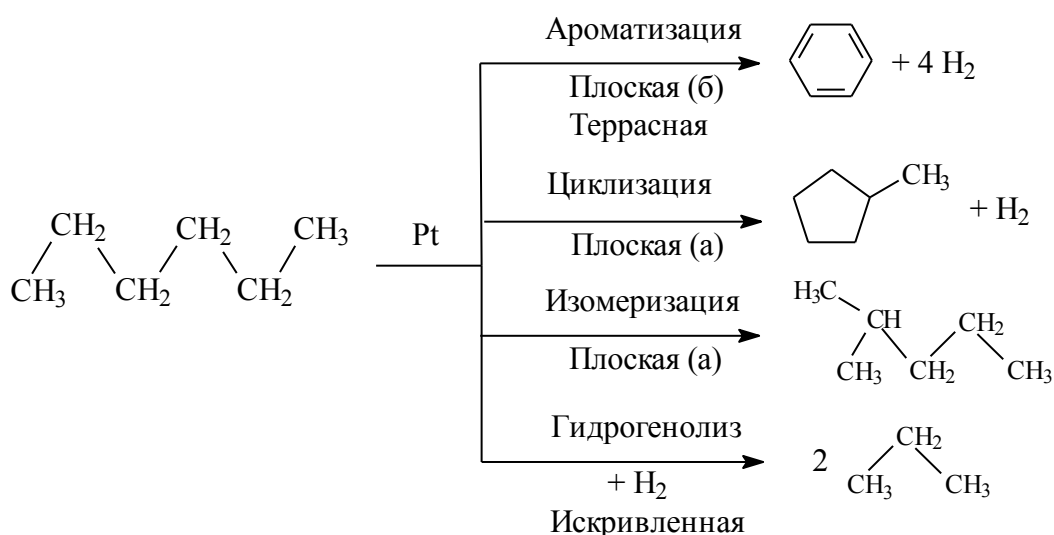
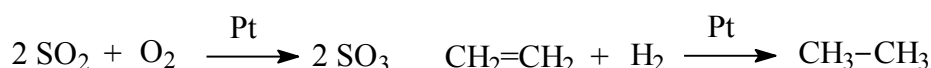


Схема 4 – Реакции, катализируемые на различающихся поверхностях платины

*Виды катализаторов.* Специфический катализатор ускоряет однотипные реакции (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ускоряет реакции окисления SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и т.д; никель – реакции гидрирования).

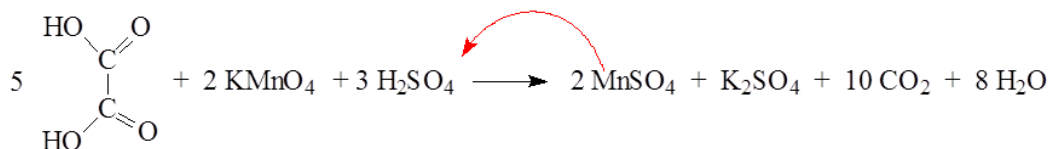
Универсальные катализаторы изменяют скорости разных реакций.



Положительные катализаторы ускоряют реакцию, отрицательные катализаторы (ингибиторы) замедляют реакцию. Так, глицерин замедляет разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*Автокатализ.* Автокаталитическим является процесс, в котором катализатором является продукт реакции. Так как продукт реакции появляется не сразу и

накапливается постепенно, процесс протекает сначала медленно, но затем начинает быстро ускоряться. Например, окисление щавелевой кислоты перманганатом калия сначала протекает очень медленно, но по мере протекания реакции ускоряется, так как её катализирует катион марганца (2+):



Интервал времени, в течение которого скорость реакции очень мала, и который далее сменяется периодом быстрого её роста, называется периодом индукции.

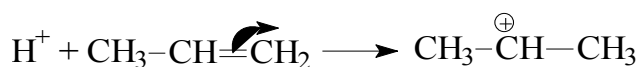
Термокаталитический крекинг. Каталитические реакции делят на кислотные (ионные) и окислительно-восстановительные.

Кислотно-основными являются каталитические реакции, связанные с присоединением или отщеплением иона водорода  $\text{H}^+$ , а также с донорно-акцепторным взаимодействием. Это реакции каталитического крекинга, полимеризации, изомеризации и другие.

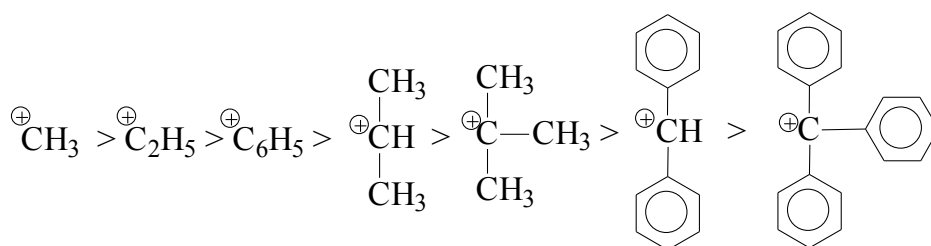
Окислительно-восстановительные каталитические реакции связаны с переходом электронов, они протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи. Это реакции окисления, гидрирования и др.

Рассмотрим протекание кислотно-катализируемых реакций. При действии кислот происходит взаимодействие их с углеводородами, прежде всего, ненасыщенными.

### 1. Иницирование

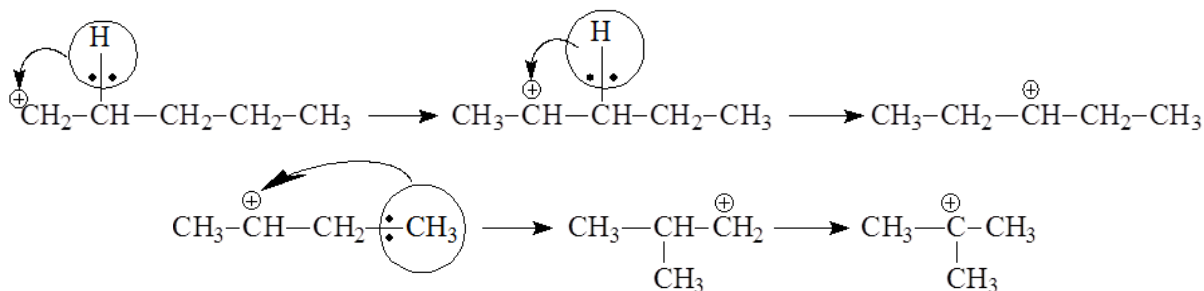


Образуется карб-катион (карбений-, карбоний-) – положительно заряженная активная промежуточная частица. По стабильности карб-катионы различного строения можно расположить в ряд:

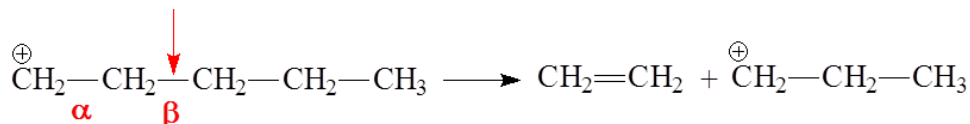


Реакции, характерные для карбокатионов, можно классифицировать следующим образом:

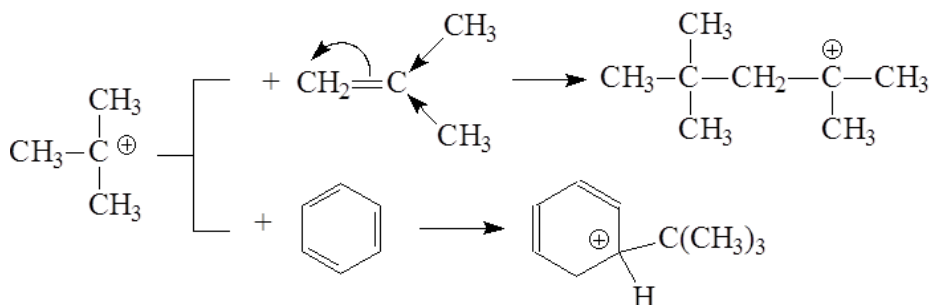
а) Изомеризация. Сопровождается переносом ионов  $\text{H}^-$  или  $\text{CH}_3^-$  :



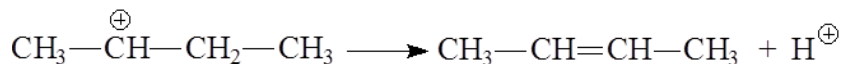
б) Распад. Происходит по наиболее слабой  $\beta$ -связи.



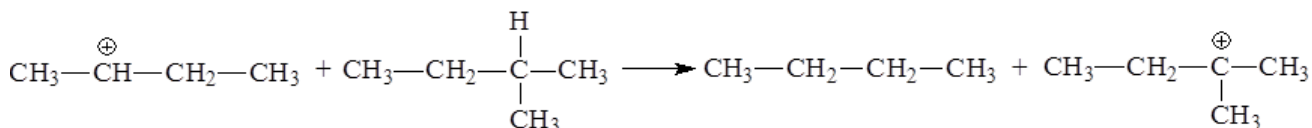
в) Присоединение карбокатионов к алкенам или аренам.



г) Передача протона.



д) Отрыв гидрид-иона от углеводорода.



Процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый в присутствии катализатора – каталитический крекинг. Протекает по цепному катионному механизму. Каталитический крекинг (КК) является одним из распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

Целью КК является получение высокооктановых бензинов и ценных сжиженных газов – сырья для последующих производств высокооктановых компонентов изомерного строения: алкилата и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), легкого газойля как компонента дизельного топлива и тяжелого газойля – для производства технического углерода (сажи) и игольчатого кокса.

При каталитическом крекинге алканов накапливаются алканы меньшей молекулярной массы и алкены. Получают, в целом, крекинг-бензины, которые обогащены аренами и алканами изомерного строения, поэтому они имеют лучшие топливные характеристики, чем бензины термического крекинга.

Температурный режим промышленного КК не мягче, чем для соответствующего термического процесса, но продолжительность реакции неизмеримо меньше. Так, средняя температура в реакторе КК с псевдоожиженным слоем катализатора равна 490—500°C (а в реакторах лифтного типа – достигает 530—540°C). Однако если продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне печи термического крекинга измеряется минутами, то время контакта сырья с катализатором в современных реакторах каталитического крекинга равно всего 2—4 с.

Химический состав продуктов каталитического крекинга имеет характерные особенности:

1. бензин содержит много изопарафинов и ароматических углеводородов;
2. газ получается «тяжелый», с высокой концентрацией изобутана и олефинов  $C_3$ - $C_7$ ;
3. газойлевые фракции богаты полициклическими ароматическими углеводородами.

Это своеобразие состава обуславливают следующие причины:

1) различие механизма термического и каталитического крекинга: термический крекинг протекает по радикально-цепному механизму, а каталитический – по ионному;

2) способность активной поверхности катализатора селективно ускорять некоторые реакции, например изомеризацию олефинов, скорость которой при термическом процессе крайне мала.

Каталитический крекинг — типичный пример гетерогенного катализа.

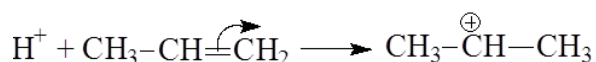
Катионный механизм каталитического крекинга исходит из кислотного характера алюмосиликатного катализатора, имеющего условную формулу  $xAl_2O_3 \times ySiO_2 \times H_2O$ .

На поверхности катализатора имеются каталитические центры двух видов: протонные, где каталитическая функция принадлежит протонам (кислоты Брэнстеда),

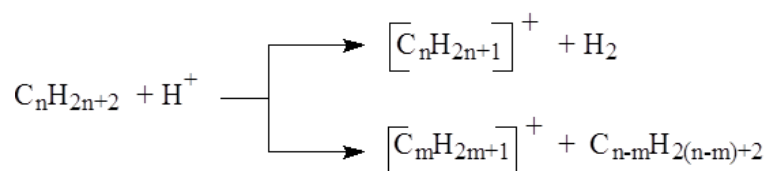
и апротонные (кислоты Льюиса), где координационно ненасыщенный атом алюминия служит акцептором электронов.

В результате контакта углеводородного сырья с катализатором и взаимодействия с его протонами образуются карбений-ионы, отвечающие эмпирической формуле  $C_nH_{2n+1}$  для парафинов и  $C_nH_{2n-1}$  для моноциклических нафтенов.

Наиболее легко образуются карбений-ионы, когда с катализатором взаимодействуют олефины, — протон катализатора присоединяется к молекуле олефина:



В ходе кислотно-основного взаимодействия карбокатионы могут появляться и при разрыве связей C-C или C-H:



Характерными являются реакции изомеризации карбокатионов с образованием изомерных структур вторичного, а затем третичного вида. Карбоний-катионы могут разлагаться, причем разрыв происходит по более слабой  $\beta$ -связи. Склонность карбоний-катионов к изомеризации при последующем разрыве по  $\beta$ -связи приводит к образованию легких изопарафинов и олефинов, свойственных газу и легким бензиновым фракциям промышленного каталитического крекинга.

Наиболее активными углеводородами в условиях контакта с алюмосиликатным катализатором являются непредельные. Полимеризация олефинов начинается при комнатной температуре; с повышением температуры начинается обратная реакция деполимеризации, скорость которой при температурах промышленного процесса увеличивается.

Высокая активность непредельных углеводородов, на несколько порядков превышающая таковую при термическом крекинге, в первую очередь объясняется их высокой адсорбируемостью на катализаторе.

Парафиновые углеводороды являются наиболее типичными компонентами промышленного сырья каталитического крекинга. Низкомолекулярные парафины



довольно стабильны; с увеличением молекулярной массы скорость распада быстро возрастает, а также увеличивается относительная скорость крекинга по сравнению со скоростью чисто термического процесса. Так, при 500 °С и объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> скорость разложения н-гептана в 15 раз выше, чем при термическом крекинге; для додекана в 34 раза, для цетана в 45 раз.

Скорость крекинга изопарафинов, особенно имеющих третичный углеродный атом, больше, чем для н-парафинов. В целом, наличие парафинов в сырье препятствует крекингу более адсорбционноспособных углеводородов, снижая их парциальное давление вблизи зоны хемосорбированного слоя молекул, где больше всего проявляется действие катализатора.

Молекулы парафинов способны расщепляться одновременно по нескольким местам цепи, и преобладающими продуктами разложения являются углеводороды C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>; количество фракций C<sub>10</sub>—C<sub>15</sub> относительно невелико, а легкие газойлевые фракции в основном представляют собой алкилароматические углеводороды, содержащие один или два цикла, с короткими боковыми цепями.

Нафтеносодержащие углеводороды считаются идеальным сырьем каталитического крекинга, так как их крекинг идет с большими скоростями, получаются более высокие выходы бензина и образуется меньше газов, чем из парафинового сырья.

Значительная склонность нафтеносодержащих углеводородов к крекингу объясняется тем, что все молекулы алкилнафтеносодержащих углеводородов содержат третичный атом углерода, а для отделения третичного гидридного иона требуется энергии на  $\approx 54,6$  кДж/моль меньше, чем для отделения вторичного.

Таким образом, н-парафины подвергаются крекингу медленнее нафтеносодержащих углеводородов, но изопарафин с соответствующим числом боковых цепей (у третичного атома С) распадается примерно с той же скоростью, что и нафтен, имеющий то же число атомов углерода (например, декалин и 2,7-диметилотан).

Распад алкилнафтеносодержащих углеводородов может идти по нескольким направлениям :

- 1) отщепление боковой цепи с образованием олефина и нафтена или парафина и циклоолефина;
- 2) расщепление кольца с образованием олефина или двух разных олефинов;
- 3) дегидрирование до ароматических углеводородов, протекающее тем интенсивнее, чем больше алкильных групп при нафтеновом кольце, т. е. чем больше

третичных атомов углерода;

4) изомеризация циклов (например, шестичленных в пятичленные);

5) миграция алкильных групп (например, изомеризация этилциклогексана в диметилциклогексан).

После различных реакций дегидрирования и диспропорционирования водорода продукты, образующиеся при каталитическом крекинге нефтяного сырья, имеют химически более стабильный состав вследствие насыщения непредельных и содержат больше ароматических углеводородов, чем соответствующие продукты крекинга парафинистого сырья.

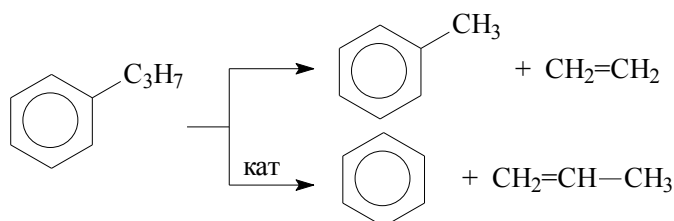
Ароматические углеводороды обладают высокой склонностью к адсорбции на активной поверхности катализатора. Блокируя активные центры, они тормозят общее разложение сырья. Полициклические соединения являются источником отложений кокса на катализаторе.

Процесс закоксовывания катализатора и изменение состава коксовых отложений изучал М. Х. Левинтер; он показал, что, как и при термическом крекинге, источником кокса являются ароматические углеводороды, которые при реакциях уплотнения последовательно превращаются в смолы, асфальтены и карбоиды.

Однако наличие катализатора и свойственных ему донорно-акцепторных функций приводит к более быстрому протеканию реакций уплотнения, и энергия активации их на порядок ниже, чем при термическом коксовании.

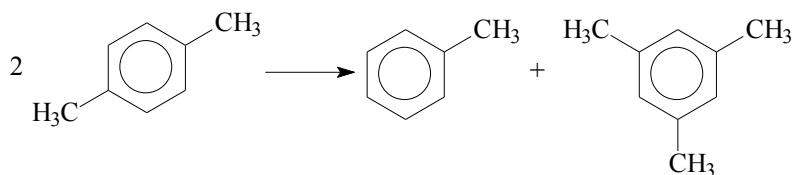
При каталитическом крекинге алкилароматических углеводородов, в отличие от термического крекинга, алкильная цепь не разрывается, а происходит деалкилирование с образованием соответствующего ароматического углеводорода и олефина.

Так, из *n*-пропилбензола при каталитическом крекинге образуются бензол и пропилен, а при термическом толуол и этилен:



Исключением являются метилароматические углеводороды, которые в присутствии катализатора склонны к перераспределению метильных групп;

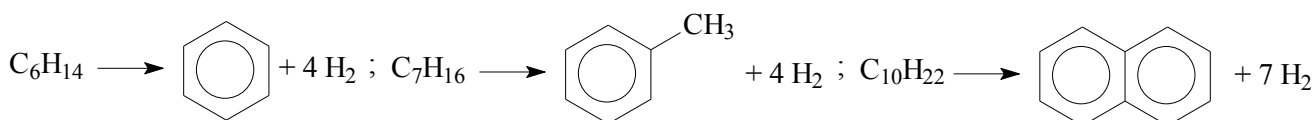
например, при крекинге ксилола получаются толуол и триметилбензол:



В промышленности каталитический крекинг реализован в виде каталитического риформинга, которому подвергают бензино-лигроиновые фракции.

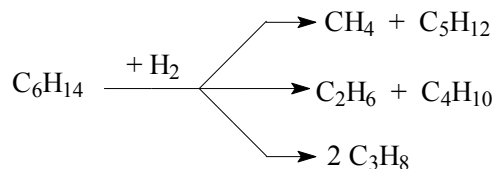
В ходе каталитического риформинга алканов протекают реакции изомеризации и дегидроциклизации.

Изомеризация протекает по карбокатионному механизму и приводит к образованию малоразветвлённых алканов. Дегидроциклизация заключается в превращении алканов в арены:

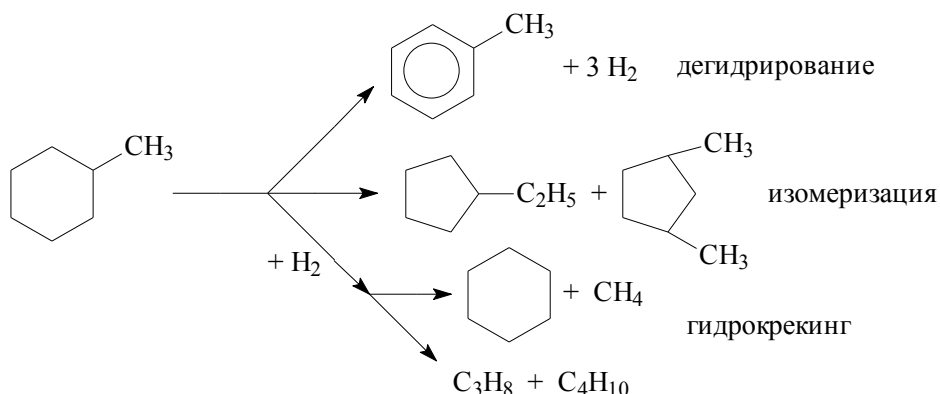


Реакция эндотермическая, поэтому протекает при высоких температурах.

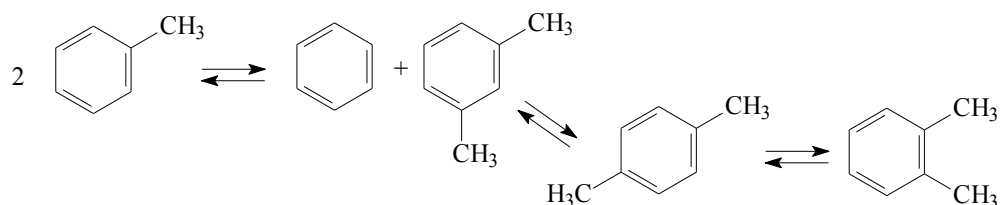
Каталитический риформинг часто реализуется как гидрокрекинг – крекинг, осуществляемый под давлением газообразного водорода. В этом случае из алканов образуются алканы меньшей молекулярной массы:



В ходе каталитического риформинга нафтенов протекают реакции изомеризации, дегидрирования, гидрокрекинга:



В ходе каталитического риформинга аренов протекают реакции изомеризации, диспропорционирования



В условиях каталитического риформинга происходит изомеризация и ароматизация бензиновых фракций, что повышает эксплуатационные характеристики топлив.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-1]; дополнительная: [12-18].

**Тема 4. Гидрокаталитические процессы переработки углеводородного сырья**

***Цели и задачи занятия:***

Рассмотреть основы и классификацию гидрокаталитических процессов. Гидрокаталитические процессы: гидрокрекинг, гидрогенолиз, гидроочистка.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Основные закономерности процессов гидрогенолиза;
2. Гидроочистка нефтепродуктов от соединений разных классов;
3. Процессы гидрооблагораживания нефтепродуктов.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Типы катализаторов гидрогенолиза и гидроочистки;
2. История развития процессов и технологии гидрокрекинга и гидропереработки в России и мире;
3. Регулирование гидрокаталитических процессов.

***Методические указания:***

В промышленном масштабе гидрогенизационные процессы получили развитие введением в 1927 г. в эксплуатацию первой в мире установки «деструктивной гидрогенизации» смол и углей в Германии. У страны не было собственных ресурсов нефти, и она впоследствии развивала свою топливную промышленность на базе твердых горючих ископаемых.

Позднее аналогичные установки получения искусственных жидких топлив из нефтяного сырья были сооружены в Англии. Первые исследования по каталитической и некаталитической гидрогенизации твердых топлив были проведены в начале века П. Сабатье во Франции, В. Н. Ипатьевым в России и Ф. Бергиусом в Германии.

Установки деструктивной гидрогенизации углей представляли собой многоступенчатый сложный процесс с дорогостоящим оборудованием, проводимый при высоких давлении (30-70 МПа) и температуре (420-500 °С) вначале на малоактивном и дешевом нерегенерируемом железном катализаторе, позднее на активных катализаторах на основе сульфида вольфрама с использованием водорода, получаемого дорогим малопроизводительным периодическим железопаровым методом.

В послевоенные годы, в связи с открытием крупных месторождений нефти и быстрым ростом ее добычи в мире, процессы получения моторных топлив из углей утратили свое промышленное значение из-за потери конкурентоспособности по сравнению с нефтяными топливами.

В быстроразвивающейся нефтепереработке необычайно широко стали использовать каталитические процессы вначале для гидроочистки топливных фракций, затем деструктивной гидрогенизации высококипящих дистиллятов и остатков нефти под названием гидрокрекинг.

Гидрокрекинг проводят при умеренном давлении (3...20 МПа), меньших расходах водорода и катализатора, но с более высокой степенью превращения дешевого нефтяного сырья по сравнению с гидрогенизацией углей. Кроме того, только гидрокрекингом можно получать такие продукты, как реактивное топливо и высокоиндексные смазочные масла.

Улучшению технико-экономических показателей установок гидрокрекинга способствовали использование дешевого водорода, получаемого каталитическим риформингом или каталитической конверсией водяным паром; создание серостойких высокоактивных регенерируемых катализаторов, обеспечивающих глубокую переработку нефтяного сырья и необходимую гибкость процессов.

Важной причиной интенсивного развития гидрокаталитических процессов в послевоенной нефтепереработке нашей страны и мира явилось непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов.

Цели процессов гидрооблагораживания различны. Моторные топлива подвергают гидроочистке с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшая их эксплуатационные характеристики. В частности,

гидроочистка позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, снизить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду.

Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями.

В результате гидрообессеривания вакуумных газойлей — сырья каталитического крекинга — повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Нефтяные масла подвергают неглубокому гидрообессериванию с целью осветления и снижения их коксуемости, кислотности и эмульгируемости.

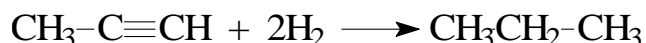
С заменой сольвентной очистки высоковязкого масляного сырья, например деасфальтизата, на гидрокрекинг появилась возможность производить масла с высоким индексом вязкости (> 105).

Гидроочищенные масляные продукты удовлетворяют требованиям стандартов по цвету, стабильности, запаху, допустимому содержанию примесей и другим экологическим и эксплуатационным показателям.

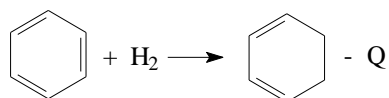
Рассмотрим реакции гидрирования органических соединений.

Все реакции гидрирования экзотермичны, поэтому при повышении температуры усиливается дегидрирование, а не гидрирование.

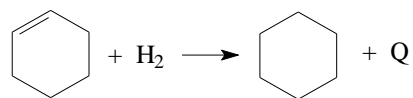
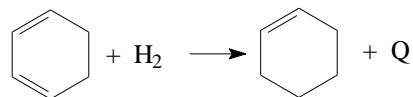
Легко гидрируются алкены и алкины.



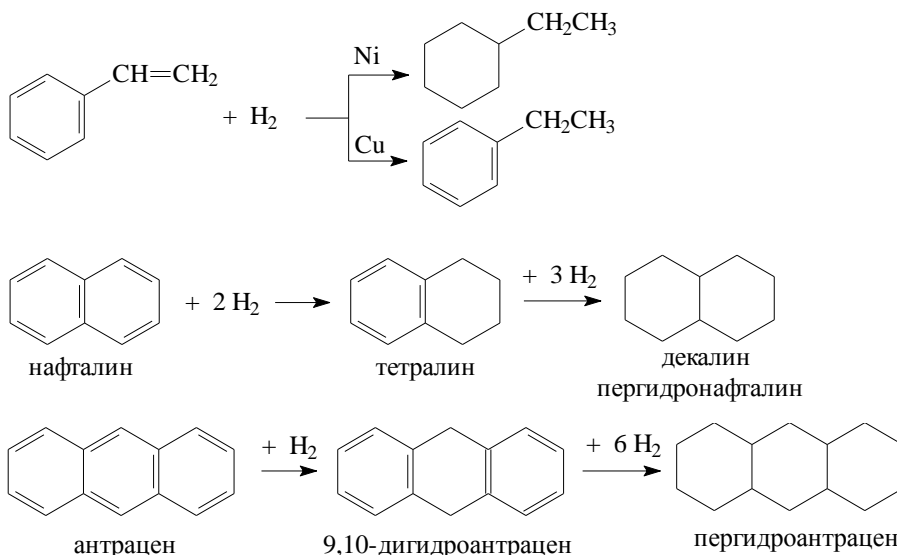
Труднее гидрируются арены, прежде всего, сам бензол:



Эндотермическая реакция – исключение.



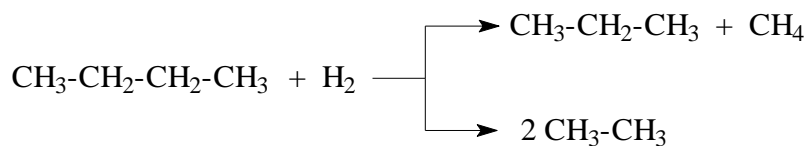
Замещённые арены гидрируются легче, чем бензол:



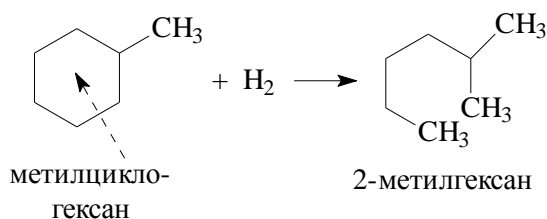
По способности к гидрированию классы соединений располагаются в ряд:

Алкены > алкины > арены > альдегиды > кетоны > карбоновые кислоты

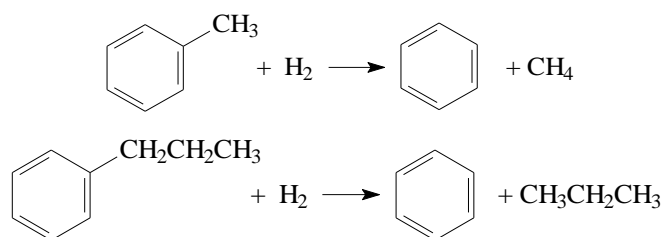
Реакции гидрокрекинга и гидроочистки углеводородов. Алканы при гидрокрекинге претерпевают разрушение по связи C-C, и образующиеся фрагменты присоединяют водород:

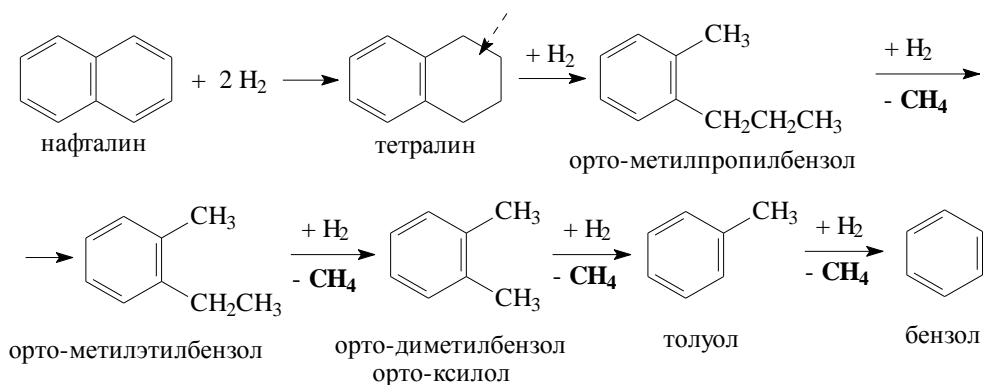


Нафтены претерпевают разрушение по связи C-C цикла и затем присоединяют водород:



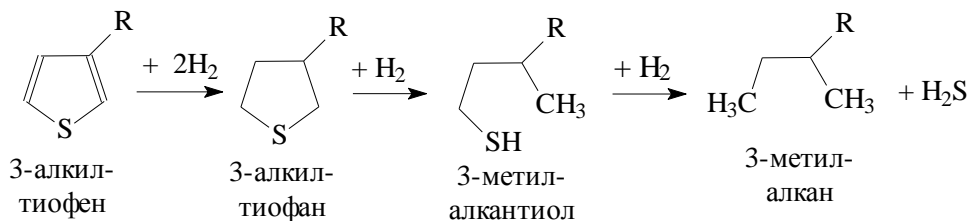
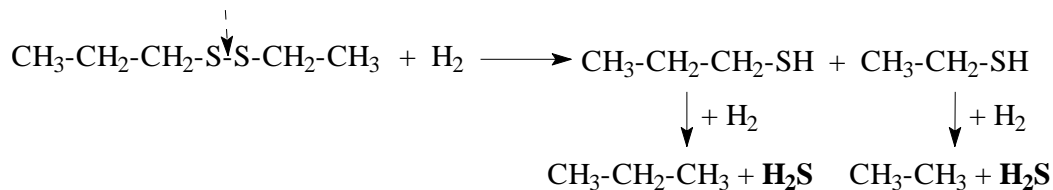
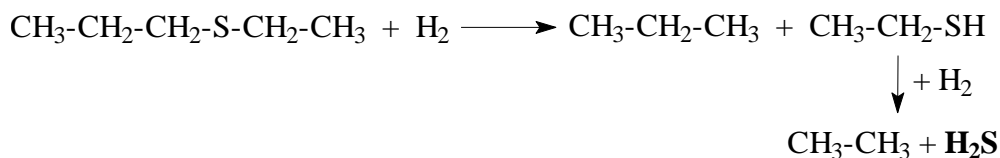
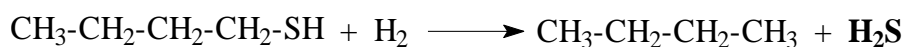
Арены незамещённые устойчивы в условиях гидрокрекинга; арены с заместителями подвергаются гидрокрекингу:





Соединения серы в условиях гидрокрекинга и гидроочистки превращаются, прежде всего, в сероводород – самое термодинамически устойчивое соединение серы.

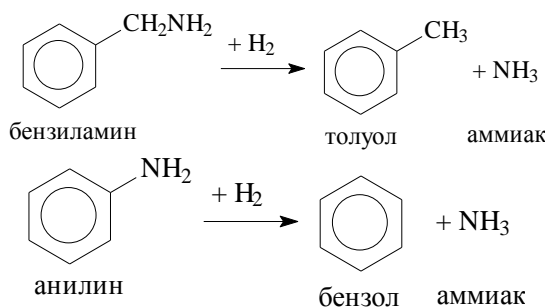
Примеры:



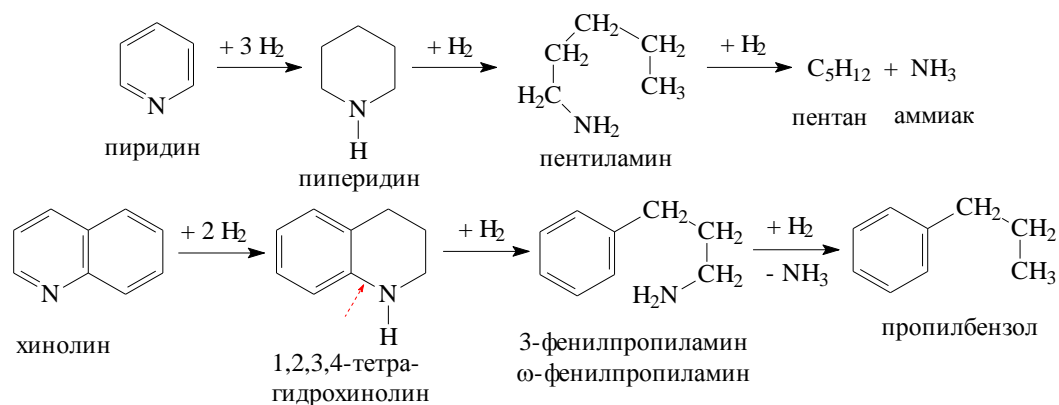
Гидроочистка от соединений серы проводится при 300-800 К и давлении водорода 3 атм.

Соединения азота в условиях гидрирования более стабильны, чем соединения серы. Наиболее легко гидрируются амины, труднее – гетероциклические вещества.

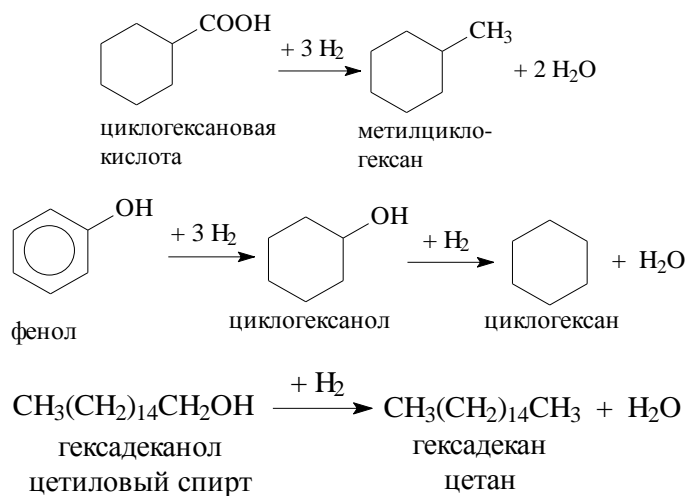
Азот удаляется полностью. Примеры:



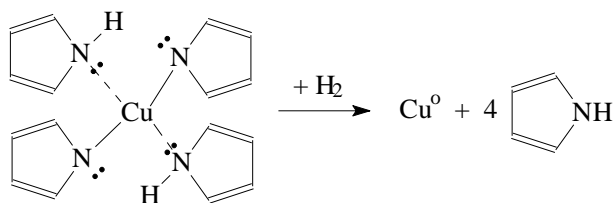
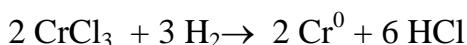




Соединения кислорода гидрируются до углеводородов и воды в тех же условиях, что и соединения серы. Кислород удаляется полностью. Примеры:



Соединения металлов при гидрировании восстанавливаются до металлов, которые также практически полностью (до 95%) удаляются. Примеры:



### Закономерности гидрогенолиза

Реакции гидрогенолиза большинства серо- и кислородсодержащих органических соединений экзотермичны и протекают без изменения объема или, в случае гидрогенолиза непредельных гетероорганических соединений (например, производных тиофена), — с уменьшением объема и более высоким экзотермическим эффектом. Следовательно, реакции гидрогенолиза всех гетероорганических соединений являются термодинамически низкотемпературными.

Давление не оказывает влияния на равновесие газофазных реакций или

благоприятствует образованию продуктов гидрогенолиза.

С повышением температуры константы равновесия реакций гидрогенолиза уменьшаются, особенно для тиофена и его производных, но в интервале температур, представляющем практический интерес, равновесие реакций практически нацело смещено вправо для всех гетероорганических соединений, кроме тиофенов, для которых термодинамические ограничения все же ощутимы и их гидрирование проводят при пониженных температурах на высокоактивных катализаторах.

На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывают тип и строение гетероорганических соединений.

Скорость гидрогенолиза в общем возрастает в ряду  
тиофены <тиофаны< сульфиды < дисульфиды < меркаптаны.

С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает. Так, относительная скорость гидрогенолиза при идентичных условиях для тиофена, бензтиофена и дибензтиофена составляет соответственно 2,9; 2,8 и 1,0.

При одинаковом строении реакционная способность относительно гидрогенолиза понижается в ряду гетероорганических соединений:

сероорганические<кислородоорганические<азотоорганические.

Среди азотсодержащих углеводородов циклические соединения подвергаются гидрогенолизу значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах.

Скорости реакций обессеривания нефтяных фракций удовлетворительно описываются формальным кинетическим уравнением типа

$$W = k \times p_S^{n_1} \times p_{H_2}^{n_2} ,$$

где  $P_S$  и  $P_{H_2}$  — парциальные давления сернистых соединений и водорода.

При гидрогенолизе индивидуальных сероорганических соединений и обессеривании узких нефтяных фракций порядок гидрообессеривания по сере обычно составляет  $n_1 = 1$ .

При гидрообессеривании сырья широкого реакционного состава вследствие содержания в нем сернистых соединений, сильно различающихся по реакционной способности, кинетический порядок по сере может изменяться от 1 до 2 и более.

Порядок реакций гидрообессеривания по водороду ( $n_2$ ) может быть также

различным в зависимости от свойств сырья и условий процесса. По мере роста парциального давления водорода в газофазных процессах гидрооблагораживания  $n_2$  может изменяться от 1 до 0 в интервале давления от 0,1 до 3,5 МПа (т. е. в зависимости от степени насыщения водородом поверхности катализатора). В жидкофазных процессах, когда лимитирующей гидрообессеривание стадией является транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора, гидрогенолиз протекает по первому порядку по водороду вплоть до давлений  $\approx 10$  МПа.

Кажущаяся энергия активации гидрообессеривания нефтяного сырья на алюмокобальтмолибденовом катализаторе в интервале температур 340...425 °С составляет 46...88 кДж/моль

Гидрооблагораживание. Сырьем процессов гидрооблагораживания являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла, содержащие серу, азот и непредельные углеводороды.

Содержание гетероатомных углеводородов в сырье колеблется весьма значительно в зависимости от фракционного и химического состава дистиллятов.

По мере утяжеления сырья увеличивается не только общее содержание, но и доля наиболее термостабильных в отношении гидрогенолиза гетероорганических соединений.

В то же время требования к содержанию гетеропримесей в гидрогенизатах снижаются по мере утяжеления сырья. Так, допустимое содержание серы в гидроочищенном бензине — сырье установок каталитического риформинга — составляет  $1 \text{ млн}^{-1}$ , в реактивном и дизельном топливах оно не должно превышать соответственно 0,05 и 0,2 %, а в вакуумном дистилляте — 0,3 %. Это несколько нивелирует режимные параметры облагораживания сырья различного фракционного состава.

Расход водорода на гидроочистку и гидрообессеривание также зависит от содержания гетеропримесей в сырье и его происхождения.

Сырье, выкипающее при температуре выше 350 °С, находится при гидрообессеривании в основном в жидкой фазе, и повышение давления увеличивает скорость реакций более значительно, ускоряя транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора.

Из-за удорожания оборудования увеличение давления ограничивают в пределах до 7...8 МПа.

Хотя реакции гидрогенолизагетероорганических соединений экзотермичны, процессы гидроочистки топливных фракций проводят обычно в адиабатическом реакторе без отвода тепла реакций, поскольку температурный градиент обычно не превышает 10 °С.

В реакторах установок гидрообессеривания и гидрокрекинга высококипящих фракций с повышенным содержанием гетеропримесей предусматривается отвод тепла реакций подачей охлажденного ВСГ через распределительные устройства между слоями катализатора.

Гидрокрекинг— каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами (а в процессах селективного гидрокрекинга — и ситовым эффектом).

Гидрокрекинг позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов (сжиженных газов С3–С4, бензина, реактивного и дизельного топлив, компонентов масел) практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий и является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов.

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1) гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения легких изопарафиновых углеводородов, являющихся ценным сырьем для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;

2) селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения октанового числа, реактивных и дизельных топлив с целью понижения температуры их застывания;

3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей каталитического крекинга с целью снижения содержания в них ароматических углеводородов;

4) легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;

5) гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;

6) гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

Гидрокрекинг можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются реакции как гидрогенолиза (т. е. разрыв связей C–S, C–N и C–O) и дегидро-гидрирования, так и крекинга (т.е. разрыв связи C–C), но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содержащих олефинов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге.

Результаты гидрокрекинга (материальный баланс и качество продуктов) нефтяного сырья в сильной степени определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной активностями и их соотношением. В зависимости от целевого назначения могут применяться катализаторы с преобладанием либо гидрирующей, либо крекингирующей активности. В результате будут получаться продукты соответственно легкого или глубокого гидрокрекинга.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-1]; дополнительная: [12-18].

**Тема 5. Физико-химические процессы разделения углеводородного сырья (абсорбция, адсорбция, ректификация)**

***Цели и задачи занятия:***

Рассмотреть основы наиболее часто используемых физико-химических процессов разделения углеводородного сырья: адсорбции, экстракции, дистилляции и ректификации.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Метод адсорбции в разделении углеводородного сырья;
2. Метод экстракции в разделении углеводородного сырья;
3. Дистилляционные методы фракционирования углеводородного сырья.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Хроматография – основы метода и его применение;

2. Депарафинизация как метод очистки и ректификации;
3. Сорбционные процессы в очистке и фракционировании

**Методические указания:**

Сорбционные методы. В основе методов – процесс сорбции на поверхности сорбентов, чаще всего, оксидов кремния (песок), алюминия (глина), цеолиты и др.

Хорошо и практически необратимо сорбируются высокомолекулярные компоненты: смолы, асфальтены, полициклические соединения и комплексы металлов, парафины и церезины. Это позволяет очищать алканы и нафтены. Заметно сорбируются и арены, хотя процесс обратимый, что позволяет их концентрировать отдельно от алканов и нафтенев.

Хорошо отделяются кислые и полярные примеси – нафтеневые кислоты, фенолы, соли, соединения серы и азота.

Методы достаточно просты в использовании и эффективны, но в ходе очистки происходят большие потери за счёт смачивания сорбента, возникает также проблема утилизации сорбента и сорбированных веществ, а также проблемы рентабельности применения.

*Адсорбцией* называется явление самопроизвольного сгущения в поверхностном слое массы вещества, понижающего своим присутствием поверхностное натяжение. Величина адсорбции ( $\Gamma$ , моль/м<sup>2</sup>) определяется как избыток данного (адсорбирующегося) компонента, приходящегося на единицу площади поверхностного слоя, т.е. избыточная концентрация адсорбированного вещества в объеме поверхностного слоя ( $V$ , м<sup>3</sup>) по сравнению с концентрацией в таком же объеме в глубине фазы.

Связь между адсорбцией и понижением поверхностного натяжения дается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \times \frac{d\sigma}{dC},$$

где  $\Gamma$  – адсорбция;  $C$  – концентрация адсорбирующихся веществ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Величина  $d\sigma/dC$  является мерой поверхностной активности вещества. Когда  $d\sigma/dC < 0$ ,  $\Gamma > 0$ , т.е. вещество поверхностно-активно и положительно адсорбируется на данной межфазной поверхности раздела. Если  $d\sigma/dC > 0$ , то  $\Gamma < 0$ , и вещество поверхностно инактивно, т.е. своим присутствием должно вызывать повышение

поверхностного натяжения, и поэтому не адсорбируется на поверхности раздела фаз (в этих случаях имеет место адсорбция растворителя).

*Адсорбция на границе твердое тело – газ.* При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата (вещества, которое адсорбируется) и адсорбента (вещества, которое адсорбирует) представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно, физическую и химическую адсорбцию.

*Физическая адсорбция* возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10–80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

*Химическая адсорбция* (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40–120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Следует подчеркнуть, что явления физической и химической адсорбции четко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция.

*Адсорбция из растворов.* Поверхностно-активные вещества (ПАВ) уменьшают поверхностное натяжение. Молекулы ПАВ, адсорбирующихся на границе водный раствор – пар, состоят из 2 частей: активной полярной группы, являющейся носителем

дипольного момента, от которого зависит интенсивность молекулярного взаимодействия (например, группы  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}$  и др.), и неполярной части, обладающей весьма слабым молекулярно-силовым полем (углеводородной цепи, состоящей, например, из групп  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-$ ).

При адсорбции на поверхности раздела водный раствор – воздух активная полярная группа, обнаруживающая большее сходство с полярной фазой 1 (водой), будет втягиваться в воду, тогда как неполярная углеводородная цепь независимо от полярной части будет выталкиваться в неполярную фазу (воздух) (рис. 4, а). Увеличение количества ПАВ в растворе приводит к заполнению поверхности молекулами ПАВ (рис. 4, б).

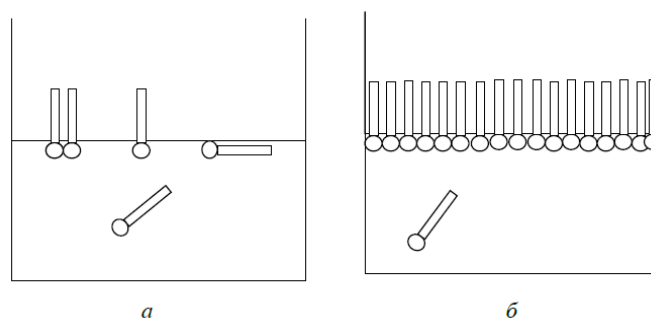


Рисунок 4 – Адсорбция молекул ПАВ на поверхности воды при малых концентрациях ПАВ (а) и концентрациях, близких критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (б)

Взаимодействия между полярными молекулами и полярными частями молекул относятся к гидрофильным, основа которых – *электростатические взаимодействия*. Взаимодействия между неполярными молекулами и частями неполярных молекул относятся к гидрофобным. Основа гидрофобных взаимодействий – *дисперсионные взаимодействия*, определяющиеся флуктуациями электронной плотности атомов, составляющих молекулу, в результате чего формируются мгновенные диполи. В дисперсионные взаимодействия входят и магнитные взаимодействия, возникающие между орбитальными и спиновыми моментами электронов соседних атомов, которые формируются в результате вращения электронов вокруг ядер (орбитальный момент) и вокруг собственной оси (спиновый момент). Дисперсионные взаимодействия возникают между всеми молекулами (полярными и неполярными),



однако для неполярных молекул они являются единственными. Силы гидрофильных взаимодействий на порядки больше, чем гидрофобных.

Природа гидрофобных взаимодействий не только энергетическая, но и энтропийная. Углеводородные цепи, располагающиеся в воде, при выходе из объема водной фазы вызывают значительное повышение энтропии воды (а также всей системы в целом) вследствие уменьшения содержания «упорядоченной» воды.

Зависимость поверхностного натяжения воды от концентрации ПАВ показана на рис. 5. Когда абсорбционный слой насыщен, поверхность воды оказывается полностью покрытой молекулами углеводорода, поверхностное натяжение воды падает до значения поверхностного натяжения предельных углеводородов ( $\sigma_{\gamma}$ ).

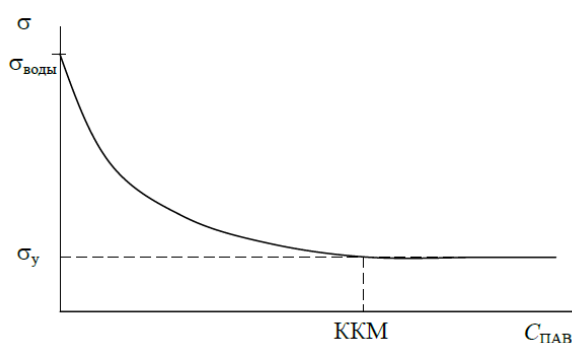


Рисунок 5. Зависимость поверхностного натяжения воды  $\sigma$  от концентрации ПАВ —  $C_{\text{ПАВ}}$

ПАВ характеризуются специфическими особенностями:

- 1) способностью понижать поверхностное и межфазное натяжение в очень разбавленных растворах вследствие адсорбции и ориентации молекул на поверхности раздела;
- 2) незначительной величиной максимально возможной концентрации их в растворе в молекулярной форме;
- 3) образованием мицелл выше определенной так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (см. рис. 5);
- 4) *солубилизацией* (гидрофобным связыванием) водно-нерастворимых веществ внутри мицелл.

В нефтепереработке активно используют твердые сорбенты. Некоторые природные и искусственные алюмосиликаты (цеолиты) обладают чрезвычайно тонкопористой структурой. Межионные расстояния в их кристаллической решетке

образуют каналы с диаметрами в 4, 5, 9 и 10 Å ( $1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ м}$ ), т. е. поры цеолитов имеют молекулярные размеры.

Цеолиты являются прекрасными избирательными адсорбентами, так как они обладают «просеивающими свойствами». Так, цеолит 4А  $[\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_2 \times (\text{SiO}_2)_{12} \times 27\text{H}_2\text{O}]$  обычно поглощает только те молекулы, поперечные размеры которых не превышают 4 Å (например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Поэтому цеолиты и получили название молекулярных сит.

Цеолит марки 5А – лучший адсорбент для алканов нормального строения. Этим путем их можно отделять от изоалканов и от углеводородов других классов.

Молекулярные сита применяются на производстве: для осушки газов и жидкостей, для очистки водорода, этилена и других газов от примесей, для выделения нормальных алканов из бензинов. После обезвоживания цеолиты можно использовать вновь.

Экстракция – процесс извлечения растворённого вещества из раствора с помощью другого растворителя, не смешивающегося с исходным раствором, но растворяющего растворённое вещество.

В ходе экстракции образуется двухфазная система. Часть растворённого вещества переходит в новый растворитель, а концентрация исходного раствора понижается. Один из слоёв отделяют, а к исходному раствору снова добавляют растворитель, смесь перемешивают и отстаивают. В результате можно практически извлечь растворённое вещество. Меняя состав и/или температуру раствора, можно извлекать из него различные вещества.

Из технологических параметров экстракционных процессов наибольшее значение имеют температура экстракции, соотношение растворитель: сырьё (кратность растворителя) и являющаяся функцией этих параметров критическая температура растворения.

*Критическая температура растворения (КТР).* При смешении сырья с растворителем при постоянной температуре вначале происходит полное растворение растворителя в сырьё. При дальнейшем увеличении кратности растворителя образуется дисперсная (гетерогенная) система, состоящая из двух фаз: одна из них – дисперсионная среда, представляющая собой растворитель с растворёнными компонентами, а другая — дисперсная фаза — нерастворённые компоненты с

растворителем. При значительной кратности растворителя может происходить полная растворимость сырья.

При неизменной кратности растворителя с повышением температуры увеличивается содержание растворенных компонентов сырья и при достижении определенной температуры, называемой КТР, и выше этой температуры сырье полностью смешивается с растворителем, образуя гомогенную, то есть однофазную систему. Кривая растворимости масляного сырья в растворителях может быть различной в зависимости от качества сырья и типа растворителя. На рис. 6 представлена в качестве примера типичная кривая растворимости масляного дистиллята парафинистой нефти в фурфуроле: внутри этой кривой находится область существования двух фаз, вне ее — область полной взаимной растворимости.

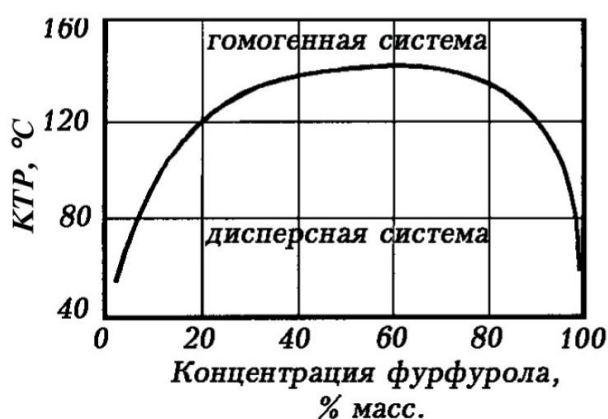


Рисунок 6 - Зависимость КТР для системы «масло из парафинистой нефти — фурфурол»

Разделение исходного сырья на групповые химические компоненты при помощи экстракции может быть осуществлено лишь при условии образования дисперсной системы, что обеспечивается соответствующим выбором температуры экстракции и кратности растворителя. Разделение образующихся фаз осуществляется по разности их плотностей в экстракционных аппаратах (преимущественно в противоточных колоннах тарельчатого, насадочного или роторного типа) и путем фильтрации.

*Растворяющая способность и избирательность растворителя* — два основных эксплуатационных свойства, которые являются решающими при выборе эффективного растворителя для экстракционных процессов.

*Растворяющая способность* — показатель, характеризующий абсолютную растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве

растворителя. Общепринятой единой методики для определения растворяющей способности растворителей до сих пор нет.

Принято этот показатель оценивать:

1) по выходу растворенного компонента сырья при одинаковой кратности растворителя;

2) по значению КТР при одинаковой кратности растворителя;

3) количеством растворителя, необходимым для извлечения одногои того же растворенного компонента сырья.

*Избирательность (селективность)* характеризует способность растворителя растворять только компоненты определенной структуры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты.

Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности (градиенту) таких показателей, как плотность, индекс вязкости, коэффициент преломления или анилиновая точка.

Применительно к процессам селективной очистки масел пользуются коэффициентом распределения  $K$ , определяемым из соотношения объемных концентраций извлекаемых компонентов в экстракте ( $C_{экс}$ ) и рафинате ( $C_{раф}$ ):

$$K = C_{экс} / C_{раф}.$$

Для характеристики избирательности растворителя для этого же процесса можно пользоваться уравнением:

$$\text{Избирательность} = (A_{экс} - B_{раф}) / (A_{раф} - B_{экс}),$$

где  $A_{экс}$ ,  $A_{раф}$  и  $B_{экс}$ ,  $B_{раф}$ — содержание в экстракте и рафинате соответственно ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов.

Показатели избирательности могут быть использованы только для сравнения растворителей при их выборе для тех или иных целей, но непригодны при расчетах экстракционных процессов.

Как правило, растворяющая и избирательная способности растворителей антибатны, и обычно рост одного показателя ведет к снижению другого. Поэтому при выборе растворителя приходится принимать компромиссные решения.

Растворяющая способность и избирательность для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий экстракционных процессов, так и от химического состава сырья.

*Требования к растворителям.* В качестве избирательных растворителей предложено большое количество различных органических и неорганических соединений, однако сложный комплекс требований, предъявляемых к экстрагентам, ограничивает возможность использования многих из них для промышленных экстракционных процессов.

Промышленные экстрагенты должны обладать, прежде всего, следующими эксплуатационными свойствами:

— оптимальной растворяющей способностью и высокой избирательностью в достаточно широком интервале температур (эти показатели обуславливают выход и качество целевых продуктов);

— низкими теплотой испарения и температурой кипения по сравнению с сырьем, что позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию растворителей;

— достаточно высокой разностью плотностей с исходным сырьем и низкой вязкостью для облегчения процесса разделения гетерогенных фаз образующейся дисперсной системы.

Кроме того, они должны быть дешевыми и недефицитными, а также удовлетворять следующим экологическим требованиям:

— иметь высокие химическую и термическую стабильности;

— быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными;

— не вызывать коррозии аппаратуры.

Растворителям отдельных экстракционных процессов предъявляется дополнительно ряд специфических требований. Так, растворители процессов депарафинизации кристаллизацией должны:

— иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать фильтровальную ткань;

— обеспечивать минимальную разность между температурами застывания депарафинизата и конечного охлаждения смеси растворителя с сырьем;

— способствовать образованию крупных кристаллов твердых парафинов, обеспечивающих хорошее фильтрование.

Растворители процессов деасфальтизации должны:

— обладать хорошей коагулирующей способностью;

— иметь не слишком низкую температуру кипения для проведения процесса экстракции при пониженных давлениях;

— не растворять или плохо растворять смолисто-асфальтеновые углеводороды нефтяных остатков.

Определенное значение имеют также поверхностное натяжение, теплоемкость, критические температура и давление, и другие показатели растворителей.

Из анализа вышеприведенных требований к качеству экстрагентов можно констатировать, что практически невозможно рекомендовать универсальный растворитель для всех видов сырья и для всех экстракционных процессов. В этой связи приходится довольствоваться узким ассортиментом растворителей для отдельных экстракционных процессов. Так, в процессах деасфальтизации гудронов широко применялись и применяются низкомолекулярные алканы, такие как этан, пропан, бутан, пентан и легкий бензин, являющиеся слабыми растворителями, плохо растворяющими смолисто-асфальтеновые соединения нефтяных остатков. В процессах селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов применялись сернистый ангидрид, анилин, нитробензол, хлорекс, фенол, фурфурол, крезол и N-метилпирролидон. В процессах депарафинизации кристаллизацией наибольшее применение нашли ацетон, бензол, толуол, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, дихлорэтан, метилхлорид.

Дистилляционные методы. Прежде всего, к ним относится *Перегонка (Дистилляция) под атмосферным давлением и под вакуумом*. Перегонкой называют процесс термического разделения смеси на составные части или фракции по температурам кипения. Простая перегонка не может дать хорошего разделения жидкостей с близкими температурами кипения. Поэтому она применяется только для грубого разделения на широкие фракции.

*Фракционным составом нефти или нефтепродукта является количественное содержание веществ нефти, выкипающих в определённых температурных границах.*

При заводской перегонке отбирают, как правило, следующие дистилляты:

Бензин – выкипает от начала кипения (н.к.) до 180°С

Лигроин – выкипает от 160 до 200°С

Керосин – выкипает от 200 до 300°С

Газойль – выкипает от 270 до 350°С

Остаток после отгонки – *мазут*.

Часто (в зависимости от конкретного оборудования завода) отбирают промежуточные фракции – бензино-лигроиновую, керосино-газойлевую и др.

Разгонка мазута на масляные фракции осуществляется под вакуумом для предотвращения его термического разложения. Отбор фракций ведется уже не по температурам кипения, а по величине вязкости. Получают масляные дистилляты. Они получили следующие технические названия в порядке возрастания вязкости:

соляровый, трансформаторный, веретенный, машинный, автоловый, цилиндровый.

Из масляных дистиллятов изготавливаются многочисленные сорта дистиллятных смазочных масел и смазок. Остаток после разгонки мазута называется в зависимости от вязкости гудроном или полугудроном. Гудрон и полугудрон служат сырьем для получения наиболее вязких остаточных смазочных масел и различных товарных сортов битума.

При лабораторном исследовании новых нефтей для определения фракционного состава проводят атмосферно-вакуумную перегонку на стандартных аппаратах. При этом от начала кипения до 300°С отбирают 10-ти, а затем 50-ти градусные фракции, до фактического конца кипения (475–550°С).

При детализированных исследованиях химического состава бензинов применяется сверхточная ректификация, которая позволяет отбирать очень узкие фракции. Например, при химическом групповом анализе бензины и керосины разделяются на стандартные фракции 60–95°, 95–122°, 122–150°С и т.д. перегонкой с дефлегматором.

Во избежание термического разложения веществ применяют разгонку с водяным паром или в струе инертного газа, чаще всего азота.

*Ректификация.* Ректификацией называют разделение смесей, основанное на диффузионном обмене вещества между неравновесными фазами (жидкость и пар) и сопровождаемое межфазным теплообменом. Перегонка с ректификацией – самый

распространенный способ точного фракционирования по температурам кипения.

Принцип работы лабораторных ректификационных установок заключается в том, что пары жидкости из колбы или куба отводятся не в конденсатор, как при простой перегонке, а поступают в ректификационную колонку, чаще всего насадочного типа.

Поднимаясь по колонке, пары достигают верха и оттуда поступают в дефлегматор-конденсатор, где они конденсируются. Полученный конденсат частично отбирается через холодильник в приемник, но большая его часть вновь попадает в колонку, стекая по насадке сверху вниз. Эта часть конденсата называется флегмой.

В колонке образуются два потока: нагретые пары движутся по колонке снизу вверх, а охлажденная жидкая флегма – сверху вниз. Между жидкой и паровой фазами по всей высоте колонки происходит интенсивный теплообмен. Нагретые пары испаряют из жидкой фазы наиболее летучие компоненты, а более холодная флегма конденсирует из паров наименее летучие составные части. При этом теплота конденсации (выделяется) высококипящего компонента используется для испарения из флегмы низкокипящего компонента. Принципиальная схема работы ректификационной тарельчатой колонны приведена на рис. 7.

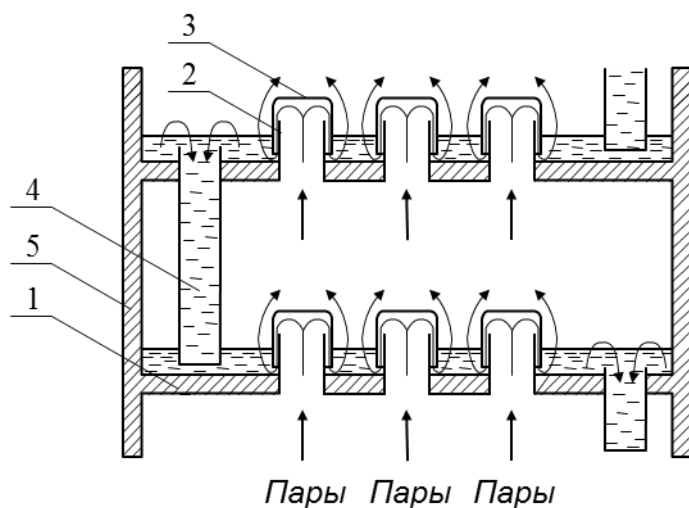


Рисунок 7 – Схема работы ректификационной тарельчатой колонны. 1 – тарелки; 2 – патрубки; 3 – колпачки; 4 – сливные стаканы; 5 – стенки колонны

Следовательно, жидкость и пар в результате многократного повторения процессов испарения и конденсации все время обмениваются компонентами.

В результате ректификации пар наверху колонки, а, следовательно, и



отбираемый конденсат, будет сильно обогащен низкокипящим компонентом, а пар внизу колонки, и, следовательно, и жидкость в колбе, наоборот, – высококипящим.

Азеотропные смеси. Азеотропными, или постоянно кипящими смесями называются такие смеси двух взаимнорастворимых жидкостей с определенной молярной концентрацией, температура кипения которых либо ниже температуры кипения низкокипящего компонента, либо выше температуры кипения высококипящего компонента.

Это – смеси с отклонением от закона Рауля. Путем обычной перегонки или ректификации азеотроп разделить невозможно.

На практике чаще всего приходится встречаться с азеотропами, которые образуют ароматические углеводороды с алканами и цикланами.

Но разделение таких смесей возможно, если к ним добавить третий растворимый в воде неуглеводородный компонент. В присутствии этого добавленного вещества первоначальные компоненты азеотропа будут по-разному менять свои упругости паров при нагревании или, что то же, иметь разные температуры кипения.

*Азеотропная перегонка.* Первый случай, когда добавленное вещество имеет близкую температуру кипения с низкокипящим компонентом азеотропа и дает с ним новый азеотроп с минимальной температурой кипения. При перегонке тогда новый азеотроп окажется в отгоне, а чистый высококипящий компонент первоначального азеотропа – в остатке. Этот вид перегонки получил название *азеотропной*.

В дальнейшем добавленный неуглеводородный компонент отмывается водой, и таким путем первоначальная нераздельнокипящая смесь разделяется на два индивидуальных чистых компонента.

В качестве добавок при азеотропной перегонке углеводородных смесей применяются различные спирты, кислоты, ацетон, гликоли и их эфиры.

Экстрактивная перегонка. Другой случай – когда к смеси добавляют вещество менее летучее, чем компоненты азеотропа. При перегонке оно останется в жидкой фазе, образуя новый азеотроп с более высококипящим компонентом первоначального азеотропа. Тогда низкокипящий компонент отгоняют в чистом виде. Такой вид перегонки получил название *экстрактивной*. В лабораторных условиях

экстрактивная перегонка применяется редко.

Пример азеотропной перегонки – ректификация спирта. Этанол имеет  $T_{\text{кип}} = 78^{\circ}\text{C}$ , но образует с водой ряд азеотропов, кипящих при этой же температуре и несколько ниже. Бензол, кипящий при  $80^{\circ}\text{C}$ , образует с водой азеотроп с  $t_{\text{кип.}} 69^{\circ}\text{C}$ .

Поэтому при добавлении бензола в смесь воды и этанола происходит удаление воды в виде азеотропа с бензолом, а этанол концентрируется в остатке (кубе). Имеет место азеотропная перегонка.

Молекулярная перегонка или перегонка в глубоком вакууме. Предназначена для разделения наиболее высокомолекулярных веществ, которые при обычной вакуумной перегонке даже под разрежением до  $0,1 \text{ мм рт. ст.}$  термически разлагаются.

Молекулярная перегонка проводится под очень низким давлением (порядка до  $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ ). В таких условиях, т. е. почти в полной пустоте, молекулы исходной жидкости свободно испаряются с поверхности при температурах ниже их температуры кипения.

Средняя длина пробега молекулы до столкновения ее с другими молекулами при таком вакууме достигает  $1-5 \text{ см.}$  Следовательно, если в приборе для перегонки (рис. 8) расстояние между испарителем и конденсатором не будет превышать этой величины, то возможен последовательный отбор конденсата.

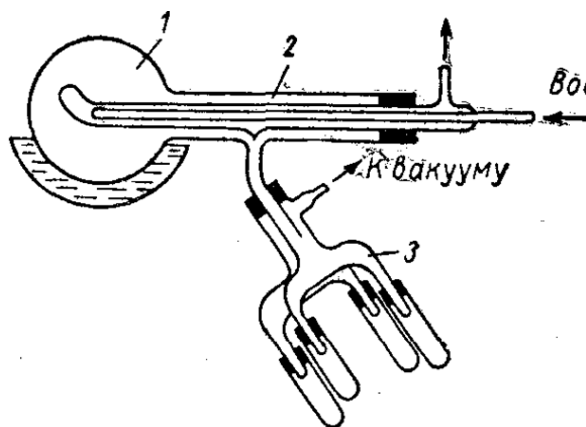


Рисунок 8 – Прибор для молекулярной перегонки. 1-колба; 2-конденсатор; 3-приемник.

Разделение высокомолекулярных нефтяных веществ на фракции при молекулярной перегонке происходит не по температурам кипения, а по величине молекулярной массы, так как их упругости пара пропорциональны молекулярной массе. Разделительная способность этого метода фракционирования зависит от относительных скоростей испарения молекул, находящихся в исходном продукте.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-1]; дополнительная: [12-18].

**Тема 6. Процессы производства жидких синтетических продуктов из нетрадиционного углеводородного сырья**

***Цели и задачи занятия:***

Рассмотреть основы наиболее часто используемых процессов получения жидких органических продуктов из нетрадиционного углеводородного сырья: С-, О-алкилирование, окислительные процессы.

***Учебные вопросы по самостоятельной работе:***

1. Получение эфиров из ненасыщенных соединений;
2. Процесс Фишера-Тропша;
3. Окисление углеводородов.

***Темы докладов, сообщений, эссе:***

1. Производство метил-трет-бутилового эфира и его применение;
2. Производство углеводородов из природного газа;
3. Процессы газификации.

***Методические указания:***

Алкилирование изоалканов алкенами (С-алкилирование). Олефины, особенно менее дефицитный пропилен, широко используются как ценное сырье для нефтехимического синтеза, в частности для производства полипропилена, изопробилбензола и других нефтехимических продуктов. Назначение процесса — производство высокооктанового изокомпонента бензинов С-алкилированием изобутана бутиленами и пропиленом.

Целевой продукт процесса — алкилат, состоящий практически нацело из изопарафинов, имеет высокое октановое число (90...95 по моторному методу). Октановое число основного компонента алкилата — изооктана (2,2,4-триметилпентана) — принято за 100. Использование алкилата как высокооктанового изокомпонента позволяет выпускать товарные авиа- и автобензины не только с высокой детонационной стойкостью, но и с меньшим содержанием в них ароматических углеводородов.

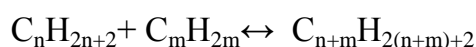
В 30-х годах 20-го века В.Н. Ипатьев показал возможность взаимодействия

изобутана с олефинами. В качестве катализатора были использованы сначала  $AlCl_3$ , затем серная и фтористоводородная кислоты.

Первая промышленная установка сернокислотного С-алкилирования была введена в эксплуатацию в США в 1938 г., а фтористоводородного — в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиабензина, и лишь в послевоенные годы на базе газов каталитического крекинга алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автобензинов.

Первая отечественная установка сернокислотного алкилирования была введена в 1942 г. на Грозненском НПЗ.

С-алкилирование изоалканов олефинами в общем виде описывается уравнением



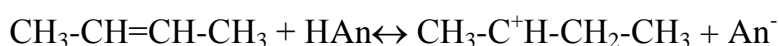
Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов С-алкилированием являются обратными по отношению к крекингу алканов и потому имеют сходные механизмы реагирования и относятся к одному классу катализа — кислотному.

Реакции С-алкилирования протекают с выделением 85...90 кДж/моль тепла в зависимости от вида олефина и образующегося изопарафина, поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры, причем уже при 100 °С и ниже ее можно считать практически необратимой. Именно в таких условиях осуществляют промышленные процессы каталитического алкилирования.

Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с образованием *изо*- $C_8H_{18}$ , по температуре кипения наиболее пригодных в качестве компонента бензинов.

С-алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбений-ионному цепному механизму.

1. Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование олефина:



2. При высоком отношении изобутан : бутен бутильный карбений-ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбений-иона:



тяжелых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода катализаторов.

К таковым относят реакции деструктивного алкилирования, самоалкилирование изобутана, С-алкилирование с участием С<sub>3</sub> и С<sub>5</sub>алканов и алкенов, полимеризацию алкенов, сульфирование олефинов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Деструктивное алкилирование происходит в результате β-распада промежуточных карбениевых ионов и приводит к образованию углеводородов С<sub>5</sub>–С<sub>7</sub>. Скорость этих реакций снижается с понижением температуры.

Полимеризация алкенов, катализируемая также кислотами, дает продукты большей молекулярной массы, чем С<sub>8</sub>. Протекание этих реакций подавляется избытком изобутана.

Реакции самоалкилирования, осуществляемые с Н-переносом, протекают при большом избытке изобутана и малой концентрации бутиленов:



Эта реакция нежелательна, поскольку вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоценного *n*-бутана.

*Катализаторы С-алкилирования.* Из всех возможных кислотных катализаторов в промышленных процессах алкилирования применение получили только серная и фтористоводородная кислоты.

Наиболее важным для жидкофазного катализа показателем кислот является растворимость в них изобутана и олефинов. Растворимость изобутана в Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> невелика и приблизительно в 30 раз ниже, чем в HF. Олефины в этих кислотах растворяются достаточно хорошо и быстро.

Концентрация изобутана на поверхности раздела фаз (эмульсии типа углеводород в кислоте) намного меньше концентрации олефинов, что обуславливает большую вероятность протекания реакций полимеризации олефинов.

Это обстоятельство, а также высокие значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения кислот, особенно Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, обуславливает протекание реакций С-алкилирования в диффузионной области с лимитирующей стадией массопереноса реагентов к поверхности раздела фаз. Для ускорения химических реакций С-алкилирования в среде Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HF необходимо интенсифицировать

процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела кислотной и углеводородной фаз.

По совокупности каталитических свойств HF более предпочтителен, чем  $H_2SO_4$

Процессы фтористоводородного C-алкилирования характеризуются следующими основными преимуществами по сравнению с сернокислотным:

— значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;

— более высокие выход и качество алкилата;

— значительно меньший расход кислоты (всего 0,7 кг вместо 100—160 кг  $H_2SO_4$  на 1 т алкилата);

— возможность проведения процесса при более высоких температурах (25...40 °C вместо 7...10 °C при сернокислотном) с обычным водяным охлаждением;

— возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;

— небольшая металлоемкость реактора (в 10...15 раз меньше, чем у сернокислотного контактора, и в 25...35 раз меньше, чем у каскадного реактора);

— легкая регенерируемость катализатора, что является одной из причин меньшего его расхода, и др.

Однако большая летучесть и высокая токсичность фтороводорода ограничивают его более широкое применение в процессах C-алкилирования.

В отечественной нефтепереработке применяются только процессы сернокислотного C-алкилирования.

Процесс Фишера-Тропша. В предвоенной Германии, лишенной доступа к нефтяным источникам, назревал жесткий дефицит топлива, необходимого для функционирования мощной военной техники. Располагая значительными запасами ископаемого угля, Германия была вынуждена искать пути его превращения в жидкое топливо. Эта проблема была успешно решена усилиями химиков, из которых, прежде всего, следует упомянуть Франца Фишера, директора Института кайзера Вильгельма по изучению угля. В 1926 году была опубликована работа Франца Фишера и Ганса Тропша «О прямом синтезе нефтяных углеводородов при обыкновенном давлении». В ней сообщалось, что при восстановлении водородом монооксида углерода при

атмосферном давлении в присутствии различных катализаторов (железо-оксид цинка или кобальт-оксид хрома) при 270°C получаются жидкие и даже твердые гомологи метана. Так возник знаменитый синтез углеводородов из монооксида углерода и водорода, называемый с тех пор синтезом Фишера-Тропша (ФТ).

Смесь CO и H<sub>2</sub> в различных соотношениях, называемая синтез-газом, может быть получена как из угля, так и из любого другого углеродсодержащего сырья. После изобретения процесса германскими исследователями было сделано множество усовершенствований и исправлений, и название «Фишер-Тропш» сейчас применяется к большому количеству сходных процессов.

Синтез Фишера-Тропша возник не на пустом месте. Еще в 1902 году П. Сабатье и Ж. Сандеран впервые получили метан из CO и H<sub>2</sub>. В 1908 году Е. Орлов открыл, что при пропускании монооксида углерода и водорода над катализатором, состоящим из никеля и палладия, нанесенных на уголь, образуется этилен.

Первый промышленный реактор был пущен в Германии в 1935 году, использовался Co-Th осажденный катализатор. В 1930-40-е годы на основе технологии Фишера-Тропша было налажено производство синтетического бензина (когазин-I, или синтин) с октановым числом 40÷55, синтетической высококачественной дизельной фракции (когазин-II) с цетановым числом 75÷100 и твердого парафина. Сырьем для процесса служил уголь, из которого газификацией получали синтез-газ, а из него углеводороды.

Промышленность искусственного жидкого топлива достигла наибольшего подъема в годы второй мировой войны. К 1945 г. в мире имелось 15 заводов синтеза Фишера-Тропша (в Германии, США, Китае и Японии) общей мощностью около 1 млн. т углеводородов в год. Они выпускали в основном синтетические моторные топлива и смазочные масла. В Германии синтетическое топливо почти полностью покрывало потребности немецкой армии в авиационном бензине. Годовое производство синтетического топлива в этой стране достигло более 124 000 баррелей в день, т.е. около 6,5 миллионов тонн в 1944 году.

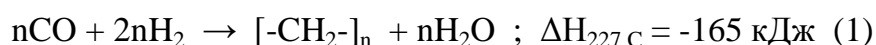
После 1945 года в связи с бурным развитием нефтедобычи и падением цен на нефть отпала необходимость синтеза жидких топлив из CO и H<sub>2</sub>. Наступил нефтехимический бум. Однако в 1973 году разразился нефтяной кризис – нефтедобывающие страны ОПЕК (Organization of Petroleum Exporting Countries,



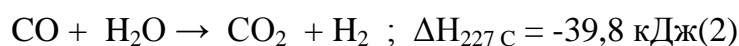
Организация стран-экспортеров нефти) резко повысили цены на сырую нефть, и мировое сообщество вынуждено было осознать реальную угрозу истощения в обозримые сроки дешевых и доступных нефтяных ресурсов. Энергетический шок 70-х годов возродил интерес ученых и промышленников к использованию альтернативного нефти сырья, и здесь первое место, бесспорно, принадлежит углю.

Мировые запасы угля огромны, они, по различным оценкам, более чем в 50 раз превосходят нефтяные ресурсы, и их может хватить на сотни лет. Кроме этого, в мире имеется значительное количество источников углеводородных газов (как непосредственно залежи природного газа, так и попутный нефтяной газ), которые по тем или иным причинам не используются по экономическим причинам (значительная удаленность от потребителей и, как следствие, большие затраты на транспортировку в газообразном состоянии). Однако мировые запасы углеводородов иссякают, потребности в энергии растут, и в этих условиях расточительное использование углеводородов недопустимо, о чем свидетельствует неуклонный рост мировых цен на нефть с начала 21 века. В этих условиях синтез Фишера-Тропша снова приобретает актуальность.

Суммарные реакции синтеза углеводородов из оксидов углерода и водорода в зависимости от катализатора и условий процесса можно представить разными уравнениями, но все они сводятся к двум основным. Первая основная реакция - собственно синтез Фишера-Тропша:



Вторая основная реакция - равновесие водяного газа. Этот процесс особенно легко протекает на железных катализаторах как вторичный:



С учетом этой вторичной реакции для ФТ-синтеза на железных катализаторах получается суммарное уравнение:

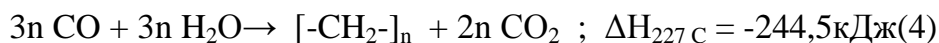


Реакции (1) и (3) при стехиометрическом, исчерпывающем превращении позволяют получить максимальный выход 208,5 г углеводородов на 1 м<sup>3</sup> смеси CO + H<sub>2</sub> при образовании только олефинов.

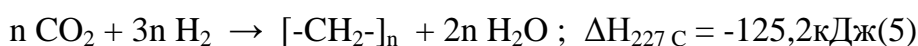
Реакция (2) может подавляться при низких температурах, малом времени контакта, циркуляции синтез-газа и удалении воды из циркулирующего газа, так что

синтез может протекать частично по уравнению (1) с образованием воды и частично по уравнению (3) с образованием  $\text{CO}_2$ .

Из уравнения (1) при удвоенном превращении по уравнению (2) получается суммарное уравнение синтеза углеводородов из  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  по Кельбелу-Энгельгардту:

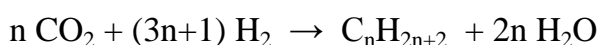
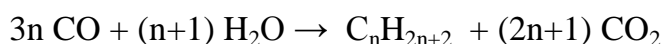
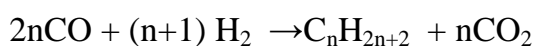
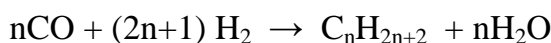


Стехиометрический выход равен 208,5 г  $[-\text{CH}_2-]$  на 1 м<sup>3</sup> смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Образование углеводородов из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  обусловлено уравнением (1) и реакцией, обратной (2):

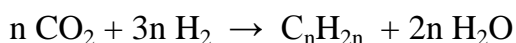
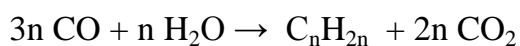
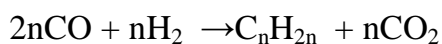
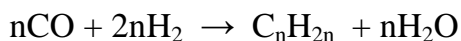


Стехиометрический выход 156,25 г  $[-\text{CH}_2-]_n$  на 1 м<sup>3</sup> смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . В общем виде уравнения выглядят следующим образом:

для синтеза парафинов:



для синтеза олефинов:



ФТ-синтез начинается с одновременной хемосорбции  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  на атомах металла. Для образования такой связи особенно пригодны переходные металлы с 3d- и 4f-электронами или их соединения внедрения (карбиды, нитриды и т.д.). Катализаторами служат металлы VIII группы: наиболее активен Ru, затем Co, Fe, Ni. Для увеличения поверхности их часто наносят на пористые носители, например, силикагель и глинозем. В промышленности нашли применение только Fe и Co. Рутений слишком дорог, кроме того, его запасы на Земле слишком малы для использования в качестве катализатора в многотоннажных процессах. На никелевых катализаторах при атмосферном давлении образуется в основном метан, при повышении же давления никель образует летучий карбонил и вымывается из реактора.

Кобальтовые катализаторы были первыми катализаторами, используемыми в промышленности (в Германии, а затем во Франции и Японии в 1930-1940-е годы). Типичными для их работы являются давление 1÷50 атм и температура 180÷250°C. В этих условиях образуются, главным образом, линейные парафины. Кобальт обладает значительной гидрирующей активностью, поэтому часть СО неизбежно превращается в метан. Эта реакция резко ускоряется с повышением температуры, поэтому кобальтовые катализаторы не могут использоваться в высокотемпературном процессе ФТ.

Железные катализаторы с середины 1950-х годов используются на заводах синтеза ФТ в ЮАР. По сравнению с кобальтовыми они гораздо более дешевы, работают в более широком интервале температур (200÷360°C), и позволяют получать более широкий спектр продуктов: парафины, низшие  $\alpha$ -олефины, спирты. В условиях синтеза ФТ железо катализирует реакцию водяного газа, что позволяет эффективно использовать получаемый из угля синтез-газ, в котором соотношение СО: Н<sub>2</sub> ниже стехиометрического 1: 2. Железные катализаторы имеют более низкое сродство к водороду по сравнению с кобальтовыми, поэтому метанирование не является для них большой проблемой. Однако в силу той же низкой гидрирующей активности поверхность железных контактов быстро зауглероживается. Кобальтовые контакты способны работать без регенерации значительно дольше. Еще одним недостатком железных контактов является их ингибирование водой. Поскольку вода является продуктом синтеза, конверсия СО<sub>2</sub> один проход невысока. Для достижения высокой степени превращения необходимо организовывать рецикл газа.

И железные, и кобальтовые катализаторы крайне чувствительны к отравлению серой. Поэтому синтез-газ должен быть предварительно очищен от серы, по крайней мере, до уровня 2 мг/м<sup>3</sup>. Остаточная сера адсорбируется поверхностью катализатора, так что в итоге продукты синтеза ФТ практически ее не содержат. Это обстоятельство делает синтетическое дизельное топливо, полученное по технологии ФТ, весьма привлекательным ввиду современных жестких экологических требований к транспорту.

При воздействии различных агентов на свежеприготовленные катализаторы группы железа изменяется состав и структура катализаторов, появляются фазы, действительно активные в ФТ-синтезе. В то время как число таких фаз в случае

кобальта и никеля относительно небольшое, для железа их много, поэтому каталитическая система усложняется.

Железо образует с углеродом или другими металлоидами (азот, бор и т.д.) соединения внедрения различного состава, не утрачивая при этом «металлического» характера, необходимого для ФТ-синтеза. Многие исследования подтвердили, что железные катализаторы в ходе ФТ-синтеза изменяются по фазовому составу, степени окисления и углеродным структурам внедрения. Железо восстановленного катализатора к началу синтеза переходит в карбид  $Fe_2C$  (карбид Хэгга). Одновременно, но медленнее, образуется оксид  $Fe_3O_4$ , доля которого (в расчете на исходное железо) постоянно повышается, в то время как содержание карбида  $Fe_2C$  в зависимости от времени работы и температуры меняется мало. Содержание свободного углерода возрастает с увеличением времени синтеза. В условиях эксплуатации фазовый состав катализатора находится в равновесии с составом реакционной смеси и только в малой степени зависит от способа его приготовления или предварительной обработки (восстановление, карбидирование).

На Co- и Ni - катализаторах CO гидрируется в метан по двум маршрутам, каждый из которых связан с определенными участками на поверхности. А.Л.Лапидус с сотрудниками выдвинули двухцентровую модель Co-катализатора синтеза ФТ.

Согласно этим представлениям, центрами первого типа являются кристаллиты металлического Co. На них CO адсорбируется диссоциативно и затем гидрируется в метан. На этих же центрах происходит реакция диспропорционирования CO, приводящая к зауглероживанию катализатора. Центры второго типа представляют собой границу между металлическим Co и оксидной фазой на поверхности катализатора. Они ответственны за рост углеводородной цепи. Оксид углерода адсорбируется на CoO в слабосвязанной ассоциативной форме, затем перемещается на носитель, где образует с водородом поверхностные комплексы типа  $CH_xO$ . Эти комплексы взаимодействуют друг с другом, образуя полимерные структуры на поверхности. Их гидрирование на CoO дает углеводороды.

Два типа адсорбции CO на поверхности обнаруживаются по спектру термопрограммированной десорбции (ТПД) CO, в котором центрам первого типа отвечает пик с  $T_{max}$  в области 250-350°C, центрам второго -  $T_{max} < 250^\circ C$ . По соотношению площадей пиков можно судить о доле каждого из типов центров и,

соответственно, предсказывать каталитическое действие контакта. Эксперименты показали хорошую корреляцию между выходом углеводородов и количеством центров слабосвязанной адсорбции СО на поверхности контакта.

Оксидная фаза Со-катализаторов обычно формируется в процессе их предварительной термообработки (прокаливания и / или восстановления) вследствие взаимодействия оксидного носителя ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.), оксида кобальта и промотора. Катализаторы, не содержащие оксидной фазы, не способны катализировать образование жидких углеводородов из СО и  $\text{H}_2$ , поскольку не имеют на своей поверхности центров полимеризации. Таким образом, оксидная фаза катализаторов синтеза ФТ играет определяющую роль в образовании жидких углеводородов, и для создания эффективных катализаторов этого процесса необходимо особое внимание уделять подбору носителя и проведению предварительной термообработки катализатора. Воздействуя на активную часть катализатора путем предварительной термообработки, приводящей к усилению взаимодействия активной фазы с носителем, или вводя в состав катализатора модифицирующие оксидные добавки, можно усилить полимеризационные свойства катализатора и, следовательно, увеличить селективность реакции в отношении образования жидких углеводородов.

Промоторы по принципу действия подразделяются на две группы - структурные и энергетические. В качестве структурных промоторов используются трудно восстанавливаемые оксиды тяжелых металлов, например  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ . Они способствуют образованию развитой поверхности катализатора и препятствуют рекристаллизации каталитически активной фазы. Подобную функцию выполняют и носители - кизельгур, доломит, диоксид кремния (в форме свежееосажденного геля гидроксида или силиката калия).

Энергетические промоторы, которые также называют химическими, электронными или активирующими добавками, согласно электронному механизму реакции, увеличивают ее скорость и влияют на селективность. В качестве энергетических промоторов могут действовать также химически активные структурные промоторы. Энергетические промоторы (особенно щелочи) значительно влияют и на текстуру катализатора (поверхность, распределение пор). В качестве энергетических промоторов для железных катализаторов (независимо от способа получения) чаще всего используют карбонаты щелочных металлов. Железным

катализаторам, получаемым разными способами, соответствует неодинаковая оптимальная концентрация щелочной добавки. Осажденные катализаторы не должны содержать более 1%  $K_2CO_3$  (в расчете на Fe); для определенных осажденных катализаторов оптимум составляет 0,2%  $K_2CO_3$  (отклонение в 0,1% заметно влияет на активность и селективность). Для плавленных катализаторов указана оптимальная концентрация  $\approx 0,5\%$   $K_2O$ .

К промоторам, обуславливающим и структурное, и энергетическое влияние, можно отнести медь. Медь облегчает восстановление железа, причем этот процесс в зависимости от количества меди может протекать при температуре, более низкой (вплоть до  $150^\circ C$ ), чем без добавки. Далее эта добавка при сушке гидроксида железа (II и III) способствует окислению его до  $Fe_2O_3$ . Медь благоприятствует образованию соединений железа с углеродом и вместе со щелочью ускоряет восстановление железа, образование карбида и углерода. На селективность ФТ-синтеза медь не влияет.

Окисление углеводородов. Кислород воздуха и обычные окислители (перманганат, бихромат калия и др.) окисляют парафины только при высоких температурах, при этом разрывается углеродная цепь и образуются кислоты и оксид углерода (IV).

Установлено:

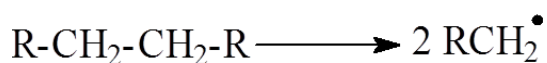
а) Окисление протекает как последовательный процесс с образованием спиртов, альдегидов или кетонов, кислот и  $CO_2$ ; при этом тепловой эффект постоянно нарастает, поэтому остановить окисление на нужной стадии трудно.

б) Окисление требует высоких температур, при которых начинается крекинг углеводородов. Поэтому продукты окисления содержат меньше атомов углерода, чем исходный алкан.

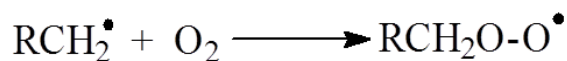
в) Углеводороды и воздух (или кислород) образуют взрывчатые смеси в широком диапазоне концентраций, поэтому необходимо работать с низкими концентрациями  $O_2$ .

Процесс окисления протекает как радикальный цепной с разветвлением цепи.

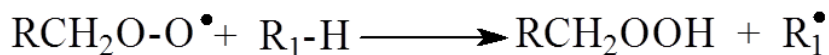
I. Инициирование.



II. Рост цепи.

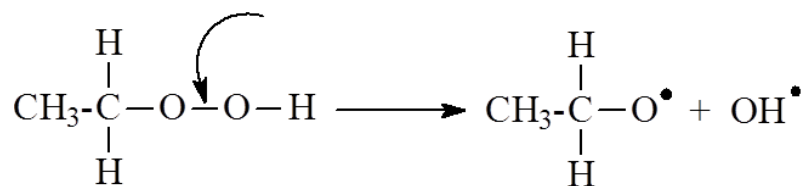


III. Разветвление цепи:



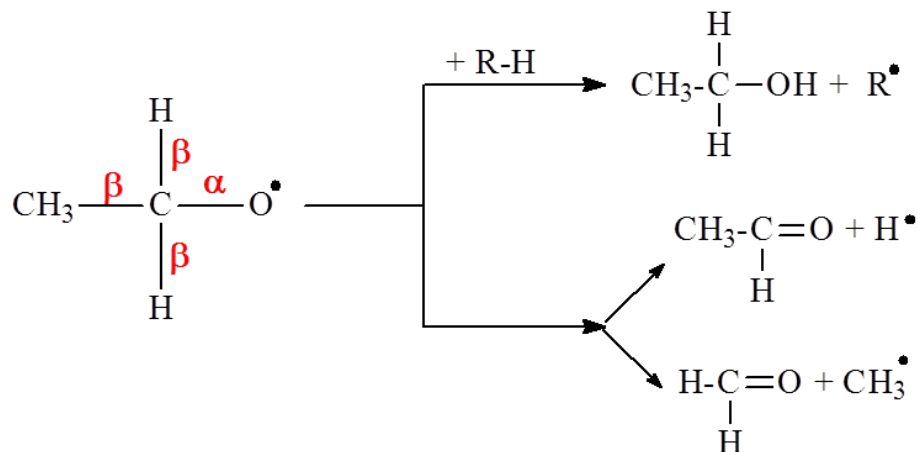
Стадия цепной реакции, в которой превращение активных промежуточных частиц или активных продуктов реакции приводит к увеличению числа свободных радикалов и атомов, называется разветвлением цепей.

Первая стадия распада гидроперекиси – распад по связи O-O.

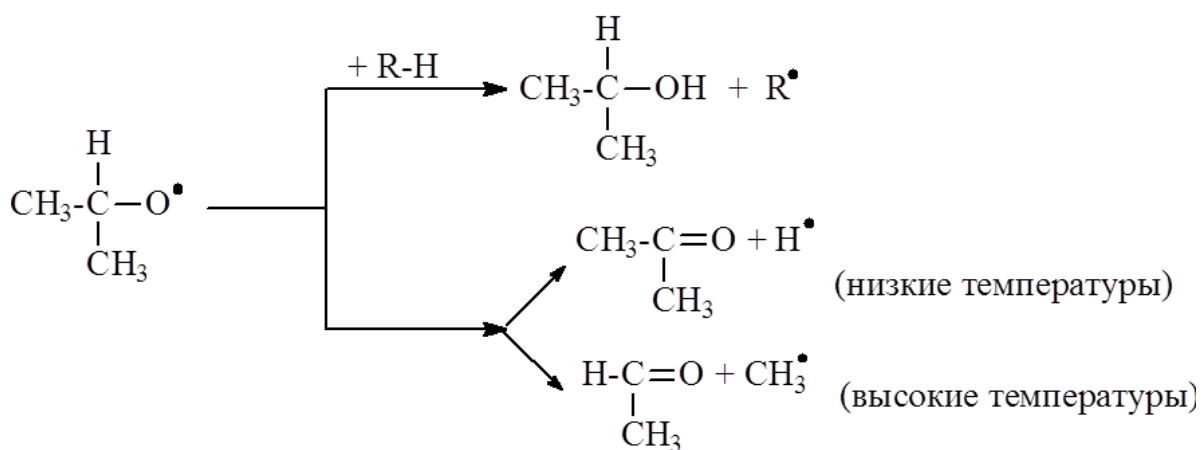


Образующиеся кислородцентрированные радикалы либо отрывают водород от алкана (образуются спирты), либо рападаются по  $\beta$ -связи (образуются альдегиды или кетоны). Такой распад зависит от структуры гидропероксида.

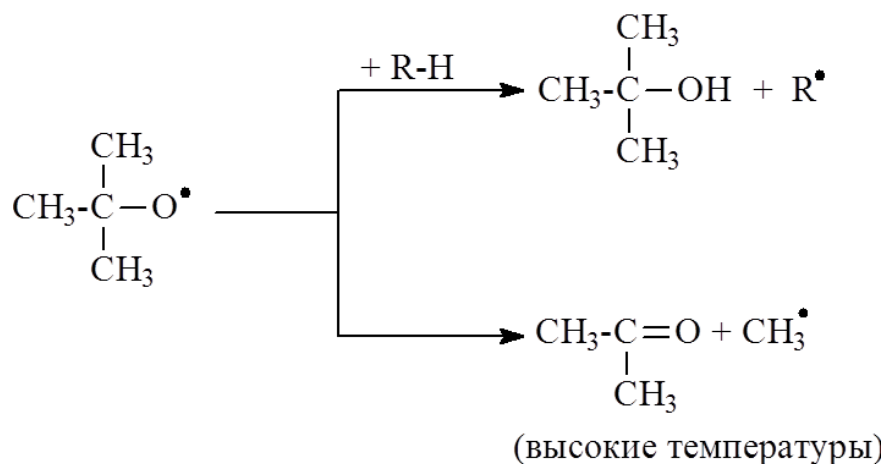
Радикал, образовавшийся при распаде первичного гидропероксида, претерпевает следующие превращения:



Среди продуктов превращения радикала вторичного гидропероксида присутствуют вторичный спирт, кетон и альдегид, причем, меняя температуру, можно повысить выход одного или другого карбонильного соединения:



Радикал третичного гидропероксида превращается в третичный спирт и кетон:



В результате таких реакций образуются разнообразные продукты окисления: спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Состав и скорость образования этих продуктов зависят от температуры, концентрации кислорода, фазового состояния алкана и пр.

Из-за высокой скорости окисления алканов кислородом и цепного характера реакции ее контроль по скорости и продукту затруднен, однако в зависимости от технической задачи окисление может быть ускорено или заторможено. Ускорение, полнота сгорания ракетного топлива, например, достигается добавлением сильных окислителей, а замедление процесса окислительного старения полиолефинов — добавлением ингибиторов (стабилизаторов). Контроль реакции окисления алканов по продукту затруднен тем, что окисленный продукт окисляется далее вплоть до образования CO<sub>2</sub>.

Влияние молекулярной массы (ММ) и разветвления цепи на реакции алканов и, в частности, на важнейшую — окисление — весьма существенно. Несмотря на схожесть механизмов реакции, скорость окисления алканов с увеличением



ММзаметно снижается. Если в газовой и жидкой фазе (малые ММ) скорость реакции определяется фактически кинетическими факторами (число столкновений, энергии частиц и связей), то в твердой фазе (парафины, полиолефины) — диффузионными и кинетическими. В то же время типы, механизмы реакций, катализ, типы катализаторов практически неизменны для алканов с разной ММ.

*Каталитическое окисление.* При невысоких температурах (105-140°C) с применением К—Мп-катализатора нормальные алканы окисляют в жидкой фазе в смесь синтетических жирных кислот (СЖК).

Одновременно получают низшие водорастворимые монокарбоновые, кето- и дикарбоновые кислоты, а также гидроксокислоты.

Разработана технология получения высших жирных спиртов (ВЖС) окислением парафина в присутствии соединений бора.

***Рекомендуемая литература:***

основная: [1-1]; дополнительная: [12-18].

## ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

**Основная:**

1. Карташевич, А.Н. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости [Электронный ре-сурс] : учебное пособие / А.Н. Карташевич, В.С. Товстыка, А.В. Гордеенко. — Электрон.дан. — Минск : Новое знание, 2014. — 421 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/49456>. — Загл. с экрана.

2. Александров, А.А. Моторные топлива. Современные аспекты безопасного хранения и ре-ли-зации в городах-мегаполисах [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.А. Александров, И.А. Ар-харов. — Электрон.дан. — Москва : , 2011. — 350 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/106329>. — Загл. с экрана.

3. Химмотологическое обеспечение надежности авиационных газотурбинных двигателей [Электронный ресурс] : Монография / Л.С. Яновский, А.А. Харин. — Электрон.дан. — М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 264 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=505345>. — Загл. с экрана.

4. Гаджиев, Г.М. Топливо-смазочные материалы. В 2 ч. Ч. 1. Бензины и дизельные топлива [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.М. Гаджиев, Ю.Н. Сидыганов, Д.В. Костромин. — Электрон.дан. — Йошкар-Ола : ПГТУ, 2017. — 268 с.

— Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/107028>. — Загл. с экрана.

5. Гаджиев, Г.М. Топливо-смазочные материалы. В 2 ч. Ч. 2. Смазочные материалы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.М. Гаджиев, Ю.Н. Сидыганов, Д.В. Костромин. — Электрон.дан. — Йошкар-Ола : ПГТУ, 2017. — 260 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/107029>. — Загл. с экрана.

6. Кожин, Д.В. Физико-химические основы математического моделирования процесса образования и выгорания сажи в дизельных ДВС [Электронный ресурс] : монография / Д.В. Кожин. — Электрон.дан. — Йошкар-Ола : ПГТУ, 2015. — 176 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/76540>. — Загл. с экрана.

7. Гольпяпин, В.Я. Перспективы применения газомоторного топлива в энергетических средствах сельскохозяйственного назначения: науч. аналит. обзор [Электронный ресурс] / В.Я. Гольпяпин. — Электрон.дан. — пос. Правдинский : , 2014. — 88 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/104384>. — Загл. с экрана.

8. Кузьмин, Н.В. Топливо, смазочные и эксплуатационные материалы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.В. Кузьмин, Н.И. Селиванов. — Электрон.дан. — Красноярск :КрасГАУ, 2012. — 238 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/90814>. — Загл. с экрана.

9. Быкова, М.Ю. Метод повышения эффективности получения газового топлива в технологии ЛУГЭК [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.Ю. Быкова. — Электрон.дан. — Москва :Гор-ная книга, 2013. — 8 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/49788>. — Загл. с экрана.

10. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>. — Загл. с экрана.

11. Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса. Сборник материалов [Электронный ресурс]. — Электрон.дан. — Казань : КНИТУ, 2012. — 173 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73379>. — Загл. с экрана.

#### **Дополнительная:**

12. Резник, Л.Г. Теоретические основы адаптации автомобилей. Корректирование норм расхода топлива [Электронный ресурс] : учебное пособие /

Л.Г. Резник, Н.И. Кузьмицкая. — Электрон.дан. — Тюмень :ТюмГНГУ, 2010. — 188 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/28323>. — Загл. с экрана.

13. Белоусов, Е.В. Топливные системы современных судовых дизелей [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Белоусов. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2017. — 256 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/93762>. — Загл. с экрана.

14. Соболенко, А.Н. Эксплуатация судовых дизелей: Курс лекций [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Н. Соболенко. — Электрон.дан. — Владивосток : МГУ им. адм. Г.И. Невельского, 2011. — 103 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/20161>. — Загл. с экрана.

15. Марков, В.А. Впрыскивание и распыливание топлива в дизелях [Электронный ресурс] / В.А. Марков, С.Н. Девянин, В.И. Мальчук. — Электрон.дан. — Москва : , 2007. — 360 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/106349>. — Загл. с экрана.

16. Калашников С.А., Николаев А.Г. Альтернативные топлива для судовых дизельных энергетических установок [Электронный ресурс] : Учебник. — Электрон.дан. — Новосибирск: Новосиб. гос. акад. вод.трансп., 2011. — 90 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=349056>. — Загл. с экрана.

17. Кухаренок, Г.М. Снижение выбросов вредных веществ дизельных двигателей [Электрон-ный ресурс] : монография / Г.М. Кухаренок, А.Н. Петрученко, В.И. Березун. — Электрон.дан. — Минск : Новое знание, 2014. — 220 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/64759>. — Загл. с экрана.

18. Экологические последствия добычи, транспортировки и переработки ископаемого топлива [Электронный ресурс] / С.М. Говорушко. — Электрон.дан. — М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. — 208 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=517112>. — Загл. с экрана.