

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

з навчальної дисципліни
«Паливно – мастильні матеріали»
вибіркових компонент
освітньо - професійної програми першого (бакалаврського) рівня

Технічне обслуговування та ремонт повітряних суден і авіадвигунів

за темою – Виробництво нафтових палив та їх хімічний склад

Кременчук 2021

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 23.09.2021 р. № 8

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Протокол від 22.09.2021 р. № 2

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 22.09.2021 р. № 8

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 30. 09. 2021 р. № 1

Розробник:

1. Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач – методист Реута А. В.

Рецензент:

1. Викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, кандидат хімічних, спеціаліст вищої категорії Козловська Т.Ф.

План лекції

1. Склад нафти. Парафіни, циклопарафіни й ароматичні вуглеводні.
2. Характеристика нафти в залежності від місцезнаходження.
3. Одержання палив. Пряма перегонка та крекінг. Очищення палив.

Рекомендована література:

Основна література:

1. Бойченко С. В., Черняк Л. М., Новікова В. Ф. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів : Київ : НАУ, 2012. 308 с.
2. Бойченко С. В., Іванов С. В., Бурлака В. Г. Моторні палива і масла для сучасної техніки: монографія. Київ: НАУ, 2005. 216 с.
3. Бойченко С. В., Спіркін В. Г. Вступ до хімотології палив та олив : навчальний посібник. Одеса: Астропринт, 2009. Ч.1. 236 с.
4. Бойченко С. В., Любінін Й. А., Спіркін В. Г. Вступ до хімотології палив та олив : навчальний посібник. Одеса: Астропринт, 2009. Ч.2. 276 с.
5. Полянський С.К., Коваленко В.М. Експлуатаційні матеріали для автомобілів і будівельно-дорожніх машин : підручник . Київ : Либідь, 2005. 504с.

Допоміжна література:

6. Карпинець А. П. Лекції з курсу «Використання експлуатаційних матеріалів та економія паливно-енергетичних ресурсів» : навч. посібник. Горлівка, 2014. 107 с.
7. Чабанний В. Я., Магопець С. О., Мажейка О. Й. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення: навч. посібн. Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. ч.1. 353 с.
8. Чабанний В. Я., Магопець С. О., Осипов І. М. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення : навч. посібн. Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. ч.2. 500 с.
9. Сизова З.О. Конспект лекцій з дисципліни «Хімотологія» : навч. посібн. Харків, 2013. 83 с.
10. Інструкція про порядок приймання, транспортування, зберігання, відпуску та обліку нафти і нафтопродуктів на підприємствах і в організаціях України. 2008 р.

Текст лекції

1. Склад нафти. Парафіни, циклопарафіни й ароматичні вуглеводні.

Горючі копалини нафтового ряду, до яких належать нафти і їх похідні, а також горючі гази називаються каустобіолітами. Слово «каустобіоліт» походить від декількох грецьких слів: «каустос» - горючий, «літос» – камінь, «біос» – життя, тобто горючий камінь біогенного генезису. Автор терміну «каустобіоліти» – німецький вчений Г. Потоньє (1908 р.).

Виникли каустобіоліти в результаті перетворень органічних речовин, першоджерелом яких були залишки живих організмів. Загальна спрямованість цих перетворень наступна:

- 1) перетворення органічної речовини на земній поверхні або на дні водойм;
- 2) накопичення відмерлих організмів;
- 3) занурення в надра земної кори;
- 4) збагачення органічної речовини вуглецем.

Всі горючі корисні копалини поділяються:

- 1) на каустобіоліти нафтового, або бітумного ряду. До них відносяться нафти, горючі вуглеводневі гази, асфальти, озокерит та інші;
- 2) каустобіоліти вугільного, або гумусового ряду. До них відносяться сингенетичні породи і мінерали (торфи, вугілля, антрацити та інші);
- 3) ліптобіоліти. До ліптобіолітів відносяться деякі органічні сполуки рослинного походження (природні смоли, воски, бурштин та інші.).

Основна хімічна відмінність членів нафтового і вугільного ряду полягає в співвідношенні вуглецю і водню C / H , яке в нафтах варіює незначно – від 5,5 до 11,5, а в горючих копалинах вугільного ряду варіації значно вище - від 9,4 до 45.

За зовнішнім виглядом нафта - масляниста, найчастіше темна, рідина, флуоресціююча на світлі зі специфічним запахом. Кожна нафта має свій неповторний букет запахів. Нафта навіть віддалено не нагадує по запаху бензин або гас, з яким у нас асоціюється уявлення про неї. Аромат нафті надають супутні їй сірководень, залишки рослинних і тваринних організмів і т.п.

Нафта легше води, густина її може коливатися від 0,7 до 0,9 г/см³. Багатокомпонентний і складний склад нафти відбивається в надзвичайно великих діапазонах коливання її середньої відносної молекулярної маси.

Колір її залежить від вмісту і будови смолистих речовин. Зустрічаються іноді червоні, бурі і навіть майже безбарвні нафти. Кожна нафта має тільки їй властивий колір: темно-зелена нафта Кавказу, жовтувата нафта Сибіру, рожева

нафта Білорусії, абсолютно чорна нафта Мангішлаку.

Взаємна розчинність нафти і води незначна, однак при інтенсивному перемішуванні утворюються іноді дуже стійкі нафтові емульсії.

Нафта – складна суміш рідких вуглеводнів та гетероорганічних сполук (сірчистих, кисневих і азотистих з'єднань), в якій також розчинені тверді вуглеводні, смолисті речовини та газоподібні насичені вуглеводні. Свою назву нафта отримала від мідійського слова нафата (та що просочується, що випливає).

Нафта давно відома людству. Її використовували у Вавилоні й Візантії як запальну суміш. У древньому Єгипті, Римі й міжріччі Тигру і Євфрату її застосовували як в'язкий і гідроізоляційний матеріал при будівництві доріг, акведуків і інших споруджень. З кінця XVIII століття продукт переробки нафти - гас стали використовувати для освітлення осель і вулиць, а з XIX століття, з винаходом двигунів внутрішнього згоряння, нафтопродукти стали основним видом палива для різних транспортних засобів.

На відміну від інших видів горючих копалин, нафта відносно легко добувається, транспортується (по трубопроводах) і досить просто переробляється в широку гаму продуктів різного призначення. Тому не дивно, що в більшості країн миру на нафту доводиться більше половини паливно-енергетичного комплексу.

У теперішній час нафта - основне джерело енергії в більшості країн світу. На паливах, отриманих з нафти, працюють двигуни сухопутного, водного й повітряного транспорту, піднімаються космічні ракети, виробляється електроенергія на теплових електростанціях.

Однак більш доцільний шлях використання нафти - її хімічна утилізація, як сировина для виробництва пластичних мас, каучуків, штучних волокон, поверхнево-активних речовин, добрив, ядохімікатів і білків (рис. 1).

Економіка держав залежить від нафти більше, ніж від будь-якого іншого продукту. Тому нафта з початку її промислового видобутку й дотепер є предметом гострої конкурентної боротьби, причиною багатьох міжнародних конфліктів і війн. Більша частина нафти, що добувається у світі, (80 - 90 %) переробляється в різні види палива й мастильних матеріалів. Лише близько 10% йде на потреби хімічної промисловості. Розробка нових марок паливних, мастильних матеріалів та спеціальних рідин, які використовуються в сучасній і перспективній авіації, невід'ємно пов'язані з вивченням природи як готових продуктів, так і сировини, з якої їх виготовляють.

Сьогодні існує безліч думок щодо майбутнього розвитку нафтовидобувної галузі, проте всі вони сходяться в одному – нафта є

невідновлюваним енергоресурсом і в недалекому майбутньому людство постане перед проблемою неможливості забезпечити свої енергетичні потреби за рахунок нафти. Так, Міжнародне енергетичне агентство (IEA) прогнозує, що світових запасів нафти вистачить приблизно на 40–45 років, природного газу – на 50–70 років, вугілля на 200–400 років. На думку деяких учених, людство буде забезпечене нафтою ще протягом найближчих 120 років, за більш оптимістичними прогнозами світових запасів нафти та природного газу вистачить ще приблизно на 250 років.

Вичерпання нафтових запасів веде до необхідності більш економічного використання нафти шляхом збільшення коефіцієнта нафтовіддачі, оптимізації процесів транспортування й збільшення глибини переробки нафти, раціонального застосування нафтопродуктів з обліком їхніх екологічних властивостей, що неможливо без всебічних фізико-хімічних досліджень сполук, структури й властивостей нафти.

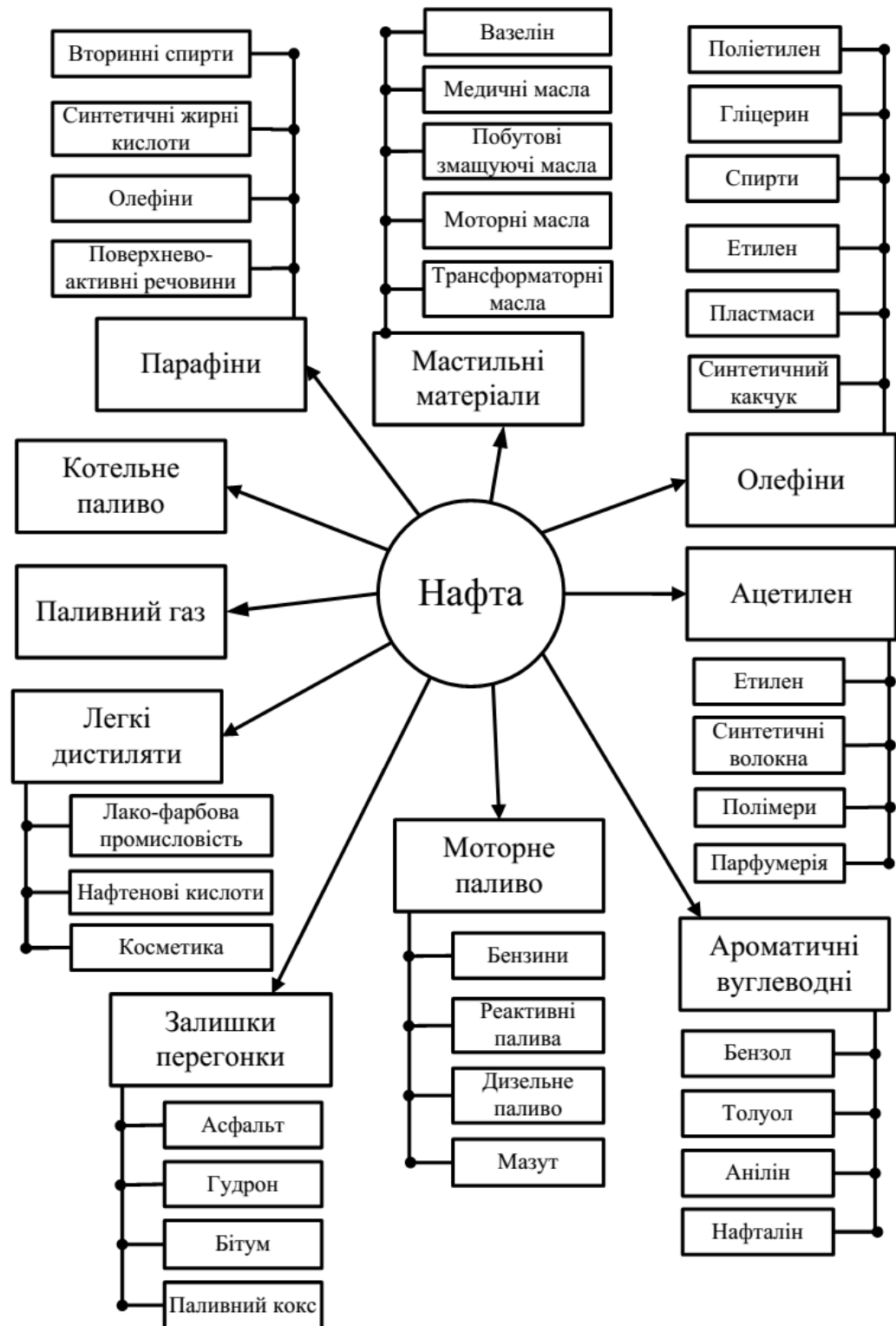


Рисунок 1. Асортимент продуктів переробки нафти

2. Склад нафти. Парафіни, циклопарафіни й ароматичні вуглеводні.

Звідки ж з'явилася нафта в земних надрах? Як вона утворилася? Це питання є одним з найбільш складних в світовій науці.

Історія нафти – не тільки хроніка подій відкриття і використання цієї корисної копалини, а й перелік спроб людини зрозуміти природу її походження.

Зараз важко назвати дати, коли люди вперше зіткнулися з нафтою. Швидше, це були найперші кроки цивілізацій Землі, коли методом проб і помилок людина шукала для себе корисні речовини. Ймовірно, перше, що викликало інтерес до нафти, - це її в'язучі властивості. Її використовували як клей і як добавки до будівельних матеріалів. У гробницях Близького Сходу, в руїнах стародавніх цивілізацій Америки знаходять прикраси і різні конструкції, скріплені «нафтовим цементом».

Плутарх в хроніці завоювань Олександра Македонського описав, як воїни цього полководця вперше побачили в Прикаспії нафту. Це була, за словами літописця, густа і жирна рідина. Коли вичерпали поверхневий шар, з джерела забив чистий і світлий струмінь, який ні за запахом, ні за смаком не відрізнявся від оливкової оливи. У цьому «диві» Олександр Македонський побачив одне з найбільших ознаменувань, коли-небудь отриманих ним від божества.

Археологічні розкопки показали, що на березі Євфрату нафта видобувалась ще 6–4 тис. років до н.е. Вона використовувалась для різноманітних цілей, у тому числі як ліки. Стародавні єгиптяни застосовували асфальт (окислену нафту) при бальзамуванні. Добували вони його, як повідомляє давньогрецький історик і географ Страбон (63 р. до н.е. – 23–34 рр. н.е.), переважно біля берегів Мертвого моря. Нафтові бітуми використовувалися для виготовлення будівельних розчинів і як мастило. Нафта була складовою частиною запалювальної суміші, що увійшла в історію під назвою «грецький вогонь». У народів, які населяли південне узбережжя Каспійського моря, нафта здавна застосовувалась для освітлення помешкань. Про це свідчить, зокрема, давньоримський історик Плутарх, який описав походи Олександра Македонського.

Ймовірно, з того дня, коли людина вперше зіштовхнулася з нафтою, вона стала її використовувати для освітлення житла, для приготування мазей; її зацікавило питання, що ж таке нафта і звідки вона з'явилася. Пройшли сотні років, але на це питання так і не знайдена відповідь.

Наука пройшла складний і довгий шлях - від алхімії стародавнього світу до комп'ютерів і атомних реакторів сьогодення, але на походження нафти до сих пір немає єдиного погляду.

Гіпотези походження нафти.

Сьогодні теоретичні погляди на цю проблему поляризуються в двох принципово різних точках зору - неорганічній та органічній теорії походження нафти (рис. 2).

Походження нафти й формування її покладів є протягом багатьох років однією з найбільш складних проблем сучасного природознавства. Крім чисто пізнавального аспекту ця проблема має велике практичне значення, тому що дозволяє свідомо підходити до завдання пошуку й розвідки нафтових родовищ і оцінці промислових і прогнозних її запасів.

В основі більшості цих гіпотез лежать матеріали, отримані в результаті узагальнення лабораторних дослідів. Процеси, що призводять до отримання нафтоподібних продуктів в лабораторії, ототожнювалися з процесами природи, тобто вважалося, що і в природі нафта утворюється в результаті таких же реакцій, що і в лабораторних умовах. Суть дослідів полягала в отриманні нафтоподібних продуктів за допомогою органічних або неорганічних з'єднань речовин.

До теперішнього часу ця проблема в основному з області здогадів і гіпотез переведена в науково аргументовану й в основних ланках розроблену *теорію органічного походження нафти*.

Найпоширеніша думка, що нафта органічного походження, як і вугілля. Вугілля утворювалося в прісноводних водоймах, а нафта в теплих водах на дні доісторичних морів. Утворення цих осадових порід відбувалося 600 - 30 млн років тому. Однак і зараз серед геологів і хіміків є прихильники різних варіантів гіпотези неорганічного походження нафти.

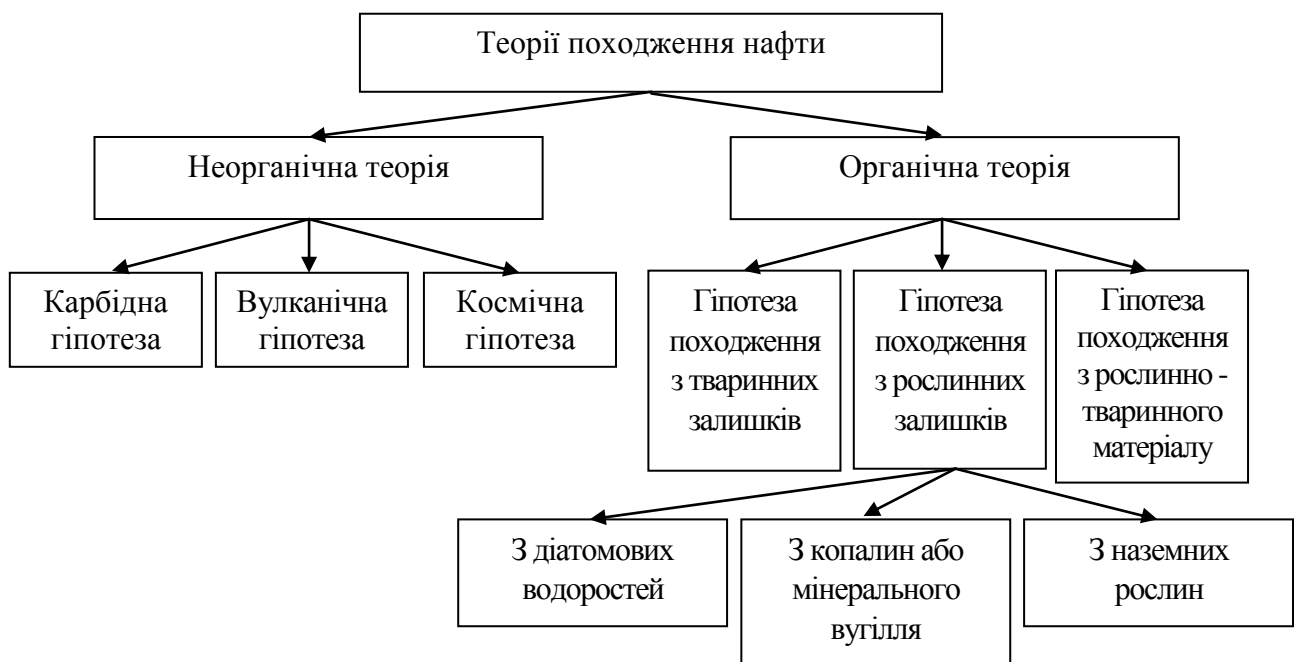
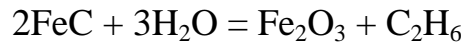


Рисунок 2. Теорії та гіпотези походження нафти

Існують такі гіпотези походження нафти:

1. Гіпотеза неорганічного, мінерального (абіогенного) походження нафти - *карбідна*. Уперше її висловив Д. І. Менделєєв (1877 р.), він думав, що нафта утворилася з карбідів металів і парів води в умовах глибинних процесів, що відбуваються в земній корі при впливі високих тисків і температур. Внутрішність землі складається з розплавлених металів (в основному заліза), що містять деяку кількість вуглецю (карбіди). Розплавлене металеве ядро земної кулі покрито порівняно тонкою корою (літосферою). У літосфері також повинні залягати карбіди металів, причому як в твердому, так і в рідкому стані. По тріщинах, що утворилися в земній корі під час горотворних процесів, в глиб землі, до металевих мас проникала вода, яка діяла на метали, в результаті чого виходили оксиди металів і вуглеводні за реакцією:



У результаті утворювалися метан, етилен, ацетилен, які під дією природної радіації полімеризувалися у вищі вуглеводні нафти.

На думку Менделєєва, подібні процеси можуть відбуватися і в сучасний час, тому можливе поповнення і відновлення покладів нафти. Але на підставі сучасних знань цю гіпотезу легко спростувати. Доведено, що ядро складається з важких металів, які знаходяться не в розплавленому, а в твердому стані, точно невідомо чи присутні там карбіди. Тим більше неможливе проникнення поверхневих вод до ядра, так як тріщини в літосфері не виходять за межі земної кори.

Нажаль ця гіпотеза не дала пояснення різноманітного складу нафти ні в одному сховищі та чому нафту знаходять в породах с залишками живих організмів.

2. Ще одна гіпотеза неорганічного походження нафти – *вулканічна* гіпотеза. Вона визнає можливість виникнення вуглеводнів в магматичних осередках, що залягають в основі діючих і вимерлих вулканів. У газових еманаціях, що виділяються з магми, поряд з іншими газами містяться і вуглеводні, які потрапляючи в верхні частини земної кори, конденсуються і скупчуються в тріщинах, пустотах і пористих пластах. Ця гіпотеза підтверджується зв'язком багатьох нафтових родовищ з ефузивними породами і присутністю нафти в цих породах. Так само в деяких нафтових родовищах присутні води глибинного походження.

Однак ця гіпотеза також спростована. Дійсно, вивержені породи грали важливу роль в утворенні нафтових родовищ, вони брали участь в підготовці місця для скупчення нафти, в виникненні шляхів для її руху, але вони не є породами, що утворили нафту. Також ця теорія не вказує в результаті яких саме

хімічних реакціях виникають вуглеводні в магматичних осередках. Якби вулканічні осередки були джерелами утворення великих скупчень нафти, то максимальні скупчення нафти збігалися б з областями максимального розвитку вулканічної діяльності. Проявом максимальної вулканічної активності є центральні частини гірських хребтів. Але як раз тут і не знаходять не тільки значних скупчень нафти, а й ясно виражених її зовнішніх проявів.

3. Остання гіпотеза неорганічного походження нафти - це так звана *космічна* гіпотеза Соколова (1892 р.), що переносить утворення вуглеводнів нафти з вуглецю й водню в епохи формування Землі й інших планет Сонячної системи.

З огляду на факти знаходження бітумів в складі метеоритів і наявності вуглеводневих газів і атомів вуглеводнів в хвостах комет, наявності метану в атмосфері деяких планет, що було виявлено по спектрах поглинання цих планет, а водень досить широко поширений в космосі, він прийшов до висновку, що в газовій оболонці Землі перебували вуглеводні. У міру охолодження вони поглиналися і розчинялися в рідку розплавлену магму. Згодом, коли Земля остаточно затверділа і утворилася земна кора, магма, застигаючи, знову починала виділяти вуглеводні, які по тріщинах в земній корі піднімалися в верхні її частини, збиралися і утворювали нафтові поклади.

Дійсно, магма містить в собі в невеликих кількостях розчинені вуглеводні. Такі вуглеводні при певних умовах виділяються і утворюють незначні скупчення нафти, які зустрічаються в ряді місць в масивно-кристалічних породах. Це означає, що невеликі скупчення нафти, що не мають ніякого практичного значення, могли мати неорганічне походження, виникаючи в результаті виділень її з магми. Але ця гіпотеза може бути застосована тільки в окремих випадках, вона має місце для незначних скупчень нафти, тобто не є універсальною, тому цю теорію можна також вважати спростованою.

Недоліком гіпотез неорганічного походження нафти є те, що гіпотези не пояснюють географічного й геологічного розподілу нафтових родовищ.

4. Поряд зі спробами отримання синтетичної нафти з неорганічних речовин, здійснювалося спроби отримання нафти з органічних речовин. Вихідним матеріалом для органічного синтезу служили жири рослинного і тваринного походження. Основним розходженням всіх органічних теорій є питання, з якого саме органічного матеріалу було зроблено нафту.

Перша гіпотеза органічного походження – гіпотеза походження нафти з тваринних залишків. Її засновниками стали К. Енглер і Г. Гьофер. Вони вважали, що нафта виникла з жирів загиблих тварин, таких як: риби, рептилії і нижчі організми (форамініфери, радіолярії і інші). Рослинні організми брали

участь в утворенні нафти головним чином своїми жирами, смолами і воском. Перетворення жирів в нафту відбувалося в змінюваних умовах тиску і температури. Цей процес в одних випадках відбувався швидко, в інших повільно. Але ця теорія не задовольняє головні умови залягання нафти в земній корі, а саме її регіональність.

Наступна органічна гіпотеза – гіпотеза походження нафти з залишків рослин. Роль рослин в утворенні кам'яного вугілля в даний час є загальновизнаною. Встановлено, що вугілля і нафта є членами одного і того самого генетичного ряду. Однак існує кілька видів гіпотез походження нафти з залишків рослин, які відрізняються один від одного головним чином вихідним матеріалом, з якого утворилася нафта. Вона могла утворитися:

– з *копалин або мінерального вугілля*. Суть цієї гіпотези в тому, що під впливом високої температури в надрах мінеральне вугілля може давати продукти перегонки, що за своїм характером нагадують нафту. Однак після перегонки вугілля повинен бути вугільний залишок, що нагадує собою кокс, але такий вугільний залишок не знайдено в жодному нафтовому родовищі.

– з *наземних рослин*. Ця гіпотеза є найбільш повною і ґрунтовною, вона була висунута К. Крегом. Він вважав, що нафта утворилася із залишків наземної рослинності, що збираються в глинах або пісках, шляхом природних процесів. Дельти великих річок, застійні водойми, болота - ось ті місця, де відбувалося накопичення і наступні залежні рослинного матеріалу, який в залежності від тих чи інших умов, перетворювався в нафту. Непроникність цих шарів, що не дозволяла утвореному газу виходити з покладів, і тиск від цих шарів створили ті умови, при яких рослинний матеріал перетворився в нафту. Але хімізм цього процесу до кінця не з'ясований.

– з *діатомових водоростей*. Ця гіпотеза має сильне фактичне обґрунтування геологічного характеру. Діатомеї – мікроскопічні рослини, широко поширені і геологічно і географічно. Вони містять крем'янисту речовину у вигляді коробочок, або капсул з кришечкою, що містять протоплазму, яка дуже багата жирами і воском. Ці речовини під впливом підвищеної температури і високого тиску зазнають такі ж зміни і перетворення, як і жири тваринного походження.

Найбільш сучасною і розповсюдженою є гіпотеза *органічного* (біогенного) походження, відповідно до якої нафта утворилася з останків рослин і тварин, що нагромадилися в осадових породах морів і океанів (сапропель). Ідея органічного походження нафти вперше була викладена Ломоносовим (1763 р.).

За класичною біогенною гіпотезою початковою стадією процесу утворення нафти було розкладання в морській воді останків нижчих тварин і

рослин (планктон й бентос) під впливом кисню й бактерій з утворенням газів і інших продуктів на глибині 100–200 м. Гази, що утворилися в результаті розкладання останків (H_2O , H_2S , CO_2 , N_2 , CH_4 , NH_3), розсіювалися в атмосфері, розчинялися у воді й поглиналися природними адсорбентами. Білки, жири, вуглеводи, ліпіди розщеплювалися з утворенням більш простих кислот і спиртів.

Частина вихідного органічного матеріалу, найбільш стійка до окисних процесів і бактеріального впливу, залишалася в осадових породах і поступово опускалася в їхню товщу й у результаті тектонічних процесів виявлялася в глибоких надрах землі в декількох кілометрах від поверхні (1,5–3,5 км), де температура становить 60–170 °С. Потрапивши у відбудовне середовище під тиском до 30 МПа й при температурі 150–200 °С, у присутності природних каталізаторів ці продукти протягом багатьох мільйонів років перетворювалися в нафту – складну суміш різних вуглеводнів і інших органічних сполук.

Самим складним у цій гіпотезі було пояснення міграції нафти. Середній вміст органічної речовини в глинистих породах становить 1,5–2 %, який перебуває в сорбірованому стані. Щоб вимити органічну речовину з породи необхідна наявність газу-носія (попутного) або води.

З первинних родовищ нафта поступово по тріщинах, піщаним і пористим породам переміщалася (мігрувала) і накопичувалася на різних глибинах у порожнечах земної кори, утворюючи вторинні родовища, тобто зони заповнення, звідки вона й добувається в теперішній час. У подальшому в результаті руху по пористих шарах і при вертикальній міграції, що виникає під впливом гравітаційного й тектонічного факторів, нафта й газ накопичується в так званих пастках, тобто в таких ділянках пористих гірських порід, звідки подальша міграція неможлива або дуже ускладнена.

Скупчення нафти в цих пастках називаються нафтовими покладами. Якщо кількість нафти (або газу) у покладі досить велика або в даній структурі шарів гірських порід є кілька покладів, то говорять про нафтове, нафтогазове або газове родовище.

Отже, умови залягання нафти в гірських породах такі, що нафта й газ заповнюють пори породи. Ясно, що чим більше коефіцієнт пористості породи, тим більше порода насичена нафтою. Тому що глини, особливо зволожені, практично не мають пор, то глинисті покриття пористих порід добре охороняють поклад від подальшої міграції. Разом з нафтою й газом у покладах майже завжди присутня і вода, тому що вона також заповнює пори порід. Як правило, більша частина нафтових пасток — покладів перебуває на значній глибині (900—2300 м). Виходи нафти на поверхню землі досить рідкі. На таких,

близьких до поверхні землі родовищах, за давніх часів виник криничний видобуток нафти.

Основні докази біогенної гіпотези:

1. Територіальний збіг нафтових родовищ і зон осадових порід. Наприклад, достаток нафтових родовищ у зоні шельфу морів і океанів, прибережних зонах, зонах, де у віддалені геологічні періоди було морське дно.

2. У складі нафти виявлені елементи біогенного походження, що входять до складу білків, жирів (азот, сірка, кисень), а також оптично активні речовини біогенного походження.

3. Вуглеводні нафти мають переважно нормальну будову молекул, як і вуглеводні біогенного походження. У випадку утворення вуглеводнів у результаті каталітичної полімеризації, згідно з першої й другої гіпотез, вони мали б переважно розгалужену будову.

Однак в останні роки виявлені більші скупчення нафти, не пов'язані з осадовими породами. Це дозволило припустити як варіант біогенної гіпотези, що можливі процеси утворення нафти з органічного матеріалу, що потрапив у глибокі надра землі не шляхом поступового осадження, а в результаті геологічних процесів, характерних для ранніх періодів формування земної поверхні.

За минуле сторіччя нагромадилася величезна кількість хімічних, геохімічних і геологічних даних, що проливають світло на проблему походження нафти. У цей час переважна частина вчених - хіміків, геохіміків і геологів – вважає найбільш обґрунтованим подання про органічний генезис нафти, хоча є вчені, які дотепер віддають перевагу мінеральній гіпотезі її утворення.

Склад нафти.

Нафта за зовнішніми ознаками являє собою масляну рідину темного кольору з характерним запахом, за хімічним складом – складну природну суміш різних сполук з густиною від 810 до 986 кг/м³.

Елементний хімічний склад нафти є: вуглець – 83...87%, водень – 12...14%, кисень – 0.1...0.3%, сірка – 0.01...5%, азот – 0.2...1.7%.

Вуглець – С - основна горюча частина палива, водень – Н - друга (виділяється в 4 рази більше теплоти порівняно з теплотою згоряння вуглецю).

Кисень – О - внутрішній баласт (не горить і не виділяє теплоти).

Азот – N - не горить і є внутрішнім баластом.

Сірка – S – є небажаним компонентом, бо згоряє з утворенням SO₂ і SO₃, які викликають сильну газову або рідинну корозію металевих поверхонь.

Нафта кипить в широкому діапазоні температур.

За груповим хімічним складом нафта являє собою складну суміш вуглеводнів, сірчаних, кисневих та азотних сполук. У складі нафти є три групи вуглеводнів :

Парафінові вуглеводні (загальна формула C_nH_{2n+2}) із вмістом атомів вуглецю від 1 до 4 за нормальних умов є газоподібні, від 5 до 16 – рідкі, більше – тверді речовини. Парафінові вуглеводні мають саму високу масову теплоту згоряння, бо містять велику кількість водневих атомів, вони стабільні при зберіганні. Н. парафінові небажані компоненти бензинів тому, що у них мала стійкість до окислення при високих температурах (низьке октанове число) і бажані у дизельних паливах, як такі, що покращують самозаймання робочої суміші. В оливних фракціях парафінові вуглеводні покращують в'язкісно-температурні властивості (індекс в'язкості), але погіршують низькотемпературні показники.

Нафтеніві вуглеводні (загальна формула C_nH_{2n}) є похідними циклопентану та циклогексану. Порівняно з н. парафіновими майже всі вони мають меншу теплоту згоряння, вище октанове число, але нижче цетанове і, що важливо, більш низькі температури плавлення. В оливних фракціях нафтеніві вуглеводні підвищують в'язкість, а з довгими боковими ланцюгами - індекс в'язкості.

Ароматичні вуглеводні (загальна формула C_nH_{2n-x} , де x не менше 6), в основному, є похідними бензолу: толуол, ксилоли, нафталін, антрацен тощо. Ароматичні вуглеводні містять ще менше водню, ніж нафтеніві, тому їх масова теплота згоряння ще нижча. Ароматичні вуглеводні мають високу хімічну стабільність, вони термостабільні, тому є бажаними компонентами бензинів з точки зору антидетонаційних властивостей і небажаними компонентами дизельних палив. В товарних бензинах їх повинно бути не більше 40...45% у зв'язку з їх підвищеною здатністю до утворення нагарів талаків. Ароматичні вуглеводні в оливах, особливо поліциклічні, збільшують в'язкість, але погіршають в'язкісно-температурні властивості, тобто зменшують - індекс в'язкості і мають високу розчинну здатність щодо гумових та полімерних виробів.

Ненасичені вуглеводні утворюються під час переробки нафти і нафтопродуктів. У паливах можуть знаходитися сполуки загальної формули C_nH_{2n} , які мають один подвійний зв'язок, завдяки якому вони мають низьку хімічну стабільність, а тому легко окислюються, полімеризуються, утворюючи смоли. Детонаційна стійкість цих вуглеводнів вища за цей показник у н. парафінових вуглеводнів. Вміст ненасичених вуглеводнів допускається в бензинах, які не підлягають зберіганню.

У процесі переробки нафти майже завжди утворюються ненасичені (неграничні) вуглеводні (алкени, олефіни), наприклад бутен, бутадієн. Ці сполуки дуже нестійкі, їм притаманні реакції приєднання. Вони легко окиснюються, утворюючи смоли, органічні кислоти тощо.

Ненасичені вуглеводні схильні також до реакції приєднання та конденсації, внаслідок яких у нафтопродуктах, особливо в паливі, накопичуються смолисто-асфальтенові сполуки, що різко погіршують їхні властивості.

Отже, ненасичені вуглеводні небажані в усіх нафтопродуктах, їх зазвичай видаляють під час очищення в процесі добування.

Властивості палив і олив залежать від хімічного та фракційного складу, тобто від того, які вуглеводні і в якій кількості містяться та їх температура кипіння. У бензинах є вуглеводні з числом атомів вуглецю від 5 до 12 (приблизно), у дизельних паливах – від 13 до 20, в оливах – від 20 до 70.

Кисневі сполуки, які містяться в паливах і оливах, являють собою органічні кислоти і асфальто–смолисті речовини. Органічні кислоти спричиняють корозію, передусім, кольорових металів. Основна доля кисню, що міститься в нафті і нафтопродуктах, знаходяться у вигляді асфальто–смолистих речовин. Вони спричиняють підвищене утворення різних відкладень, тому вміст їх небажаний.

Сірчані сполуки у складі палив і олив можуть бути у вигляді сірки, сірководню, меркаптанів (активні сірчані сполуки), сульфідів, дисульфідів та інших – неактивних сірчаних сполук. Активні сірчані сполуки спричиняють сильну корозію металів. Неактивні сполуки палив самі корозії не спричиняють, її викликають продукти їх згоряння. Крім корозії, сірчані сполуки збільшують нагароутворення. Іноді вони бувають корисними, наприклад, в гіпоїдних оливах (підвищують міцність мастильної плівки).

Смолисто-асфальтенові речовини (смоли, асфальтени та ін.) належать до складних циклічних сполук, у молекулу яких поряд з вуглецем та воднем входять ще кисень та сірка. За здатністю розчиняться у нафтопродуктах ці речовини поділяються на нейтральні смоли, кислі смоли й асфальтени.

Азот знаходиться в паливах і оливах у вигляді асфальто–смолистих речовин.

Азотисті сполуки, яких дуже мало в нафті, майже не впливають на властивості ПММ.

3. Одержання палив. Пряма перегонка та крекінг. Очищення палив. Основні способи одержання палив та олив з нафти

Нафта – основна сировина для одержання палив та олив для авіаційної, автотракторної, дорожньо-будівельної, сільськогосподарської та іншої техніки, для чого переробляється до 90% від її видобутку.

Використовують фізичні і хімічні методи переробки. Фізичні методи найпростіші, вони базуються на розділенні нафти на фракції за температурами кипіння. Хімічні (деструктивні) методи переробки базуються на зміні хімічного складу сировини, що підлягає переробці. Технологічні процеси на НПЗ взаємопов'язані.

Атмосферна (пряма) переробка нафти – це розділення її на складові частини (фракції), що киплять у визначених інтервалах температур. При перегонці нафти одержують близько 50% паливних фракцій і близько 50% мазуту. Прямою перегонкою нафти отримують фракції з температурними межами википання, °C: бензинову – 30...200, лігроїнову -120...240, реактивне паливо - 60...315, гасову – 140...300, газойлеву – 230...360, соляріву – 300...400. Ці межі википання можуть змінюватись в залежності від того, яке паливо потрібно для регіону.

Готові (товарні) нафтопродукти (автомобільні, авіаційні бензини, бензини-розчинники, гаси – авіаційні, тракторні, освітлювані, дизельні палива тощо) виробляють після їх очищення, введення до їх складу добавок та присадок, доведення до стандартних показників якості.

Бензин прямої перегонки має низькі октанові числа (55-56 за моторним методом) і високу хімічну стабільність.

Дизельне пальне прямої перегонки має високі цетанове числа, але вимагає поліпшення низькотемпературних властивостей.

Мазут, що залишається після відгонки паливних фракцій, має густину приблизно 950 кг/м³. Він може бути сировиною для одержання оливних фракцій на вакуумній установці, паливом для малооборотних дизелів, сировиною для одержання додаткових кількостей палив деструктивними методами тощо.

Мазут містить сполуки, температура кипіння яких становить близько 400°C і вище, тобто температура їх кипіння вище температури розкладу. Для запобігання розкладу мазуту перегонку ведуть під вакуумом. При цьому знижується температура кипіння. Так, якщо вуглеводень кипить при атмосферному тиску при 500°C, то при зниженні тиску до 1333,2 Па (10мм рт. ст.) він кипить при 230°C. Вакуумною перегонкою мазуту можна одержувати соляріві, спеціальні і змащувальні оливні фракції. Після відбору

оливних фракцій (дистилятних: індустриальних, машинних, циліндрових, турбінних тощо) залишається важкий продукт – гудрон (густина 970...990 кг/м³). Він може бути сировиною для одержання бітуму, коксу, бензину, моторних олив (так званих авіаційних). Оливні фракції, залежно від складу і призначення, направляються на очистку.

Вторинні методи переробки – деструктивні методи – дозволяють одержувати додаткові кількості палив або поліпшують їх якість, базуються на зміні первісного хімічного складу сировини, що переробляється.

У 1891р А.А. Летній описав процес розколення тяжких вуглеводнів на більш легкі. У тому же році інженер В.Г. Шухов дав ідею процесу. Бартон (американець) у 1912р. збудував установку для розколення і дав ім'я цьому процесу „крекінг процес” (crack - розщеплення), наприклад:



$t_{\text{кип.}, ^\circ\text{C}}$ 287 127 123

Термічний крекінг – це розколення, розщеплення великих молекул під дією температур на менші, які відповідають бензиновим фракціям.

Сировина - напівгудрон, гудрон, мазут, газойль. При крекінгу мазуту отримують 25...30% бензину (октанове число 66...72, вміст ненасичених вуглеводнів 25...40%, продукт - з низькою хімічною стабільністю).

Каталітичний крекінг здійснюється при одночасній дії температури і каталізатора. Сировиною є газойлеві і солярові фракції прямої перегонки, вакуумні дистиляти. Бензин каталітичного крекінгу приблизно на 75% складається з ізопарафінових і ароматичних вуглеводнів, тому його октанове число становить 78...85 за моторним методом, має більш високу хімічну стабільність.

Каталітичний крекінг проводиться при $t=450...525^\circ\text{C}$; $P=0,06...0,14$ мПа, каталізатори – 10%Al₂O₃; 70...90% SiO₂; а також Fe₂O₃, CaO. Ненасичених вуглеводнів–5...9%, бензину отримався до 50% від крекируємої сировини.

Гідрокрекінг - це каталітичний крекінг у присутності водню. Сировина–газойль, нафтові залишки. Проводять при $t=370...450^\circ\text{C}$; $P=15...20$ мПа; каталізатор-алюмонікельмолібденовий AlNiMo або алюмокобальтмолібденовий AlCoMo.

Октанове число бензину за дослідницьким методом 85...88. Отримують АБ, ДП, реактивне паливо.

Каталітичний риформінг – переробка низькооктанових бензинових фракцій з метою підвищення октанового числа. Сировиною є бензині прямої перегонки з температурою википання 85...180. Процес проводять при $t=$

480...540°C; $P=2...4$ мПа; каталізатори – молібден і платина. Продукт – АБ з ОЧ за ДМ =95.

Коксування – отримання дистилату широкого фракційного складу і нафтового коксу з мазуту, напівгудрону, гудрону, крекінг залишків методом нагріву їх без доступу повітря при $t = 505...515$ °C; $P= 0.2...0.3$ мПа.

Отримують АБ з ОЧ ММ=60...67. ізооктан (ОЧ=100), алкилбензин, алкилбензол таке інше.

Методи синтезу дозволяють одержувати високооктанові компоненти, які додають до товарних бензинів. Основні з них такі: алкилбензин, алкилбензол, ізооктан.

Палива з нафтових газів. Використовуються природні (що супроводжують видобуток нафти), гази газоконденсатних родовищ та природні гази, що містять вуглеводні з числом атомів у молекулі від 1 до 4 і вище.

Вуглеводні з числом атомів у молекулі вище 4 за звичайних умов є рідинами і в газах знаходяться у вигляді парів. Ці вуглеводні виділяють із газів, і одержують так звані „газові” бензини. Їх добавляють у товарні бензини, щоб полегшати пуск двигуна взимку.

Палива і оливи, що одержують різними методами переробітки, ще не є товарними продуктами. Вони містять небажані компоненти, що погіршають експлуатаційні властивості і які треба вилучити: ненасичені вуглеводні, сірчані і кисневі сполуки, н. парафінові вуглеводні дизельних палив і олив.

Щоб видалити небажані компоненти, застосовують різні види очистки. Методи очистки можуть бути хімічними та фізичними.

Хімічні методи очистки базуються на видаленні небажаних компонентів з нафтопродуктів хімічними реагентами (сірчаною кислотою, лугом, солями та іншими розчинами). Хімічні реагенти вступають в реакцію з небажаними компонентами і не розчиняються з нафтопродуктом, який піддається очистці.

Фізичні методи очистки проводяться адсорбентами, розчинниками, які адсорбують (поглинають) окремі компоненти (очистка карбамідом, силікагелем, глинами тощо), або розчиняють окремі компоненти-це очистка селективними розчинниками: фурфуролом, фенолом, рідким пропаном, парними розчинниками тощо.

Очистка сірчаною кислотою (застарілий процес) застосовується для видалення ненасичених вуглеводнів, основної маси сірчаних сполук (за винятком сірководню і меркаптанів) та асфальто-смолистих речовин. Цей вид

очистки дуже трудомісткий і складний. Після очистки проводять нейтралізацію продуктів лугом.

Очистка лугом застосовується для видалення органічних кислот, деяких сірчаних сполук (сірководню і меркаптанів), а також для нейтралізації продуктів після вищезгаданої очистки. Після очистки лугом необхідна промивка продуктів водою від залишків лугу.

Гідроочистка застосовується для видалення майже всіх небажаних компонентів. Екологічно чисті палива потребують видалення з них сірки і її сполук.

Велика ефективність цього процесу досягається використанням надмірного надлишку водню в процесі очистки та каталізатора. Сірководень, що утворюється в процесі гідроочистки, легко видаляється. Одночасно з видаленням сірчаних сполук відбувається розклад кисневих та азотних сполук з утворенням води і аміаку. Ступень видалення залежить від необхідного рівня чистоти палива.

Селективна очистка базується на різній розчинності бажаних і небажаних компонентів олів у розчинниках. При селективній очистці видаляються поліциклічні ароматичні, нафтоароматичні вуглеводні з короткими боковими ланцюгами, сірчані і азотні сполуки, смолисті речовини. Основне призначення цієї очистки – поліпшення в'якісно-температурних властивостей олів.

Депарафінізацією виводять з дизельних палив та олів частину н. парафінових вуглеводнів з метою поліпшення низькотемпературних властивостей. При депарафінізації можна досягнути будь-якої заданої глибини очистки.

Контактна (адсорбційна) очистка застосовується з метою видалення залишків небажаних компонентів, розчинників, смол і відбувається з допомогою різних адсорбентів, наприклад, природних глин, алюмосилікатів, силікагелів.

Виготовлення товарних бензинів вимагає проведення стабілізації, для чого із бензинів видаляються легкі фракції і добавляють антиокисні присадки (інгібітори окислення) для збільшення терміну зберігання бензину.