

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА ОБЩЕЙ, ФИЗИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к самостоятельной работе
по дисциплине базовой части математического и
естественно-научного цикла «Химия нефти и газа»

для обучающихся
по направлениям подготовки
21.05.06 «Нефтегазовая техника и технологии»,
18.03.01 «Химическая технология»

всех форм обучения



РАССМОТРЕНО:
на заседании кафедры
общей химии
протокол № 7 от 10 февраля 2020 г.

УТВЕРЖДЕНО:
на заседании
Учебно-издательского
совета ДОННТУ
протокол № 3 от 27 апреля 2020 г.

Донецк

2020

УДК 665.6+662.612.2(076)

ББК 35.513я73

М54

Рецензенты:

Ганнова Юлия Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры прикладной экологии и охраны окружающей среды ГОУВПО «ДОННТУ».

Составитель:

Рублева Людмила Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей, физической и органической химии ГОУВПО «ДОННТУ»

Курс лекций по химии нефти и газа/Составитель: Л.И.Рублева.- Донецк: ДОННТУ, 2020.- 58 с.

- М54 Методические указания к самостоятельной работе по дисциплине базовой части математического и естественно-научного цикла «Химия нефти и газа» [Электронный ресурс]: для обучающихся по направлениям подготовки 21.05.06 «Нефтегазовая техника и технологии»; 18.03.01 «Химическая технология» всех форм обучения/ ГОУВПО «ДОННТУ», Каф. общей, физической и органической химии; сост. Л.И. Рублева. -Электрон. дан. (1 файл: 632 Кб). - Донецк: ДОННТУ, 2020. - Систем. Требования: ZIP-архиватор.

Методические указания к самостоятельной работе по дисциплине «Химия нефти и газа» ориентированы на обучающихся горно-геологического и химико-технологического профилей. Способствуют формированию знаний по основным способам переработки нефти и разделения нефтяных фракций, знакомят со свойствами органических веществ, входящих в состав нефти и газа, методами исследования физических свойств сырой нефти и нефтяных фракций, определения качественного и количественного состава нефти, способами очистки сырой нефти от различных примесей.

УДК 665.6+662.612.2(076)

ББК 35.513я73

Введение	4
Тема 1. Развитие нефтегазовой отрасли в мире. Общая характеристика нефти и газа. Элементный состав нефтей. Углеводороды нефти и газа.....	5
Тема 2. Физические свойства нефтей.....	8
Тема 3. Методы разделения углеводородов и определения состава нефти и газа	10
Тема 4. Алканы, содержащиеся в нефтях и газах.....	12
Тема 5. Циклоалканы нефти.....	14
Тема 6. Ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтях	16
Тема 7. Алкены, алкадиены и алкины, образующиеся при переработке нефти	18
Тема 8. Кислородсодержащие соединения нефти.....	20
Тема 9. Сернистые и азотистые соединения, содержащиеся в нефтях.....	23
Тема 10. Смолы и асфальтены, содержащиеся в нефтях.....	25
Тема 11. Основы нефтепереработки.....	27
Тема 12. Термодинамика и кинетика термических процессов переработки нефти. Термокаталитические превращения углеводородов нефти.....	30
Тема 13. Каталитический крекинг.	34
Тема 14. Каталитический риформинг.	38
Тема 15. Окисление углеводородов. Основные кислородсодержащие продукты нефтехимии	40
Тема 16. Методы очистки нефти, газа и нефтепродуктов.....	43
Тема 17. Основные тенденции и современные проблемы нефтегазовой отрасли	45
Основные темы самостоятельной работы обучающихся	48
Текущий и итоговый контроль (в форме зачета) результатов изучения дисциплины	52
Тематика контрольных работ для обучающихся заочного факультета	56
Список литературы	57

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина рассматривает вопросы, связанные с химическим составом нефти, происхождением нефти, характеристикой нефти как дисперсной системы, характеристикой товарных продуктов, направлениями переработки нефти, свойствами нефти, экспериментальными методами их определения, разделения и анализа состава углеводородных смесей.

Целью дисциплины является получение обучающимися прочных знаний и навыков, обеспечивающих подготовку специалистов в соответствии с Государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по направлениям подготовки 21.05.06 «Нефтегазовая техника и технологии» и 18.03.01 «Химическая технология».

В результате освоения дисциплины обучающийся должен знать:

- запасы и уровни добычи нефти и газа в различных странах;
- проблемы добычи, подготовки, транспорта и переработки, обусловленные составом и свойствами добываемого сырья;
- основные гипотезы происхождения нефти;
- причины формирования нефтяных дисперсных систем и их коллоидно-химические свойства;
- химический состав нефти;
- компонентный состав природных, нефтяных, каменноугольных газов и газов нефтепереработки;
- методы разделения многокомпонентных нефтяных систем;
- основные физико-химические методы определения химического состава и свойств нефти, нефтепродуктов;
- особенности состава нефти сибирских месторождений;
- влияние химического состава, температуры и давления на свойства нефти и нефтяного газа;
- принципы классификации нефтяных дисперсных систем;
- варианты переработки углеводородов нефти.

уметь :

- проводить стандартные испытания по определению физических свойств нефти и нефтяных фракций - плотности, вязкости, поверхностного натяжения, температур кипения;
- осуществлять первичную очистку нефти от механических примесей;
- определять качественный и количественный состав нефтяных фракций;
- проводить фракционное разделение сырой нефти методами фракционирования;
- осуществлять простейшие испытания по определению химических свойств нефтяных фракций;
- проводить качественные реакции на определение состава нефтяных фракций.

В первой части методических указаний изложен теоретический материал по курсу, во второй части представлена тематика самостоятельной работы обучающихся с фрагментацией по разделам. Приведены примеры текущего и итогового контроля результатов изучения дисциплины. Представлена тематика контрольных работ (реферативная форма по выбору) для обучающихся заочного отделения.

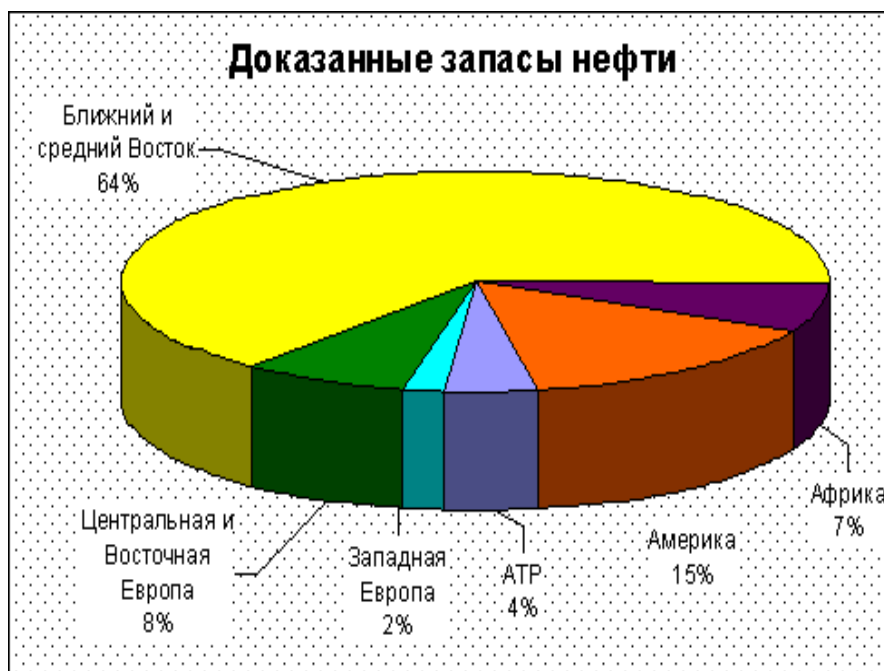
Внеаудиторная работа по дисциплине «Химия нефти и газа» заключается в следующем:

- проработка тем теоретического раздела дисциплины;
- подготовка к текущему или итоговому контролю (зачету);
- оформление отчетов по лабораторным работам;
- подготовка к защите отчетов по лабораторным работам.

Тема 1

Тема: Развитие нефтегазовой отрасли в мире. Общая характеристика нефти и газа. Элементный состав нефтей. Углеводороды нефти и газа

Мировые запасы нефти

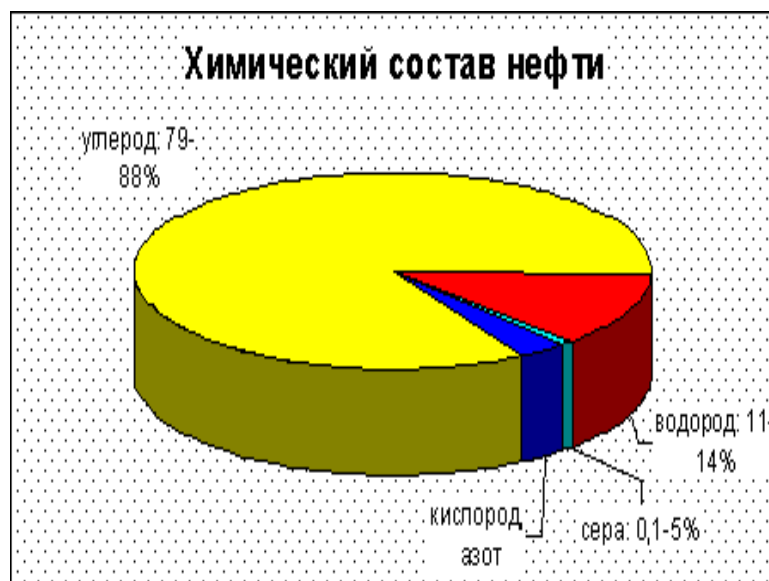


Доказанные мировые запасы нефти составляют около 140 млрд. т. Наибольшая часть мировых запасов - около 64% - приходится на Ближний и Средний Восток. Второе место занимает Америка, на долю которой приходится около 15%. Самые богатые нефтью страны - Саудовская Аравия (25% от доказанных мировых запасов), Ирак (10,8%), ОАЭ (9,3%), Кувейт (9,2%), Иран (8,6%) и Венесуэла (7,3%) - все они являются членами ОПЕК, на долю которого приходится около 78% от мировых запасов. Доказанные запасы стран СНГ - около 6% от мировых, США - около 3%, Норвегии - около 1%.

Крупнейшие нефтяные месторождения мира представлены в таблице 1:

№	Месторождение	Страна	Начальные извлекаемые запасы млрд.т
1	Гавар	Саудовская Аравия	10,2
2	Бурган	Кувейт	9,9
3	Боливар	Венесуэла	4,4
4	Сафания	Саудовская Аравия	4,1
5	Румайла	Ирак	2,7
6	Ахваз	Иран	2,4
7	Киркук	Ирак	2,2
8	Марун	Иран	2,2

9	Гачсаран	Иран	2,1
10	Ата-Джари	Иран	1,7



Углеводороды нефти и газа

В нефти присутствуют углеводороды, образующиеся на различных этапах геохимической истории органического вещества. Химический или групповой состав нефти характеризуется группами углеводородов, присутствующих во всех нефтях. Как правило, это следующие группы соединений:

- **парафиновые** (метановые) углеводороды (алканы)
- **нафтеновые** углеводороды (циклоалканы)
- **ароматические** углеводороды (арены)
- **гибридные** углеводороды (парафино-нафтено- ароматические)

1. **Парафины (алканы) C_nH_{2n+2}**
2. **Нафтены - C_nH_{2n}** в основном - циклопентан C_5H_{10} , циклогексан C_6H_{12} и их гомологи (от 25 до 75%).
3. **Арены** (ароматические углеводороды) : C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-8} , C_nH_{2n-12}
4. **Асфальты и смолы** - наиболее высокомолекулярные соединения

Молекулярный состав нефти

Низкомолекулярная часть нефти

1. Парафины (алканы) C_nH_{2n+2} – (предельные, насыщенные углеводороды, алканы) химически наиболее устойчивы. При атмосферном давлении алканы с числом атомов углерода:

- $C_1 - C_4$ - газообразные,
- $C_5 - C_{16}$ - жидкости,

>C₁₆ - твердые вещества.

2. Нафтены - циклические соединения, содержащие, как правило, больше 4-х атомов углерода. В основном в нефтях содержатся циклопентан C₅H₁₀, циклогексан C₆H₁₂ и их гомологи (от 25 до 75%).

Среднемолекулярная часть нефти

3. Арены (ароматические углеводороды) : C_nH_{2n-6}- моноциклические ароматические углеводороды, C_nH_{2n-8} - бициклические смешанные углеводороды, C_nH_{2n-12} - бициклические ароматические углеводороды.

Высокомолекулярная часть нефти

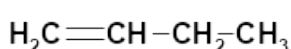
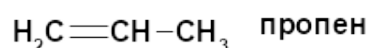
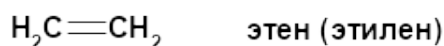
4. Сложные арены - сложные полициклические ароматические углеводороды с тремя, четырьмя и пятью конденсированными

бензольными кольцами, многие сложные арены имеют гибридный характер.

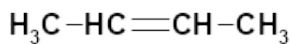
5. Асфальты и смолы - наиболее высокомолекулярные соединения, в состав которых одновременно входят все составные части нефти, почти не отличаются от тяжелых остатков нефтепереработки. Асфальтены растворяются в бензине, смолы - не растворяются.

Углеводороды, образующиеся при переработке нефти

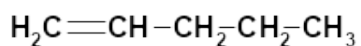
Алкены C_nH_{2n} ненасыщенные углеводороды с двойной связью



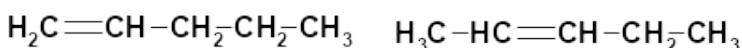
бутен-1



бутен-2

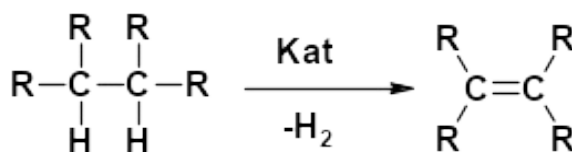


пентен-1

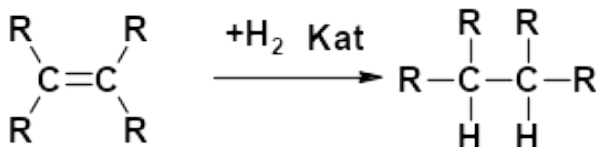


пентен-2

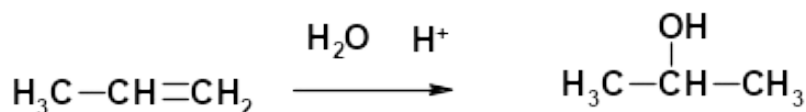
Дегидрирование алканов



Гидрирование



Гидратация



Алкадиены:

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	бутадиен-1,3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	пентадиен-1,3
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	гексадиен-2,4
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	гексадиен-1,4

Алкины:

$\text{HC}\equiv\text{CH}$	этин (ацетилен)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	пропин-1
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	бутин-1
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	бутин-2

sp-гибридизация углерода при тройной связи

Тема 2

Тема. Физические свойства нефтей

Физические свойства нефтей и их фракций зависят от их химического состава, структуры и соотношения отдельных компонентов. Так как нефть и её фракции состоят из большого числа различных веществ, их свойства могут выражаться лишь усредненными характеристиками. Практические потребности привели к необходимости характеризовать нефть и её фракции значительным числом показателей. **Плотность (ρ)** – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому объему ($\text{кг}/\text{м}^3$). *Относительная плотность (ρ_{4}^{20})* - отношение плотности рассматриваемого вещества к плотности стандартного вещества (чаще всего воды при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Обычно определение плотности проводят при 20°C - в России, $15,56^{\circ}\text{C}$ (60F) - в США и в Англии. Если определение плотности проводят при каких-либо других значениях температуры, то используют поправку (γ):

$$\rho_{4}^{20} = \rho_{4}^{t} + \gamma(t - 20),$$

где γ - коэффициент объёмного расширения (справочная информация); t - температура, при которой определялась плотность. В среднем относительная плотность нефтей колеблется от 0,82 до 0,90. Обычно плотность уменьшается с ростом температуры, растёт с увеличением геологического возраста и глубины залегания нефти. Плотность парафинов меньше плотности аренов. Содержание в нефти лёгких фракций сказывается на плотности больше, чем содержание смол. Различие в плотности между лёгкими и средними фракциями существеннее, чем между средними и тяжёлыми (смолами).

Вязкость - свойство жидкостей (газов) оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой. Различают динамическую ($\text{Па}\cdot\text{с}$); кинематическую ($\text{м}^2/\text{с}$); условную вязкости. *Динамическая вязкость (ν)* - это сопротивление, оказываемое жидкостью при перемещении относительно друг друга со скоростью $1\text{ м}/\text{с}$ двух её слоев площадью 1 м^2 каждый, находящихся на расстоянии 1 м , под действием приложенной силы в 1 Н . Величина, обратная динамической вязкости, называется **текучестью (ϕ)**. *Кинематическая вязкость (η)* равна отношению динамической вязкости к плотности жидкости при температуре определения. *Условная вязкость* - это величина,

которая выражается отношением времени вытекания определённого объёма нефтепродукта и воды из стандартного прибора (вискозиметра).

Вязкость существенно зависит от температуры - с ростом температуры вязкость понижается, поэтому всегда указывается температура, при которой проведено измерение. Наиболее пологую вязкостно-температурную кривую имеют нормальные алканы, а наиболее крутую - арены. Вязкость разветвлённых алканов незначительно больше вязкости их изомеров нормального строения и мало изменяется при понижении температуры. Наличие в молекулах углеводородов циклических фрагментов увеличивает вязкость и её изменение с изменением температуры. Вязкость алканов имеет наименьшие значения.

Молекулярная масса - важнейшая физико-химическая характеристика вещества. Она связана с температурой кипения и входит в состав комбинированных показателей. Молекулярная масса сырых нефтей находится в пределах 220 - 300 г/моль. Молекулярная масса фракций возрастает с ростом их температуры кипения. Молекулярную массу нефтепродуктов определяют различными методами: криоскопическим; эбулиоскопическим; осмометрическим. Используют также эмпирические формулы, в которых молекулярная масса связана с другими характеристиками. Наиболее распространённая эмпирическая формула - формула Воинова:

$$M_{cp} = a + bt_{cp} + ct_{cp}^2,$$

где a, b, c - постоянные для каждого класса углеводородов.

Для алканов она имеет вид

$$M_{cp} = 60 + 0,3t_{cp} + 0,001t_{cp}^2.$$

Температура застывания, помутнения и кристаллизации. Застывание нефтепродуктов или выпадение в осадок отдельных компонентов при охлаждении – крайне нежелательно. *Температура кристаллизации* – температура, при которой в одной или многих точках объёма образуются кристаллизационные центры, разрастающиеся за счёт кристаллизации на них материала из окружающей среды. Кристаллизация сопровождается помутнением. *Температура помутнения* – температура, при которой появляются «облака» мелких кристаллов. *Температурой застывания* считается температура, при которой охлаждаемая в пробирке фракция не изменяет уровня при наклоне пробирки на 45°.

Характеристики пожароопасности

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в неё внешнего источника воспламенения. Вспышка представляет собой слабый взрыв, который возможен в строго определенных концентрационных пределах в смеси углеводородов с воздухом. *Верхний предел взрываемости* характеризуется максимальной концентрацией паров органического вещества в смеси с воздухом, выше которой воспламенение и горение при внесении внешнего источника воспламенения невозможно из-за недостатка кислорода.

Нижний предел взрываемости находится при минимальной концентрации органического вещества в воздухе, ниже которой горение невозможно, так как количество теплоты, выделившейся в месте локального воспламенения, недостаточно для протекания реакции во всем объеме. Температурой воспламенения называется минимальная температура, при которой пары испытуемого продукта при внесении внешнего источника воспламенения образуют устойчивое незатухающее пламя. Температура

воспламенения всегда выше температуры вспышки, часто довольно значительно - на несколько десятков градусов.

Температурой самовоспламенения называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта в смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника воспламенения. Температура самовоспламенения выше температуры вспышки на несколько сот градусов. *Детонация* – особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе. *Детонационная стойкость* оценивается *октановым числом* – это условная единица измерения, численно равная процентному (по объёму) содержанию изооктана в его смеси с н-гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому топливу при стандартных условиях испытания. Моторные свойства дизельных топлив оцениваются *цетановым числом* – процентное содержание (по объёму) цетана в смеси с α -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытываемому топливу, при сравнении топлив в стандартных условиях испытания.

Тема 3

Тема. Методы разделения углеводородов и определения состава нефти и газа

Нефть - это сложная смесь жидких органических веществ, в которой растворены различные твердые углеводороды, смолистые вещества и сопутствующие газы. Разделение сложных смесей на более простые называется *фракционированием*. Методы разделения базируются на различии физических, поверхностных и химических свойств разделяемых компонентов. Для разделения нефти на узкие однородные группы применяются следующие методы: *дистилляционные* (атмосферная перегонка и ректификация, перегонка под вакуумом, и азеотропная перегонка); *адсорбционные* (адсорбция и хроматография); *абсорбционные* (экстракция) и *кристаллизационные*. Наиболее распространенные методы фракционирования – дистилляционные. К ним относятся перегонка и ректификация. Сущность атмосферной перегонки заключается в том, что смесь непрерывно нагревают, при этом постепенно отгоняются её компоненты от низкокипящих до высококипящих. По мере повышения температуры кипения компонентов повышают и температуру нагревания разделяемой смеси. Отбирая фракции в заранее заданных температурных интервалах и измеряя их количество, можно получить представление о фракционном составе нефти. Под *фракционным составом* нефти или нефтепродуктов понимают количественное содержание веществ в нефти, выкипающих в определенных температурных границах. Атмосферная перегонка применяется для грубого разделения на широкие фракции. При заводской переработке нефти отбирают *следующие фракции или дистилляты*:

- 1) бензиновые (нач. кипения до 170-200⁰С);
- 2) лигроиновые (170-200⁰С);
- 3) керосиновые (200-270⁰С);
- 4) газойлевые (270-350⁰С).

Из этих дистиллятов в дальнейшем вырабатывают *светлые* нефтепродукты. Остаток после отбора фракций до 300-350⁰С называется мазутом. Разгонка мазута на *масляные фракции* осуществляется под вакуумом для предотвращения его термического разложения. Отбор фракций ведется не по температуре кипения, а по вязкости. Масляные дистилляты по мере возрастания вязкости делятся на *соляровый, трансформаторный, веретенный, машинный, автоловый, цилиндровый*. Остаток после разгонки мазута называется в зависимости от вязкости *гудроном или полугудроном*.

В соответствии с элементным составом основная масса компонентов нефти – это углеводороды (RH). В *бензиновой* фракции практически присутствуют только три

класса углеводородов: алканы, циклоалканы и арены ряда бензола. В *керосиновой и газойлевой* фракциях значительную долю составляют би- и трициклические углеводороды. Непредельных углеводородов с ненасыщенными связями в сырых нефтях нет. Помимо RH , в низкомолекулярной части нефти присутствуют гетероатомные органические соединения: кислородные (фенолы), сернистые (сульфиды, меркаптаны) и иногда азотистые (амины). Количество их невелико в низкокипящей части нефти, в основном они сосредоточены во фракциях, кипящих выше $350^{\circ}C$ (мазут).

Для более точного разделения близкокипящих компонентов применяют перегонку с дефлегматором (*ректификация*). Сущность ректификации заключается в том, что жидкая и паровая фазы, стремясь к установлению теплового равновесия, обмениваются теплом. Пары жидкости из колбы поступают в дефлегматор-конденсатор, где конденсируются, и часть конденсата возвращается по дефлегматору вниз в колбу. Эта часть конденсата называется флегмой. В результате теплообмена нагретых паров с более холодной флегмой из жидкой фазы испаряются наиболее летучие компоненты, а из паров конденсируются наименее летучие компоненты. Таким образом, происходит многократное повторение процессов испарения и конденсации на поверхностных выступах дефлегматоров, что обеспечивает высокую степень разделения компонентов исходной смеси. К дистилляционным методам относится также *азеотропная перегонка*. Азеотропными называются смеси двух взаимнорастворимых жидкостей, температура кипения которых либо ниже температуры кипения низкокипящего компонента, либо выше температуры кипения высококипящего компонента. Сущность азеотропной перегонки заключается в следующем: к разделяемой смеси добавляют третий, растворимый в воде, неуглеводородный компонент. В присутствии этого вещества первоначальные компоненты азеотропа по-разному меняют свои упругости паров при нагревании, т.е. имеют разные температуры кипения. Если третий компонент по летучести приближается к разделяемой смеси, то он образует азеотроп с одним из компонентов смеси (азеотропная перегонка). Если летучесть третьего компонента мала, то он остаётся в жидкой фазе и удерживает одно из разделяемых веществ (экстрактивная перегонка).

Молекулярная диффузия используется для разделения наиболее высококипящих веществ. Метод основан на различии молекулярных весов и зависит от относительной скорости испарения молекул.

Адсорбционные методы. Сущность метода заключается в том, что отдельные компоненты смеси могут избирательно и последовательно сорбироваться на том или ином сорбенте (поглотителе) и таким путем отделяться от общей смеси. Затем эти компоненты десорбируются в неизменном состоянии в виде отдельных фракций и могут исследоваться раздельно. Десорбция происходит в порядке, обратном адсорбции.

Хроматография. Адсорбционной хроматографией называется процесс разделения веществ на твердых адсорбентах по окраске. Существуют следующие разновидности методов хроматографического анализа: газо-адсорбционный, жидкостно-адсорбционный, газожидкостный. Газо-адсорбционная хроматография применяется для анализа газов и основана на адсорбции газовых компонентов смеси на твердых поглотителях. Жидкостная адсорбционная хроматография – метод разделения жидких смесей с применением твердых адсорбентов (силикагеля). Газожидкостная хроматография отличается от адсорбционной хроматографии тем, что в качестве неподвижной фазы в разделительной колонне применяется не твердый адсорбент, а какая-либо нелетучая жидкость, нанесенная на инертный крупнопористый носитель, не обладающий адсорбционными свойствами.

Абсорбция. Сущность метода заключается в объёмном поглощении газов или паров жидкостью (абсорбентом), приводящем к образованию раствора. Абсорбция

используется для разделения газов. Для выделения компонента раствор поглотителя (абсорбента) с растворённым в нём газом направляют на десорбцию.

Экстракцией называется процесс извлечения из исходного сырья отдельных компонентов путём обработки избирательно действующим растворителем (экстрагентом). В результате экстракции образуются две несмешивающиеся фазы: экстракт и рафинат. В составе экстракта находится растворитель и хорошо растворимые в нём компоненты сырья. Рафинат содержит оставшуюся часть сырья и растворённую в нём небольшую часть растворителя. Экстракт и рафинат должны легко отделяться друг от друга при отстаивании.

Кристаллизация. Этот метод используется для отделения веществ с высокими температурами плавления, т.е. твердых углеводородов, растворимых в нефти. Кристаллизацию проводят путем вымораживания из растворов в подходящем растворителе. Растворитель должен являться одновременно и осадителем для отделяемых кристаллизацией веществ. Он должен растворять высокоплавкие компоненты значительно хуже, чем низкоплавкие.

Тема 4

Тема .Алканы, содержащиеся в нефтях и газах

Алканы – углеводороды ряда C_nH_{2n+2} . По имени первого члена этого ряда-метана (CH_4) алканы часто называют метановыми углеводородами. Присутствуют во всех нефтях и являются одной из составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях, в масляных их содержание резко падает. Алканы обычно представлены в нефти во всех трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

Газообразные (C1-C4: метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2- диметилпропан – неопентан) образуют основную массу природного и попутного газа, сопровождающего нефть, находятся в нефти в растворенном состоянии.

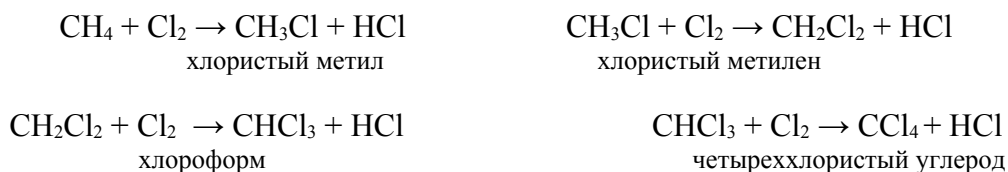
Жидкие алканы (C5 - C15) составляют основную массу бензиновой и керосиновой фракций нефти, представлены в нефтях углеводородами нормального строения и изомерами с разветвленной цепью.

Твердые алканы (C16 и выше) входят в состав нефтяного парафина и церезина. Содержание их в нефтях колеблется от десятых долей до 5%. Находятся в растворенном либо во взвешенном кристаллическом состоянии. На холоде растворимость их в нефти и нефтяных фракциях невелика, поэтому при подъеме на поверхность парафины отлагаются в скважинах и промысловых и нефтесборных трубопроводах, затрудняя эксплуатацию и транспорт нефти. *Нефтяные парафины* - смесь преимущественно алканов разной молекулярной массы, а основной компонент *церезинов* - нафтеновые углеводороды, содержащие в молекулах боковые цепи как нормального, так и изостроения. При одинаковой температуре плавления церезины отличаются от парафинов большими молекулярными массами, плотностью и вязкостью. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок, церезины- в виде мелких игл. Метановые углеводороды практически нерастворимы в воде, хорошо растворимы в эфире, ароматических углеводородах (бензоле, толуоле и т.п.), плотность их меньше плотности воды. Температуры кипения и плавления зависят от размеров молекул и возрастают в гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы. Среди изомеров углеводороды нормального строения имеют наиболее высокие температуры кипения и плотности. Алканы обладают большой теплотворной способностью ($\Delta H_{гор}$, МДж/кг для CH_4 – 56, C_4H_{10} – 50, C_8H_{18} – 48). Алканы относятся к наименее

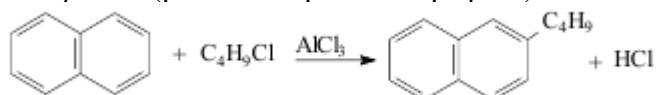
реакционноспособным органическим соединениям, однако они не являются химически инертными. При определенных условиях они вступают в реакции окисления, галогенирования, нитрования, сульфохлорирования, дегидрирования. Химические превращения метановых углеводородов могут происходить либо за счет отрыва атомов водорода с последующим замещением их другими атомами или группами, либо за счет разрыва цепи углеродных атомов (реакции замещения и расщепления).

Галогенирование – одна из наиболее характерных реакций алканов.

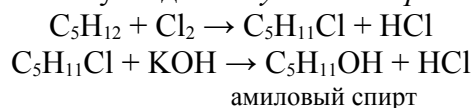
Свободный фтор взаимодействует с алканами со взрывом, хлор – под действием света, нагревания (300°C) или в присутствии катализатора:



Хлорпроизводные низших алканов используют в качестве растворителей жиров, смол, каучуков и т.п. Галоидпроизводные алканов широко используются для *алкилирования ароматических углеводородов* (реакция Фриделя-Крафтса):

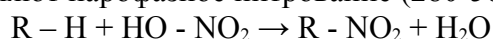


Хлорпроизводные алканов используют для *получения спиртов*:

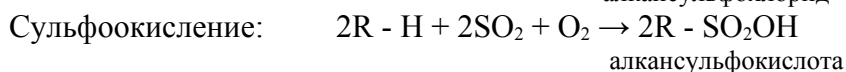
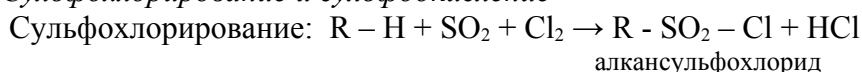


Нитрование. При действии разбавленной азотной кислотой на алканы атомы водорода замещаются на нитрогруппу (жидкофазное нитрование).

В промышленности применяют парофазное нитрование (280-500°C):

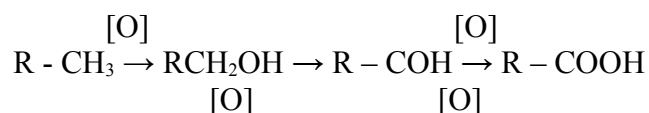


Сульфохлорирование и сульфоокисление



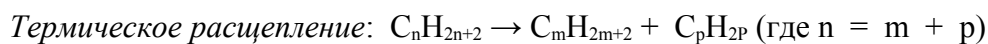
Реакции протекают на свету или в присутствии катализаторов. Образующиеся соединения используют в синтезе поверхностно-активных веществ (R - SO₂ - ONa).

Окисление. Высокотемпературное окисление алканов в избытке кислорода приводит к их полному сгоранию до CO₂ и H₂O. Такое окисление происходит в двигателях всех типов. При низкотемпературном жидкофазном окислении кислородом в присутствии солей Mn образуется смесь предельных кислот. Этот процесс используют в промышленности для получения CH₃COOH из бутана и низкокипящих фракций нефти, а также при производстве жирных кислот C₁₂ – C₁₈ окислением твердых алканов. При газофазном окислении при низких температурах образуются спирты, альдегиды, кетоны и кислоты:





При высоких температурах и в присутствии катализаторов алканы дегидрируются и подвергаются термическому расщеплению.

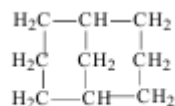


Комплексообразование. Для метановых углеводородов характерно образование клатратных соединений (соединения включения), в которых «гостями» являются молекулы газов (CH_4 , C_3H_8 и др.), а «хозяевами» - молекулы воды, образующие кристаллический каркас. Молекулы газа размещены в полостях кристаллической решетки из молекул воды и удерживаются в них ван-дер-ваальсовыми силами. Число молекул воды, приходящееся на одну молекулу газа, колеблется от 6 до 17 ($C_3H_8 \cdot 17H_2O$). Алканы нормального строения, начиная с гексана, образуют комплексы с мочевиной ($NH_2 - CO - NH_2$). Молекулы мочевины за счет водородных связей образуют спиралевидные гексагональные каналы диаметром 0,49 нм, в которые попадают молекулы n-алканов, диаметр которых 0,38 – 0,42 нм, что используют в промышленности при карбамидной депарафинизации масел.

Тема 5

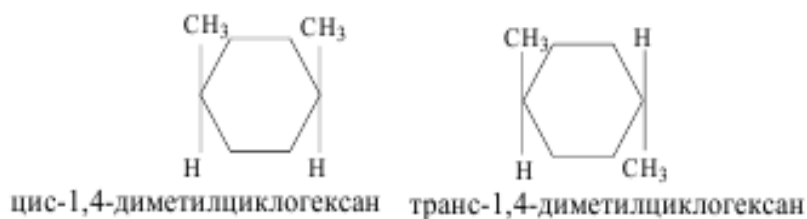
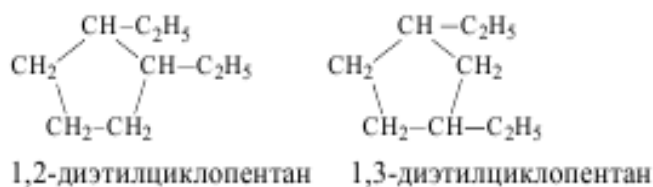
Тема . Циклоалканы нефти

В нефти содержатся нафтеновые углеводороды циклического строения C_nH_{2n} – циклоалканы (циклопарафины). Марковников В.В. назвал их нафтенами. Например: циклогексан и метилциклопентан. В дальнейшем под нафтенами начали понимать не только моноциклические, но и полициклические углеводороды нефтяного происхождения: бицикло [9,5,1] – нонан.



бицикло [9,5,1] - нонан

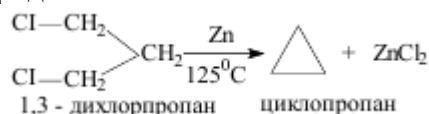
По общему содержанию нафтены во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В различных нефтях от 25 до 75% циклопарафинов. Нафтены входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание растет по мере утяжеления фракций. Простейшие циклоалканы - циклопропан, циклобутан, и их гомологи - в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми производными. Строение их разнообразно, так как для них возможно 4 вида изомеров: изомерия цикла, изомерия положения боковых цепей, изомерия структуры боковых цепей, изомерия строения боковых цепей и стереоизомерия (цис- и транс-) показать на примере 1,2-диэтилциклопентана.:



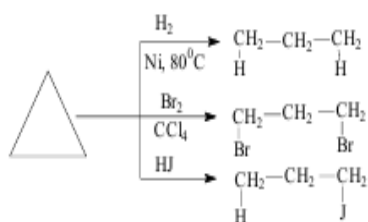
В настоящее время в бензиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 50 индивидуальных представителей этого класса углеводородов. Таким образом, в бензинах и частично в керосинах присутствуют, в основном, моноциклические нафтены рядов циклопентана и циклогексана с короткими боковыми цепями. В среднем циклопентановое кольцо преобладает над циклогексановым. Основная масса полициклических нафтенных имеет конденсированное строение. Количество углеродных атомов в боковых цепях нафтенных может быть разнообразным - от 3 до 10 в средних фракциях и от 20 до 28 в высококипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные циклические углеводороды с большим числом атомов углерода в боковой цепи правильнее относить не к нафтенам, а к парафино-циклопарафиновым углеводородам. Полициклические нафтены с длинными парафиновыми цепями имеют высокую температуру плавления и поэтому попадают в состав церезинов.

Номенклатура. Название циклоалканов образуются присоединением приставки цикло- к названию соответствующего ациклического углеводорода с тем же числом атомов углерода: Заместители и положение двойных связей обозначают цифрами так, чтобы получилась минимальная комбинация цифр: Для удобства кольца обозначают геометрическими фигурами: треугольник, квадрат и т.д. Если в молекуле есть изомеры циклов, название можно получить исходя из номенклатуры алифатических углеводородов - дициклопропилметан

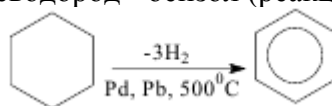
Физические свойства. Температура кипения циклопарафинов больше температуры кипения парафинов. Циклоалканы во многом определяют состав нефти и свойства нефтепродуктов, однако нафтены не выделяют из нефти, а получают синтетически, например по реакции Вюрца, т.е. дегалогенированием дигалогенпроизводных углеводородов:



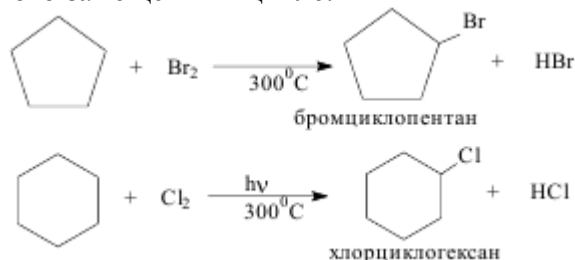
Химические свойства. Циклопентан и циклогексан в химическом отношении ведут себя аналогично пентану и гексану. Циклопропан и циклобутан более активны, они легко вступают в реакции присоединения с раскрытием кольца и образованием ациклических (линейных) продуктов:



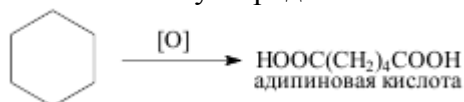
Циклогексан при нагревании на тех же катализаторах, но без водорода дегидрируется в ароматический углеводород - бензол (реакция Зелинского):



Это одна из наиболее важных реакций, протекающих в промышленном процессе ароматизации бензиновых фракций. Для циклоалканов характерны также реакции свободнорадикального замещения в цикле:



При действии сильных окислителей циклопарафины образуют двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода:

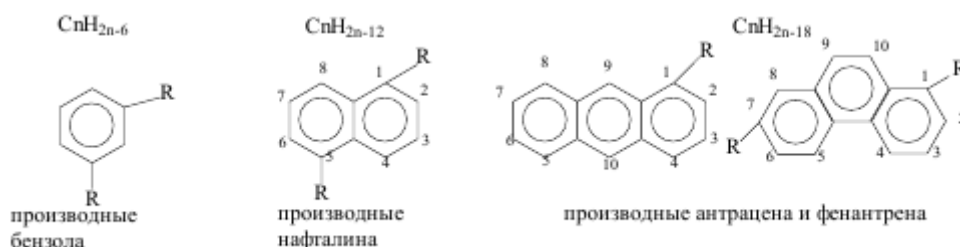


Продукты окисления используются в производстве синтетических волокон, пластификаторов пластмасс.

Тема 6

Тема . Ароматические углеводороды, содержащиеся в нефти

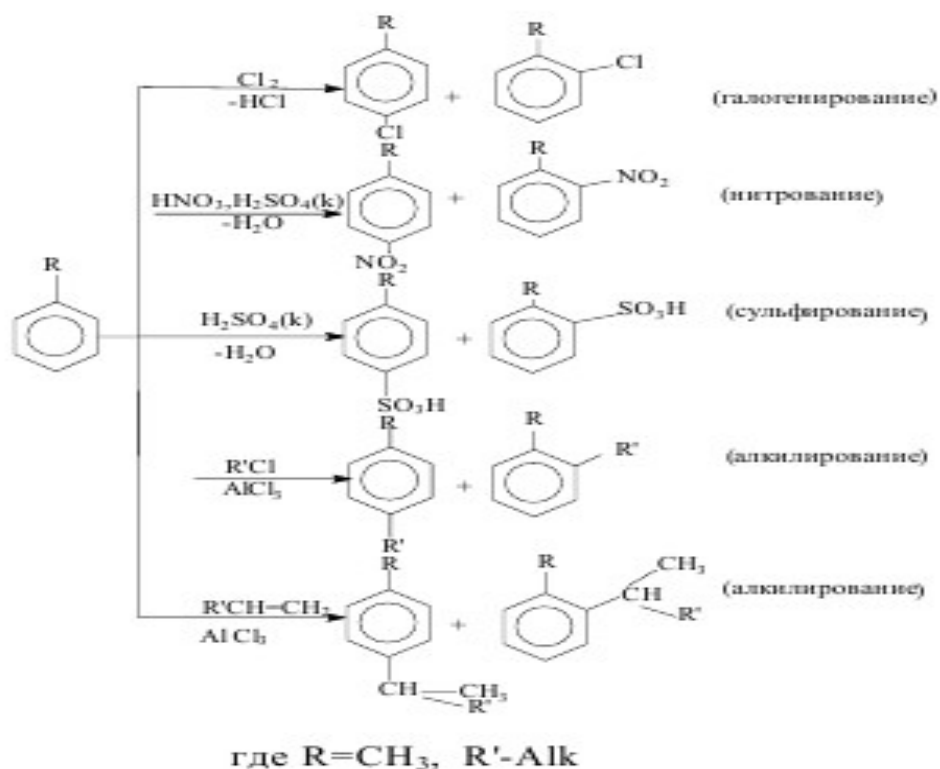
Основная масса моноциклических аренов представлена в нефти полиметилзамещенными бензола. Общее содержание моноциклических аренов в нефтях: во фракции до 200°C - 5-25%; во фракции 200-350°C - 15-35% (наряду с производными бензола, в керосиногазойлевой фракции присутствует нафталин и его гомологи, то есть бициклические конденсированные ароматические углеводороды); во фракции > 350°C - небольшое количество (в основном полициклические ароматические углеводороды с 3,4,5-ю конденсированными бензольными кольцами). Строение аренов, присутствующих во фракциях нефти, следующее: общая формула: C_nH_{2n-6} (производные бензена), C_nH_{2n-12} (производные нафталина) и C_nH_{2n-18} (производные фенантрена и антрацена)



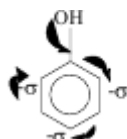
Физические свойства По своему агрегатному состоянию моноциклические арены - жидкости с различными температурами кипения. Конденсированные полициклические арены - твердые вещества с различными температурами плавления. Плотности и показатели преломления аренов выше, чем у соответствующих алканов и циклоалканов.

Химические свойства

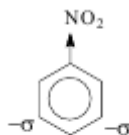
I Реакции электрофильного замещения в кольце. Протекают сравнительно легко по следующей схеме:



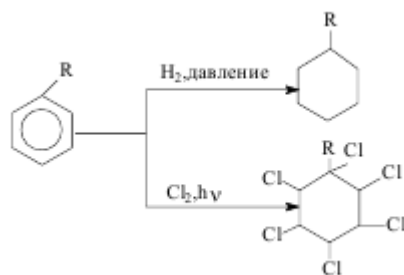
Существуют определенные *правила ориентации* в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду: место вступления второго заместителя в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя. Заместители бывают двух типов: 1) электронодонорные; 2) электроноакцепторные. К электронодонорным заместителям относятся: $-CH_3$, $-OH$, $-NH_2$, $-Cl$ ($-F$, $-Br$, $-I$). Они способствуют электрофильному замещению в орто- и пара- положениях бензольного кольца и называются заместителями I рода:



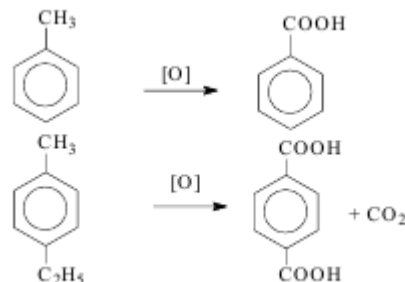
К электроноакцепторным заместителям относятся: $-NO_2$, $-SO_3H$, $-CONH_2$, $-COOH$. Они способствуют электрофильному замещению в мета-положение бензольного кольца и называются заместителями II рода:



II Реакции присоединения протекают трудно в жестких условиях по следующей схеме:



III Реакции окисления. Незамещенные бензолы окисляются трудно в жестких условиях. Алкилбензолы окисляются легко, по α -звену боковой цепи, образуя соответствующие карбоновые кислоты по схеме:



Применение аренов в органическом синтезе Моноциклические арены, а также нафталин и его производные - ценное химическое сырье для нефтехимического и органического синтеза. Из них производят синтетические каучуки, пластмассы, синтетические волокна, взрывчатые, анилино-красочные и фармацевтические вещества.

Тема 7

Тема . Алкены, алкадиены и алкины, образующиеся при переработке нефти

Ранее считалось, что алкены либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах. В конце 80-х годов было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов России содержание алкенов может достигать до 15-20 % от массы нефти. Ненасыщенные углеводороды (алкены и диолефины) содержатся в продуктах термической и термокаталитической переработки нефтяных фракций (в газах и жидких продуктах термического и каталитического крекинга, пиролиза, коксования и т.д.).

Алкены - ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь $C=C$. Раньше эти соединения называли олефинами. Общая формула алкенов C_nH_{2n} . Простейшим представителем алкенов является этилен C_2H_4 . Ненасыщенные циклические углеводороды с одной двойной связью называются *циклоалкенами* или *циклоолефинами* (общая формула C_nH_{2n-2}).

Диеновые углеводороды (диолефины) имеют две двойные связи (общая формула C_nH_{2n-2}).

Алкины - ненасыщенные углеводороды, содержащие в молекуле тройную связь $C\equiv C$. Простейшим представителем алкинов является ацетилен C_2H_2 , поэтому их часто называют ацетиленовыми углеводородами. Общая формула алкинов C_nH_{2n-2} .

Название всех алкенов образуется из названий соответствующего алкана с заменой суффикса *-ан* на *-ен*. Главной считается цепь, содержащая двойную связь. Положение двойной связи обозначается цифрой, соответствующей углеводородному атому, от которого начинается двойная связь. Нумерацию проводят так, чтобы атом углерода, от которого начинается двойная связь, получил наименьший номер. При наличии двух или трёх кратных связей в молекуле углеводорода в окончании указывается *-диен* или *-*

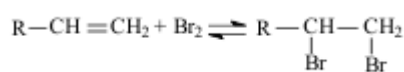
триен с указанием положения каждой из этих связей. В названии алкинов окончание -ан заменяется на -ин. Для первого члена гомологического ряда сохраняется тривиальное название “ацетилен”. Иногда некоторые алкины называют как производные ацетилена: метилацетилен, диметилацетилен. При прочих равных условиях по номенклатуре IUPAC наименьший номер дают атомам **при двойной, а не при тройной связи**.

Физические свойства. Алкены C2-C4 при нормальных условиях - газы, алкены C5-C17 - жидкости, а следующие - твёрдые вещества. Плотность алкенов несколько выше, чем соответствующих алканов. Алкены в воде растворяются мало, но лучше, чем алканы. Хорошо растворяются в органических растворителях. Адсорбционная способность алкенов ниже, чем аренов, но выше, чем алканов. На этом основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах методом адсорбционной хроматографии. Алкины C2-C3 - газы, C4-C16 - жидкости, высшие - твёрдые вещества. Температура кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов. Это связано с повышенным межмолекулярным взаимодействием в ряду алкинов, поскольку они обладают некоторым дипольным моментом. По этой же причине растворимость низших алкинов в воде несколько выше, чем алкенов, однако она всё же очень мала. Плотность и показатель преломления алкинов значительно выше, чем у алкенов и, тем более, алканов.

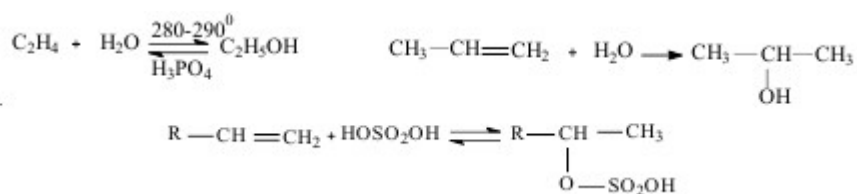
Химические свойства. Химические свойства алкенов определяются наличием двойной связи, углерод при двойной связи находится в состоянии sp²-гибридизации. При действии на двойную связь различных реагентов разрывается менее прочная π-связь и образуются две прочные σ-связи. Для алкенов характерны реакции присоединения: гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация, сульфирование.

Гидрирование $R-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{кат-р} R-CH_2-CH_3$

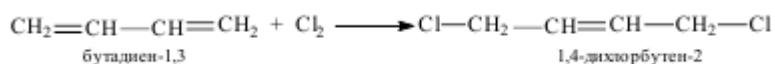
Галогенирование



Гидрогалогенирование, гидратация и сульфирование протекают по правилу **Марковникова**, по которому в реакциях присоединения полярных молекул (галогеноводородов, воды, серной кислоты и др.) к несимметричным алкенам атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода двойной связи:



Особым типом реакций присоединения является **полимеризация** этиленовых углеводородов. Непредельные соединения с сопряжёнными двойными связями обладают рядом специфических особенностей. Они очень легко вступают в реакции полимеризации. В алкадиенах с сопряжёнными связями происходит присоединение к крайним атомам углерода, и в середине молекулы возникает вместо одинарной двойная связь:



Химические свойства алкинов обусловлены природой тройной связи, особенностями углеродных атомов, находящихся в состоянии sp-гибридизации. Типичными реакциями алкинов, так же, как и для алкенов, являются реакции присоединения. Но они для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Непредельные углеводороды вследствие высокой реакционной способности легко окисляются кислородом воздуха (особенно

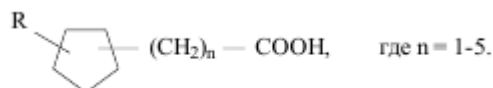
диены). В результате окисления образуются осадки и смолы, которые могут привести к нарушению работы двигателей. Поэтому для получения стабильных к окислению нефтепродуктов их либо подвергают очистке от непредельных углеводородов, либо добавляют антиокислители. Содержание ненасыщенных соединений в нефти и продуктах её переработки оценивают **бромным или йодным числом**. Бромное или йодное число – это количество граммов соответственно брома или иода, поглощённое 100 г исследуемого продукта.

Применение ненасыщенных углеводородов в органическом синтезе Непредельные углеводороды являются важнейшим сырьём для нефтехимической промышленности. На их основе производят большую часть всех нефтехимических продуктов: полиэтилен, полипропилен, этиловый спирт, каучуки, бензол, этилбензол, стирол, кумол, фенол, ацетон, ацетальдегид, уксусную кислоту, окись этилена и т.д.

Тема 8

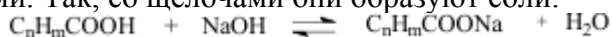
Тема . Кислородсодержащие соединения нефти

Кислородсодержащие соединения в нефтях составляют не более 10%. Эти компоненты могут быть разделены на классы: нафтеновые кислоты, жирные кислоты, фенолы, нейтральные соединения. Содержание кислорода в нефтяных фракциях возрастает с повышением их температуры кипения, причем до 95% кислорода приходится на смолы и асфальтены. Большинство кислородсодержащих соединений имеет кислый характер и может быть выделено из нефти или нефтяных фракций щелочью. Суммарное количество их обычно оценивают **кислотным числом** – количеством мг КОН, пошедшего на титрование 1г нефтепродукта. По физическим свойствам *нафтеновые кислоты* представляют собой либо жидкости, либо кристаллические вещества. Плотность их близка к единице. Большинство нафтеновых кислот содержит пятичленное нафтеновое кольцо и строение их может быть представлено формулой



Из ряда нефтей были выделены кислоты с шестичленным циклом, би-и трициклические кислоты, а также кислоты, имеющие ароматическое и гибридное строение, поэтому кислоты, выделенные из нефти, называют в последнее время не нафтеновыми, а нефтяными.

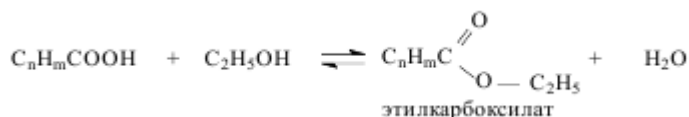
По химическим свойствам нафтеновые кислоты сходны с жирными карбоновыми кислотами. Так, со щелочами они образуют соли:



Реакция позволяет выделять кислоты из нефтяных фракций. Образующиеся соли щелочных металлов этих кислот, хорошо растворимые в воде, переходят в водный слой, а при подкислении этого слоя слабой серной кислотой нефтяные кислоты регенерируются. Нефтяные кислоты образуют соли также и с окислами металлов Pb, Zn, Cu, Fe, Al, корродируя таким образом металлическую аппаратуру, поэтому все нефтяные кислоты удаляют из нефтепродуктов в процессе очистки:

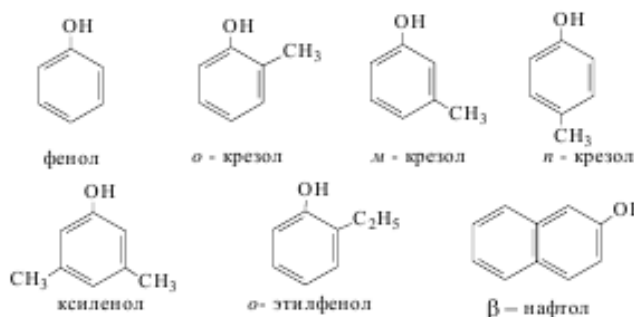


Со спиртами нефтяные кислоты дают эфиры:

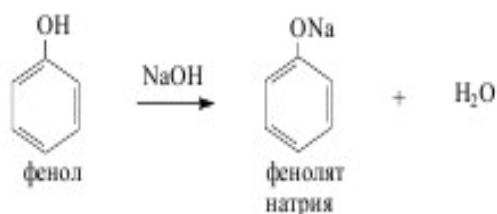


Получены также амиды, хлорангидриды и галоидпроизводные этих кислот.

Фенолы. Содержание их (в пересчете на кислые продукты) может достигать от 20% (в старых-палеозойских нефтях) до 70% (в молодых-кайнозойских).

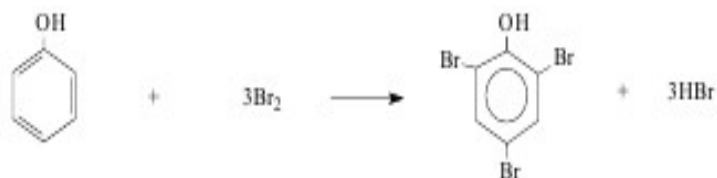


Фенолы обладают весьма реакционноспособными гидроксильной группой и ароматическим ядром. При обработке щелочью фенолы, подобно кислотам, образуют соли (феноляты):

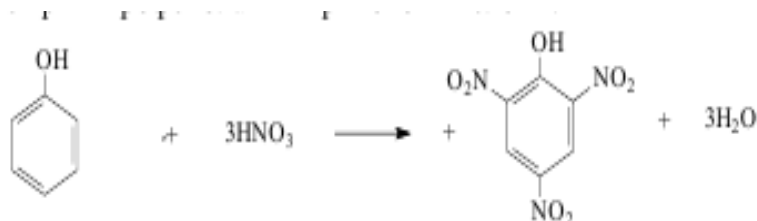


Вследствие этого фенолы отделяются от нефти или нефтяных фракций вместе с нафтеновыми кислотами.

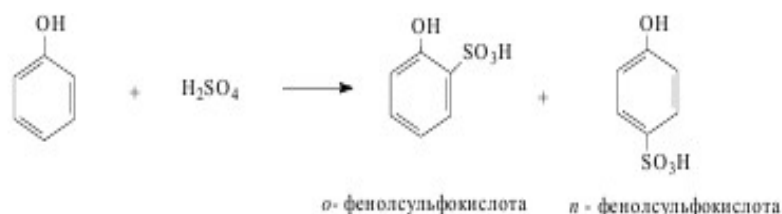
Галогенирование фенола под действием растворов галогенов протекает по ароматическому кольцу:



Нитрование концентрированной азотной кислотой приводит к образованию тринитрофенола - пикриновой кислоты:



При сульфировании фенолов концентрированной серной кислотой получают *o*- и *p*- фенолсульфо кислоты. При комнатной температуре преобладает орто-изомер, при 100°C – пара-изомер:

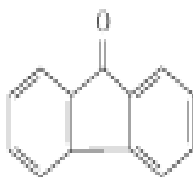


В присутствии катализаторов фенол конденсируется с альдегидами:

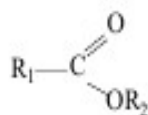


Реакция имеет большое практическое значение, так как лежит в основе получения пластических масс (фенолформальдегидных смол).

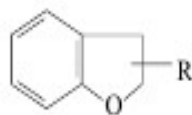
Нейтральные соединения. Одним из представителей этого класса соединений являются кетоны. Из бензиновой фракции калифорнийской нефти выделено 6 индивидуальных кетонов: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны. В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа флуоренона:



К нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти относят также сложные и простые эфиры, которые содержатся в высококипящих фракциях или нефтяных остатках. Простые эфиры, обнаруженные в нефтях, носят циклический характер:



сложный эфир



алкилдибензофуран (простой эфир)

Также обнаружены ди- и трибензофураны. Промышленное значение из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты и их соли - нафтенаты. Нафтеновые кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и масляных фракций, применяют для пропитки шпал, регенерации каучука и т.п. Отходы щелочной очистки – соли щелочных металлов (мылонафт) используют при изготовлении моющих средств для текстильного производства. Водный раствор (40%) натриевых солей нефтяных кислот применяют как высокоэффективное ростовое вещество (НРВ), стимулирующее рост сельскохозяйственных культур.

Тема 9

Тема . Сернистые и азотистые соединения, содержащиеся в нефтях

В смеси природных углеводородов (нефть) присутствуют органические гетероатомные соединения, в которых валентно или координационно с атомом углерода связаны атомы серы, азота, кислорода и ряда металлов. Например, в нефтях Волго-Уральского региона соотношение содержания (% масс.) серы, кислорода и азота примерно составляет 10:2:1 соответственно. В лабораторных условиях *органические соединения серы* могут быть выделены из нефти экстракцией ацетонитрилом или другими растворителями. Кроме того, в нефти может присутствовать свободная (элементарная) сера и сероводород. Суммарное содержание серы в нефтях находится в пределах 0,1-7,5% (до 0,5% - малосернистые, до 1% - сернистые, выше 1% - высокосернистые). Сероорганические соединения главным образом представлены *меркаптанами* (тиолы), общая формула $C_nH_{2n+1}SH$ ($n=2,3,4,\dots$), *сульфидами* $(C_nH_{2n+1})_2S$, *дисульфидами* $(C_nH_{2n+1})_2S_2$ и гетероциклическими соединениями, среди которых наиболее важными являются *тиофены* и *тиофаны* (гидрированные тиофены):

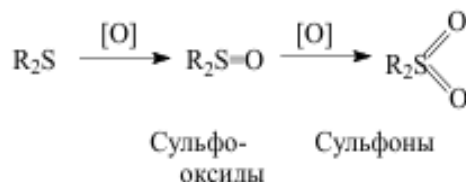


тиофен



тиофан

Как правило, соотношение между сульфидами, тиофенами и тиолами (% масс.) 10:20:1 соответственно. В частности, в бензиновую фракцию попадают тиолы C5-C9, сульфиды C6-C10, а в тяжелых фракциях и остаточных продуктах концентрируются алкилбензотиофены, дибензотиофены и другие полиалкилполициклические соединения. *Меркаптаны* активно реагируют с гидроксидами металлов и на этом основана технология их удаления смешиванием сырой нефти с водными растворами щелочей с последующим разделением слоев и осушкой. *Сульфиды* легко окисляются неорганическими окислителями, в частности перекисью водорода, до сульфоксидов и сульфонов:



Эти продукты в ряде случаев представляют интерес как эффективные флотореагенты, комплексообразователи и др.

Тиофены, и в первую очередь *бензотиофены* являются наиболее устойчивыми сероорганическими соединениями, и при обработке щелочью и нагревании их молекулы не разрушаются. Тиофены и бензотиофены содержатся преимущественно в средне- и высококипящих фракциях и нефтяных остатках. Количество атомов углерода в молекуле определяет температуру кипения и соответствующие сероорганические соединения попадают в бензиновую, керосиновую, дизельную фракции, масляные дистилляты.

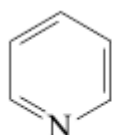
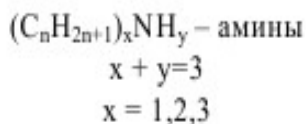
При добыче нефти сероводород и низшие (газообразные) меркаптаны представляют основную угрозу, поскольку они многократно ускоряют коррозию оборудования. Широко применяют добавки в буровые и промывочные жидкости, поглощающие эти соединения, а также подавляющие деятельность микроорганизмов, продуцирующих сероводород (так называемые сульфатовосстанавливающие бактерии). Сероорганические соединения крайне негативно влияют на процессы нефтепереработки и свойства в первую очередь светлых нефтепродуктов и масел. Это связано с их окислением

и образованием кислот, вызывающих коррозию. Особо вредное воздействие меркаптаны, сульфиды и тиофены оказывают на гетерогенные катализаторы важнейших процессов нефтепереработки (крекинг, платформинг и др.), приводя к их дезактивации и разрушению. Сероорганика в топливах сгорает с образованием оксидов, попадающих в окружающую среду, что совершенно недопустимо. Для разрушения и удаления содержащихся в дистиллятах сернистых соединений используют их реакцию с водородом на гетерогенных катализаторах при температуре 280-380°C (процесс гидрообессеривания):

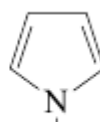


Образующийся сероводород окисляют кислородом воздуха до элементарной (свободной) серы, которая используется в качестве сырья в химической промышленности. Сернистые и высокосернистые нефти требуют масштабной гидроочистки, и это определяет их меньшую ценность (отечественная сернистая нефть на международном рынке стоит на 8-12\$/т дешевле, чем малосернистые нефти Персидского залива, Карибского бассейна и др.). Ряд сероорганических соединений находит применение в нефтепереработке и нефтехимии. Так, тиомочевина – $CS(NH_2)_2$ в отличие от мочевины, образует прочные межмолекулярные комплексы с изоалканами, что используется при их выделении из углеводородных фракций.

Азотсодержащие соединения в нефтях представлены главным образом алифатическими и ароматическими аминами, а также гетероароматическими соединениями (производные пиридина, пиррола и др.):



пиридин



пиррол

Суммарное содержание азота в нефтях колеблется в интервале от 0,05 до 0,5%. Амины и производные пиридина проявляют основные свойства, пиррол и его полициклические производные (порфирины) являются нейтральными соединениями. Отметим, что последние способны образовывать прочные комплексы с металлами, в первую очередь с никелем и ванадием. Содержание ванадия в нефтях достигает 1 кг/т, что обусловило создание специальной технологии деме­таллизации. В лабораторных и опытно-промышленных масштабах азотистые соединения извлекают из нефтей или нефтяных фракций экстракцией серной кислотой. Затем из кислоты их выделяют в свободном виде в результате нейтрализации щелочами. Плохо растворимые в кислотах нейтральные азотистые соединения связывают в прочные комплексы хлорным железом ($FeCl_3$) и экстрагируют водой, затем комплексы разрушают щелочами и азотистые соединения (пирролы, индолы, порфирины и др.) извлекают в свободном

виде.

Тема 10

Тема . Смолы, асфальтены, содержащиеся в нефтях

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. Их летучесть невелика, в бензиновый и керосиновый дистилляты они не попадают. Наиболее богаты смолисто-асфальтовыми веществами молодые нефти ароматического основания. Смолисто-асфальтовые вещества объединяют две большие группы высокомолекулярных соединений нефти - смолы и асфальтены, в химическом составе, строении и свойствах которых имеется много общего. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях и тяжелых остатках, где в основном они концентрируются, составляет от 9:1 до 7:1.

Смолы. Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Несмотря на различную природу нефтей различных месторождений, содержание углерода и водорода в смолах колеблется в сравнительно узких пределах (в % масс.): С – от 79 до 87; Н – от 9 до 11. В смолах нефтей различных месторождений содержание кислорода колеблется от 1 до 7% (масс.), серы - от десятых долей процента до 7-10%. В некоторых смолах содержится азот (до 2 %).

Смолы составляют от 70 до 90 % всех гетероорганических соединений нефти. Они богаче водородом, чем асфальтены, на 1-2%. Большую часть смол составляют нейтральные вещества. Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует асфальтогеновые кислоты. Они представляют собой вязкие, темные смолы, растворимые в спирте, бензоле, хлороформе.

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

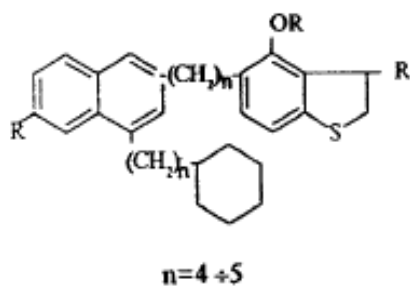
Смолы представляют собой очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твердые аморфные вещества от темно-коричневого до бурого цвета. Плотность их близка к 1,1 г/мл, молекулярная масса от 600 до 1000. Смолистые вещества термически и химически нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь при этом в *асфальтены*.

Смолы легко сульфатируются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой. Изучение смол и асфальтенов идёт по пути упрощения состава путём экстрагирования и концентрирования узких фракций, имеющих общие свойства:

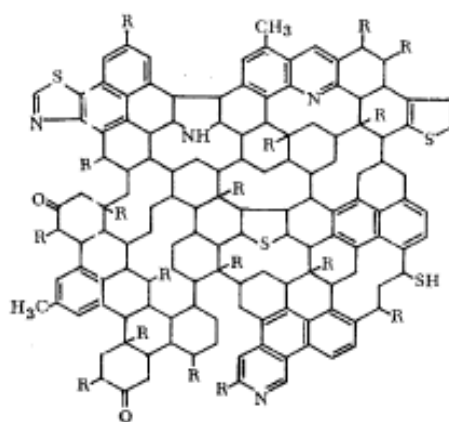


Попытки создать их «среднюю» молекулу привели к следующим структурам:

Смолы



Асфальтены



Асфальтены являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол несколько меньшим содержанием водорода и более высоким содержанием гетероатомов. Считают, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Асфальтены образованы циклическими, полиядерными конденсированными структурами, похожими на графит.

Асфальтены – порошкообразные вещества бурого или чёрного цвета. При нагревании они размягчаются, но не плавятся. При нагревании выше 300°C асфальтены превращаются в кокс и газы. Асфальтены химически активны. Они окисляются, сульфурются, галогенируются, нитруются, вступают в конденсацию с формальдегидом. При хранении на свету и при доступе воздуха они переходят в карбены, теряя растворимость. *Асфальтены* подвергают окислению до кислот, превращают в кокс и гудрон. Используют для гидрофобизации различных поверхностей. Смолы и асфальтены идут на переработку в более лёгкие традиционные нефтепродукты путём гидрокрекинга.

Однако они сами тоже находят применение в качестве антисептиков, ингибиторов биоразрушения (пропитка шпал) и др.

Неорганические компоненты нефти В нефтях встречаются соли и комплексы более 40 металлов и некоторых неметаллов. Минеральные компоненты принято разделять на три группы. 1-я группа: металлы переменной валентности – V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Zn, Ti, Pb, Ag и др. 2-я группа: щелочные и щелочноземельные металлы – Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg. 3-я 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). 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 термокаталитической. К тому же, высшие оксиды некоторых металлов (ванадий, хром, вольфрам) являются окислителями, имеют кислотный характер и усиливают коррозию металлов

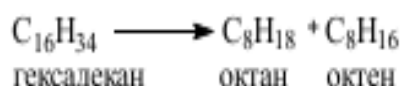
Тема 11

Тема . Основы нефтепереработки

Простейшим промышленным методом превращения тяжёлых углеводородов нефти в лёгкие является *термический крекинг* – расщепление больших молекул этих углеводородов под действием тепла и образование меньших молекул более лёгких углеводородов.

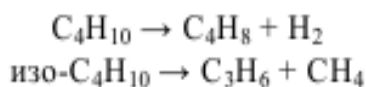
Крекинг является в химическом отношении сложным процессом, так как сырьё представляет собой смесь многих углеводородов, и они подвергаются превращениям в различных направлениях.

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



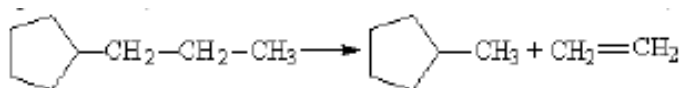
У низших алканов наблюдается также дегидрирование и распад с разрывом связи в конце углеродной цепи.

Изоалканы термически менее устойчивы, чем алканы нормального строения:

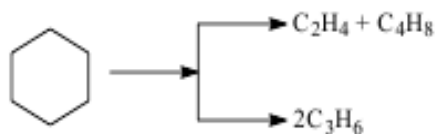


При крекинге *циклоалканов* происходят реакции:

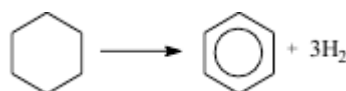
1 Деалкилирование (отщепление алкильных боковых цепей):



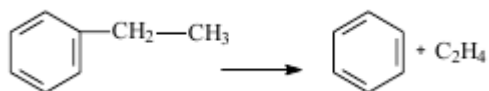
2 Распад кольца с образованием алкенов и диеновых углеводородов, а также алканов:



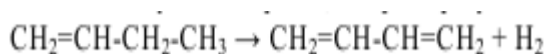
3 Дегидрирование шестичленных нафтенов с превращением в арены:



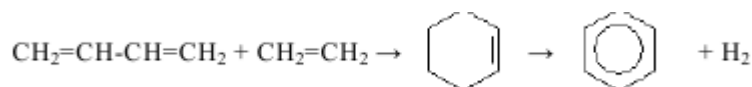
4.Арены с углеводородными цепями в условиях крекинга деалкилируются. При этом происходит образование аренов и алкенов, например, из тилбензола образуются бензол и этилен:



5.В результате дегидрирования при 600-650 °С начинают появляться очень реакционноспособные диеновые углеводороды, например бутадиен-1,3:



6.При взаимодействии диенов с олефинами происходит *циклизация* углеводородов с прямой цепью и *ароматизация* образующихся циклоолефинов:



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

Кроме того, они могут вступать в реакции алкилирования, изомеризации, циклизации как друг с другом, так и с другими углеводородами с образованием углеводородов изостроения, нафтенных и аренов.

С повышением температуры место разрыва связи С-С сдвигается к краю цепи с образованием углеводородов с короткими цепями вплоть до метана, однако и метан при температурах выше 820 °С начинает разлагаться на углерод и водород. С ростом температуры, ввиду разной зависимости свободной энергии от температуры, термодинамическая стабильность углеводородов с одинаковым числом атомов углерода неодинакова и образует ряд:

арены > олефины > нафены > парафины.

Следовательно, повышение температуры способствует накоплению аренов в продуктах крекинга.

Термический крекинг подразделяется на жидкофазный (переработка тяжёлых фракций и остатков от переработки нефти, а также лёгких фракций - лигроина, керосина, газойля при 460-560 °С и давлении 2-7 МПа) и парофазный (переработка гудрона, битума и крекинг-остатков при 550-600 °С и нормальном давлении).

Газы термического крекинга - смесь предельных и непредельных углеводородов: этана, этилена, пропана, пропилена, бутанов, бутиленов, пентанов и др. - служат сырьём для химических синтезов. Крекинг-остаток используется главным образом как котельное топливо.

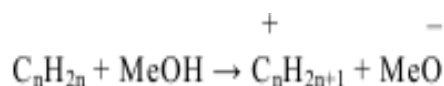
В случае, если целевым продуктом термических процессов должен быть не бензин, а газы и жидкие ароматические углеводороды, используется *пиролиз*.

В отличие от термического крекинга при *пиролизе* расщепление углеводородов происходит в паровой фазе при атмосферном давлении и повышенной до (670-720 0С) температуре. В результате глубокого распада и вторичных реакций синтеза из керосина или легкого газойля получают до 50 % газа, ароматические углеводороды и смолу. Газы пиролиза отличаются от газов крекинга повышенным содержанием этилена, пропилена, бутадиена. Из жидких продуктов пиролиза получают бензол, толуол, ксилол, нафталиновое масло, из которого выделяется нафталин, и пек-сырьё для получения кокса.

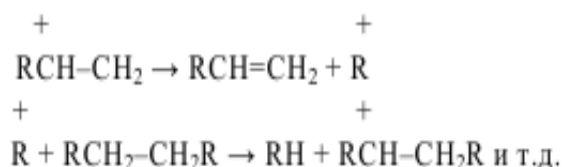
Высоковязкие нефтяные остатки используют для переработки *коксованием*. *Коксование* - процесс глубокого разложения нефтяных остатков без доступа воздуха при атмосферном давлении и температуре 450-500 0С. Коксованием мазута, битума, гудрона, смолы, крекинг - остатков и других отходов удаётся максимально увеличить выход светлых нефтепродуктов. При этом из высоковязких остатков наряду с беззольным нефтяным коксом, применяемым как топливо и сырьё для производства электродов, получают газ, автомобильный бензин, дизельное и котельное топливо. Однако образующийся при коксовании автомобильный бензин имеет низкое качество и невысокие антидетонационные свойства.

При *каталитическом крекинге* расщепление углеводородов осуществляется на алюмосиликатах – типичных катализаторах ионных реакций. В их присутствии реакции идут не по свободнорадикальному механизму, как при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию положительно заряженных карбониевых ионов.

Последние образуются из олефинов:



Ионы карбония неустойчивы и способны распадаться на молекулу олефина и ион карбония с более короткой углеродной цепью. Кроме того, они могут отнимать водород в виде гидрид-иона от других нейтральных молекул, также превращая их в ионы карбония. Благодаря этому развивается ионно-цепной процесс расщепления парафинов:



Каталитический крекинг характеризуется, помимо реакции расщепления, реакциями *изомеризации* и перераспределения водорода (дегидрирование и гидрирование). Алканы крекируются с образованием более лёгких предельных и непредельных углеводородов. Алкены изомеризуются в углеводороды с разветвлённой цепью, а также замыкаются в цикл с последующим гидрированием, что приводит к образованию аренов. Циклоалканы в результате дегидрирования также превращаются в арены.

Тема 12

Тема . Термодинамика и кинетика термических процессов переработки нефти. Термокаталитические превращения углеводородов нефти.

Термодинамика и кинетика термических процессов переработки нефти

Энергия Гиббса ΔG или **изобарно –изотермический потенциал** - это та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу. Если при выбранных условиях запас энергии Гиббса уменьшается (т.е. $\Delta G < 0$), это означает, что часть внутренней энергии системы превращается в работу, в данном случае в работу по деструкции углеводородов, и реакция *самопроизвольно будет протекать слева направо*.

Термодинамические расчеты позволяют определить условия протекания процесса и вероятность образования того или иного продукта реакции. По величине ΔG может быть рассчитана константа равновесия K_p . Зная константу равновесия K_p , алгебраическим путем можно подсчитать достижимые выходы продуктов реакции.

В процессе исследования технолог на основе термодинамических расчетов устанавливает, является ли благоприятным для целевого выхода продукта, выбранное направление протекания процесса. Но ему также необходимо знать с какой приемлемой для технологических целей скоростью будет протекать термический процесс, и за какое время достигается необходимая степень превращения. Эти данные получают из основных понятий химической кинетики.

Химическая кинетика - наука о механизмах и скоростях химических реакций. Установление механизма протекающих процессов и определение их скорости – одна из важнейших задач в решении технологических проблем.

Под **скоростью реакции** подразумевают скорость реагирования - или изменение концентрации реагирующего вещества в единицу времени и в единице объема. Степень превращения реакции определяет полноту (или глубину) протекания реакции. Степень превращения можно выразить через концентрации:

$$\frac{C_0 - C}{C_0}$$

где C_0 – концентрация исходного вещества в начальный период реакции

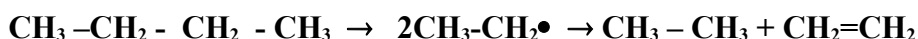
C – концентрация исходного вещества к моменту времени t .

Большинство реакций углеводородов нефти характеризуются небольшими скоростями и соответственно большими энергиями активации. **Энергия активации** – это минимальная дополнительная энергия, которую нужно сообщить исходным веществам, чтобы произошла реакция. Энергия активации реакций крекинга, определяющая их скорости колеблется в пределах 200- 280 кДж/моль.

Если сравнивать энергии связи, можно сделать вывод, что в первую очередь будут разрываться связи углерод-гетероатом с выделением летучих гетеросоединений (обычно это - CO_2 , H_2S , H_2O , NH_3 и др.), а затем будут распадаться соединения, содержащие связи

C-C и C-H. Причем в случае парафинов менее прочны связи углерод-углерод, а у аренов углерод-водород.

Продукты радикальной термической деструкции по связям C-C стабилизируются за счет образования более легкого парафина и олефина:



Таким образом, соотношение энергий активации реакций деструкции связей так же способствует образованию низкомолекулярных летучих веществ и высокомолекулярных ароматических систем, как и термодинамические характеристики этих процессов.

Для увеличения скорости процессов крекинга приходится повышать температуру или применять катализаторы. Как известно, для большинства реакций при повышении температуры на каждые 10⁰C скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

Обычно повышением температуры и достигается требуемая степень превращения исходного сырья. Однако на практике часто бывают случаи, когда приходится повышать температуру в ущерб термодинамической вероятности, с тем, чтобы получить реальный выход продуктов реакции. Хотя при этом возможен выход и с малыми равновесными концентрациями, т.е. с небольшим значением константы равновесия (Kp) для данной реакции.

Энергии разрыва некоторых химических связей

Связь	Соединения	Энергия разрыва связи, кДж/моль
C-C	парафины	332
C=C	олефины	588
C≡C	ацетиленовые	823
C-C	нафтены	385
C-C	ароматические	610
C _{ар} -C _{алк}	C ₆ H ₅ -CH ₃	384
C-H	парафины	413
C _{ар} -H	ароматические	434
C-COON	кислоты	230
C-S	сульфиды	138
C _{ар} -OH	фенолы	293
C-O	эфирь	376
C-N	амины	334

Термокаталитические превращения углеводородов нефти

В нефтепереработке наиболее распространены каталитические процессы получения топлив – **каталитический крекинг**, **риформинг**, гидроочистка, алкилирование, изомеризация и гидрокрекинг. Каталитические гидроочистка и гидрокрекинг используются также для производства высококачественных нефтяных масел и парафинов.

Присутствие **катализаторов** позволяет: 1) снизить энергию активации реакции; 2) повысить скорость реакции; 3) понизить температуру процесса. В

нефтепереработке *каталитические реакции делят на кислотно-основные (ионные) и окислительно-восстановительные.*

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

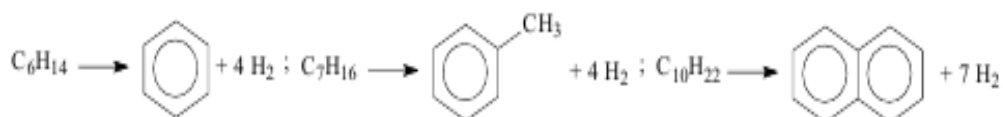
Окислительно-восстановительные каталитические реакции связаны с переходом электронов и протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи. Это реакции окисления, гидрирования и др.

Катализаторы характеризуются: селективностью (избирательностью), активностью и сроком службы. *Селективность* – способность катализатора ускорять только одну или несколько химических реакций определённого типа из числа термодинамически вероятных. *Активность* характеризуется количеством катализатора, необходимым для превращения определённого количества исходных веществ в конечные продукты за единицу времени. Зависит от поверхности катализатора (используют шарики, гранулы, таблетки, часто наносят на носитель с пористой поверхностью – уголь, песок, пемза, кирпич и др.). *Активаторы* (промоторы) могут: увеличить поверхность катализатора и сохранить её в ходе процесса – структурные промоторы; изменять химическое строение поверхности, увеличивая число центров координации молекул реагентов – химические промоторы. *Срок службы.* Утомление катализатора – снижение его активности. Отложение продуктов на поверхности (смолы, кокс); каталитические яды необратимо реагируют с активными центрами поверхности (S; H_2S ; P; Cl и др.). На поверхность влияют температура и давление. Регенерация катализатора – отложения отделяют механически, остаток выжигают в потоке воздуха; окисленные катализаторы оживляют восстановлением водородом. В качестве катализаторов обычно используют алюмосиликаты (цеолиты) с активирующими добавками, в том числе с редкоземельными элементами. Также используют кислоты, соли, металлы и их оксиды.

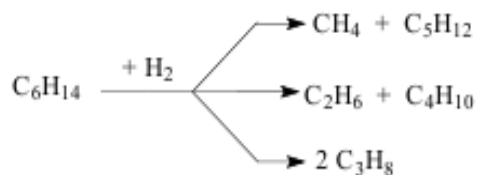
Каталитический крекинг - процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый в присутствии катализатора. Протекает по цепному катионному механизму. Для каталитического крекинга характерны, помимо реакции расщепления, изомеризация и дегидрирование. Алканы изомеризуются в углеводороды с разветвлённой цепью, а также циклизуются с последующим гидрированием, что приводит к образованию аренов. Нафтены в результате дегидрирования также превращаются в арены. Арены с длинными боковыми цепями в условиях крекинга дезалкилируются (отщепляются боковые группы) с образованием бензола и непредельных углеводородов. Повышение качества светлых нефтепродуктов и в особенности увеличение октанового числа бензинов и повышение их стабильности может быть достигнуто использованием каталитического риформинга.

Каталитический риформинг, которому подвергают бензино-лигроиновые фракции, является своеобразным крекингом, который, в отличие от каталитического крекинга, проводится под давлением в среде водорода и в присутствии катализаторов другого типа. Использование водорода и катализаторов позволяет не только затормозить отложение кокса на катализаторе, но и значительно снизить содержание серы в бензине при получении его из сернистых нефтяных фракций. Такой эффект достигается каталитическим отщеплением атомов серы и их последующим гидрированием, что позволяет связать серу до газообразного, легко отделяемого сероводорода. Наибольшее распространение получил так называемый *платформинг* - процесс каталитической переработки лёгких нефтяных фракций, проводимый на платиновом катализаторе (платина на окиси алюминия) в среде водорода при температуре 5000С. В ходе каталитического риформинга алканов протекают реакции *изомеризации и дегидроциклизации.* *Изомеризация* протекает по карбкатионному

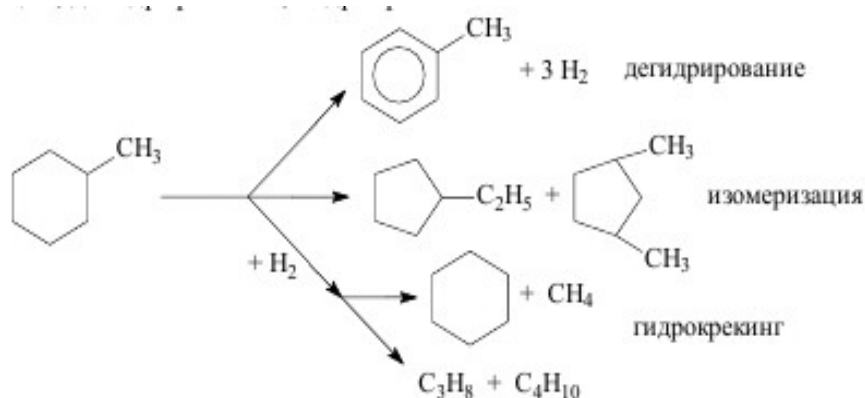
механизму и приводит к образованию малоразветвлённых алканов. **Дегидроциклизация** заключается в превращении алканов в арены:



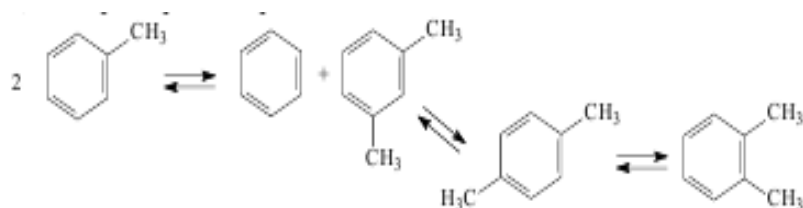
Каталитический риформинг часто реализуется как **гидрокрекинг** – крекинг, осуществляемый под давлением газообразного водорода. В этом случае из алканов образуются алканы меньшей молекулярной массы:



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.

Тема 13

Тема . Каталитический крекинг

Каталитический крекинг является одним из основных методов получения высокооктановых бензинов. Преимущества каталитического крекинга в основном состоят из следующих моментов:

1. в результате общего ускорения процесса процесс можно проводить при более низких температурах и при низких давлениях,
2. селективное действие катализатора ускоряет такие процессы, которые приводят к накоплению в крекинг-бензине ароматических, изопарафиновых и изоолефиновых, обладающих большим октановым числом.

Самая крупная в мире установка каталитического крекинга – это нефтеперерабатывающий завод компании «Эксон» в Линдене, штат Нью-Джерси, США. Он перерабатывает в день **19.077.000л** сырой нефти.

Реакции крекинга – это реакции, протекающие с увеличением объема, поскольку при крекинге деструктивное разрушение больших по размеру молекул образует еще большее количество малых молекул. Каталитический крекинг проводят при температуре 450-480⁰С, как правило, при атмосферном давлении и разбавлении водяным паром. Это способствует смещению равновесия реакции (идущей с увеличением объема) в сторону продуктов, а также снижает коксообразование.

Осаждение твердых продуктов реакции на активных центрах катализатора отравляет его, и для очистки поверхности кокс выжигают горячим воздухом.

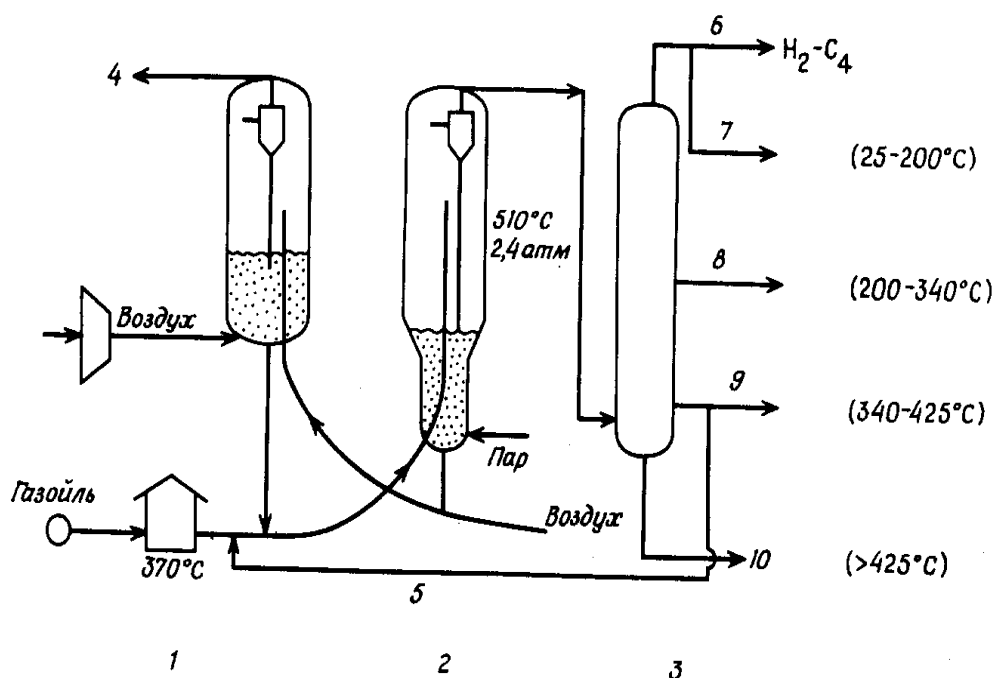


Рис. 1-1. Схема потоков в процессе каталитического крекинга. 1 – регенератор; 2 – реактор; 3 – разделитель; 4 – отходящий газ к испарителю (675⁰С, 2,1 атм); 5 – р-сайкл; 6 – легкий газ H₂ – C₄; 7 – катализат, фракция 25 – 200⁰С; 8 – легкий катализат, фракция 200 – 340⁰С; 9 – тяжелый катализат, фракция 340 – 425⁰С; 10 – остаточная фракция > 425⁰С.

Как и в случае термодеструкции, при каталитическом крекинге **повышение температуры приводит к увеличению выхода газообразных углеводородов и снижению выхода жидких углеводородов**. При этом средняя молекулярная масса веществ газовой и жидкой фаз снижается, а также увеличивается коксообразование.

Последовательность крекинга отдельных видов углеводородов определяется не скоростями превращений, как при термическом крекинге, а способностью отдельных компонентов адсорбироваться на поверхности катализатора. Последовательность реакций углеводородов при каталитическом крекинге следующая:

ароматические — непредельные, нафthenовые, парафиновые.

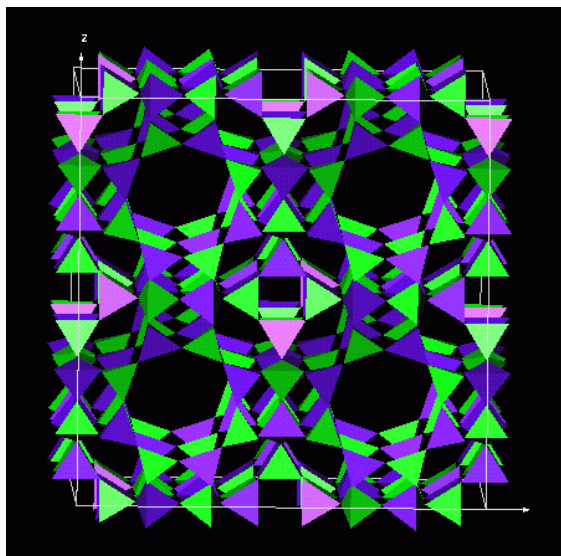
Ароматические углеводороды, обладая наибольшей адсорбционной способностью, в первую очередь образуют на поверхности катализатора адсорбционный слой и претерпевают превращения. При этом конденсированные ароматические углеводороды дают кокс, а алкилированные ароматические углеводороды расщепляются по связи $C_{ар}-C_{ал}$ с образованием простейших ароматических и непредельных углеводородов.

Непредельные углеводороды могут подвергаться реакциям перераспределения водорода, при которых образуются насыщенные углеводороды и глубоко ненасыщенные, дающие коксовые отложения на катализаторе. Благодаря превращениям, которые претерпевают непредельные углеводороды, бензины каталитического крекинга содержат мало олефинов.

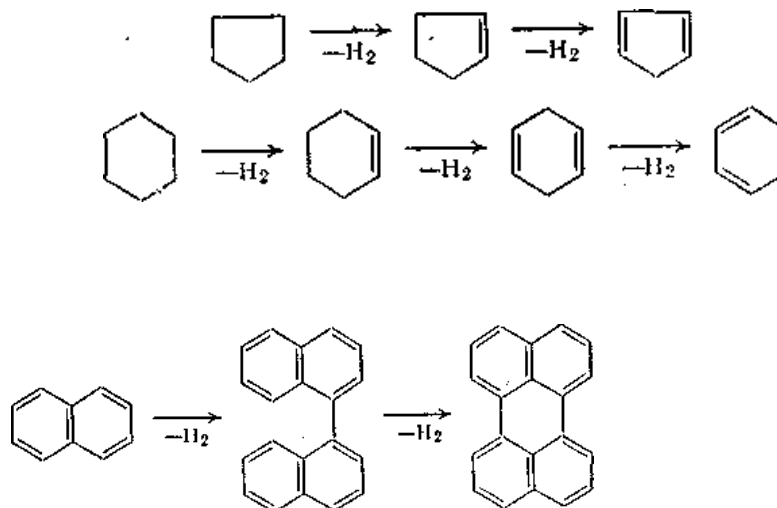
Нафthenовые углеводороды подвергают крекингу с раскрытием кольца, изомеризацией, дегидрированием с получением ароматических углеводородов и продуктов уплотнения, частично остающихся на катализаторе.

Парафиновые углеводороды подвергаются расщеплению в последнюю очередь. Таким образом, для каталитического крекинга характерны процессы **ароматизации, изомеризации, образования газообразных продуктов и кокса**. Кокс откладывается на поверхности катализатора, препятствует доступу к ней молекул углеводородов и делает катализатор неактивным. Для восстановления активности, катализатор должен быть подвергнут регенерации.

Химия крекинга - это химия сильных кислот, углеводородов, карбониевых ионов и цеолитов. Цеолитные катализаторы, называемые также молекулярными ситами, представляют собой твердые вещества с кристаллической структурой, имеющие примерно одинаковые поры, по величине соизмеримые с молекулами.



Катализатор как правило отбирает из сырья и сорбирует на себе прежде всего те молекулы, которые способны достаточно легко дегидрироваться, то есть отдавать водород. Образующиеся при этом непредельные углеводороды, обладая повышенной адсорбционной способностью, вступают в связь с активными центрами катализатора. По мере роста непредельности (ненасыщенности связей) происходит полимеризация углеводородов, появляются смолы - предшественницы кокса, а затем и сам кокс:



Высвобождающийся водород принимает активное участие в других реакциях, в частности гидрокрекинга, изомеризации и др., в результате чего продукт крекинга обогащается углеводородами не просто легкими, но и высококачественными - изоалканами, аренами, алкиларенами с температурами кипения 80 - 195° С. Это и есть широкая бензиновая фракция, ради которой ведут каталитический крекинг тяжелого сырья. Но происходит также и образование более высококипящих углеводородов - фракций дизельного топлива, относящиеся к светлым нефтепродуктам.

Типичные параметры каталитического крекинга при работе на вакуум-дистилляте (фракция 350 - 500 °С): **температура 450 - 480 °С и давление 0,14 - 0,18 МПа.**

После каталитического крекинга получают углеводородные газы (20%), бензиновую фракцию (50%), дизельную фракцию (20%). Остальное приходится на тяжелый газойль или крекинг-остаток, кокс и потери.

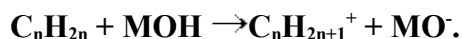
Выход кокса может достигнуть 5%. Это накладывает особые требования на технологию крекинга, потому что по мере закоксовывания активных центров катализатор работает все хуже и, в конце концов, вообще прекращает выполнять свои функции. Теперь его надо регенерировать. Обычно для этого кокс с катализатора выжигают воздухом при 700 - 730°С.

Особенностью катализаторов каталитического крекинга является их быстрая дезактивация. Поры катализатора закоксовываются через 10-15 минут работы. Поэтому крекинг чередуют с процессом регенерации катализатора. Каталитические процессы с частой сменой циклов работы и регенерации получили название циклических.

Регенерация заключается в выжигании кокса и смолистых отложений с поверхности катализатора воздухом при 540-680°С. Для предохранения катализатора от местных перегревов воздух разбавляют инертными газами.

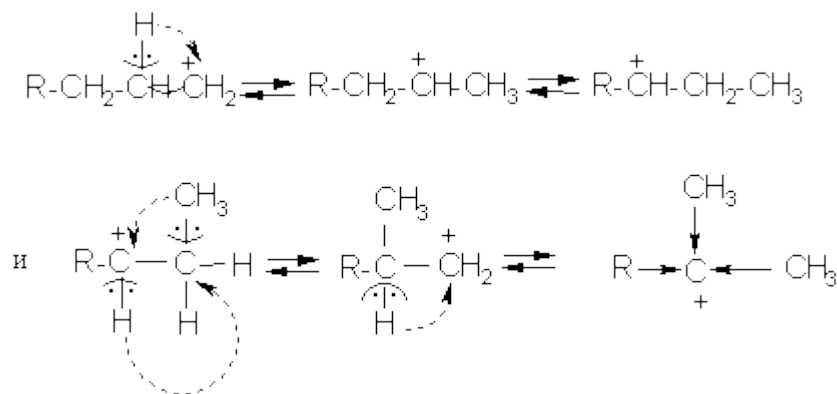
Наиболее распространенной теорией кат крекинга на алюмосиликатных катализаторах, в настоящее время является теория **карбоний-иона**. В основе этой теории лежат следующие положения: ионы карбония содержат 3х валентный положительно заряженный атом водорода. Активные промежуточные частицы- ионы карбония- образуются при взаимодействии катализатора с олефинами, которые, хоть и

небольшом количестве, могут образовываться вследствие термодеструкции исходного углеводородного сырья:

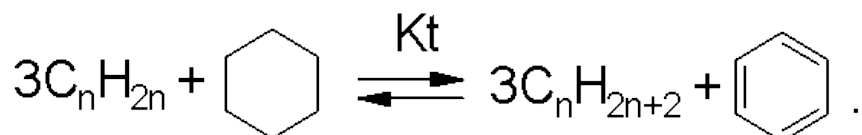


Ионы карбония $C_nH_{2n+1}^+$ неустойчивы и способны распадаться на молекулы олефина и новый ион карбония, с более короткой углеродной цепью. Такой ион достаточно легко отрывает водород в виде гидрид-иона от исходных нейтральных молекул. В результате этой реакции образуется углеводород с короткой цепью, и регенерируется ион карбония. Таким образом, развивается цепной процесс расщепления парафинов.

Карбокатион менее стабилен, чем радикал равной молекулярной массы и той же структуры, поэтому для него облегчаются реакции изомеризации. Они связаны с перестройкой углеродного скелета молекулы и гидридным переносом. Изомеризация возможна и для радикалов, но в этом случае она происходит более медленно, чем другие реакции с их участием, а поэтому доля изомерных углеводородов среди продуктов некаталитической деструкции мала. В результате изомеризации карбокатиона образуются более разветвленные и, соответственно, более стабильные частицы, например:



В результате подобных превращений состав продуктов каталитического крекинга обогащен изомерными углеводородами, за счет чего октановое число бензина каталитического крекинга повышено по сравнению с бензином термического крекинга. Этот эффект усиливается вследствие каталитического перераспределения водорода между олефинами и нафтенами, присутствующими в реакционной массе:



Арены, как и разветвленные парафины, повышают детонационную стойкость моторных топлив, поэтому бензин каталитического крекинга оказывается более высококачественным, чем продукт термического крекинга с тем же интервалом температур кипения.

Обрыв цепи происходит при взаимодействии карбокатиона с основным центром катализатора, при этом карбокатион теряет протон и превращается в олефин.

Выводы: По сравнению с термическим крекингом процесс протекает значительно быстрее, при этом происходит не только расщепление молекул углеводородов, но и их изомеризация, т.е. образуются углеводороды с разветвленной цепью атомов углеродов. Бензин каталитического крекинга по сравнению с бензином термического крекинга обладает еще большей детонационной стойкостью, ибо в нем содержатся углеводороды с разветвленной цепью углеродных атомов.

Тема 14

Тема . Каталитический риформинг

Бензины являются одним из основных видов горючего для двигателей современной техники. Производство бензинов является одним из главных в нефтеперерабатывающей промышленности и в значительной мере определяющим развитие этой отрасли. Развитие производства бензинов связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива - детонационную стойкость бензина, оцениваемую октановым числом.

Каталитический риформинг бензинов является важнейшим процессом современной нефтепереработки и нефтехимии. Он служит для одновременного получения высокооктанового базового компонента автомобильных бензинов, ароматических углеводородов - сырья для нефтехимического синтеза - и водородосодержащего газа - технического водорода, используемого в гидрогенизационных процессах нефтепереработки.

Каталитический риформинг является в настоящее время наиболее распространенным методом каталитического облагораживания прямогонных бензинов. Установки каталитического риформинга имеются практически на всех отечественных и зарубежных нефтеперерабатывающих заводах.

Сырьем каталитического риформинга служат **бензиновые фракции с началом кипения не ниже 60-62°C**, поскольку в самых легких фракциях бензина не содержатся углеводороды с шестью атомами углерода и присутствие легких фракций в сырье вызывает ненужное газообразование.

Обычно риформингу подвергают фракцию, выкипающую в пределах 85-180°C. Повышение конца кипения способствует коксообразованию и потому нежелательно. С повышением начала кипения растет выход бензина, так как более тяжелые нафтеновые и парафиновые углеводороды легче подвергаются ароматизации. Однако фракции с началом кипения 105 или 140°C применяют обычно в тех случаях, когда более легкие фракции направляют на отдельную установку риформинга для получения индивидуальных ароматических углеводородов.

Решающее значение имеет углеводородный состав исходного бензина: **чем больше сумма нафтеновых и ароматических углеводородов в бензине, тем селективнее процесс, т.е. тем больше выход катализата и соответственно меньше выход продукта побочных реакций гидрокрекинга - углеводородного газа.**

Подготовка сырья риформинга включает **ректификацию и гидроочистку**. Ректификация используется для выделения определенных фракций бензинов в зависимости от назначения процесса. При гидроочистке из сырья удаляют примеси (сера, азот и др.), отравляющие катализаторы риформинга, а при переработке бензинов вторичного происхождения подвергают также гидрированию непредельные углеводороды.

Бензиновые фракции разных нефтей отличаются по содержанию нормальных и разветвленных парафинов, пяти- и шестичленных нафтенов, а также ароматических углеводородов. Однако распределение углеводородов в каждой из этих групп в достаточной мере постоянно. За исключением бензинов нафтеновых нефтей,

производство которых весьма ограничено, среди парафинов значительно преобладают углеводороды нормального строения и **монометилзамещенные** структуры. Относительное содержание более разветвленных изопарафинов невелико.

Нафтены представлены преимущественно гомологами циклопентана и циклогексана с одной или несколькими замещающими алкильными группами. Такой состав, при содержании 50-70% парафинов и 5-15% ароматических углеводородов в бензинах, обуславливает их низкую детонационную стойкость. **Октановые числа бензиновых фракций, подвергаемых каталитическому риформингу, обычно не превышают 50.**

Каталитический риформинг - сложный химический процесс, включающий разнообразные реакции, которые позволяют коренным образом преобразовать углеводородный состав бензиновых фракций и тем самым значительно улучшить их антидетонационные свойства.

Основой процесса служат **три типа реакций**. Наиболее важны перечисленные ниже реакции, приводящие к образованию ароматических углеводородов: дегидрирование шестичленных нафтен, дегидроизомеризация пятичленных нафтен, ароматизация (дегидроциклизация) парафинов.

Изомеризация углеводородов - другой тип реакций, характерных для каталитического риформинга. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтен изомеризации подвергаются как парафины, так и ароматические углеводороды.

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

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

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

Промышленный процесс каталитической ароматизации, несмотря на пятидесятилетний период существования, непрерывно совершенствуется. Это сопровождается столь же непрерывным совершенствованием катализаторов риформинга. Алюмомолибденовый катализатор ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) был первым катализатором риформинга, нашедшим промышленное применение. Попытки использования других оксидных катализаторов ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) к успеху не привели.

Алюмомолибденовый катализатор, как и современные катализаторы риформинга, катализирует реакции ароматизации, изомеризации и гидрокрекинга углеводородов. Однако селективность его в реакциях ароматизации, особенно парафинов, значительно ниже, а скорость закоксовывания намного больше. Тем не менее, это не явилось препятствием для промышленного использования во время второй мировой войны риформинга на алюмомолибденовом катализаторе, так как процесс служил для производства толуола и компонентов авиационных бензинов.

В конце 40-х годов, когда возникла потребность в экономичном процессе каталитического риформинга для улучшения качества автомобильных бензинов, стали впервые применять более эффективный катализатор - **платиновый**. На протяжении последующих десяти лет платиновые катализаторы вытеснили оксидные, а широкие исследования привели к созданию разных их модификаций для процесса каталитического риформинга.

Существенным фактором процесса риформинга является **парциальное давление водорода**. В обратимой реакции дегидрогенизации нафтен равновесие сдвигается

вправо с повышением температуры и снижением давления. В то же время повышение парциального давления водорода способствует подавлению побочных реакций уплотнения образующихся непредельных углеводородов, приводящих в итоге к отложениям кокса на катализаторе и падению активности последнего. Исходя из этих соображений, для всех модификаций промышленных установок риформинга предусматривалось повышенное давление, которое определялось в первую очередь активностью катализатора.

С переходом на платиновый катализатор изменились технологический режим и схема процесса риформинга. Более высокая активность платинового катализатора позволила повысить давление в системе и снизить температуру. В то же время возросла объемная скорость подачи сырья. Более низкая температура и повышенная селективность катализатора позволили увеличить продолжительность его безрегенерационной работы.

Каталитический риформинг - один из крупнотоннажных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Суммарная мощность каталитического риформинга шести наиболее развитых стран составляет ~270 млн. т/год по сырью. При классификации различных модификаций каталитического риформинга за основу принимают систему окислительной регенерации катализаторов. Наиболее широкое применение нашли процессы риформинга со стационарным слоем катализатора, для которых условия процесса выбраны таким образом, чтобы обеспечить длительность межрегенерационного цикла 0,5-1 год и более.

Совершенствование процесса каталитического риформинга прежде всего связано с повышением эффективности применяемых катализаторов. Свойства катализаторов в значительной мере предупредили технологию риформинга. Одновременно происходило совершенствование аппаратного оформления процесса.

Выводы: Каталитический риформинг - один из крупнотоннажных процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Суммарная мощность каталитического риформинга шести наиболее развитых стран составляет ~270 млн. т/год по сырью. При классификации различных модификаций каталитического риформинга за основу принимают систему окислительной регенерации катализаторов.

Тема 15

Тема . Окисление углеводородов. Основные кислородсодержащие продукты нефтехимии

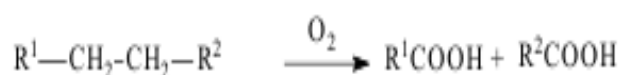
Окисление углеводородов до углекислого газа и воды (сжигание, горение) широко используется для получения тепла и совершения работы:



При этом углеводороды теряются безвозвратно, поскольку в настоящее время проблема регенерации углекислого газа в промышленном масштабе не решена. Неполное, контролируемое селективное окисление углеводородов различного строения до ценных и полезных в практическом значении продуктов и мономеров является важнейшей составной частью нефтехимии. В этих реакциях широко используются различные окислители – молекулярный кислород и озон, перекиси, минеральные кислоты, окислы и соли металлов переменной валентности и др. Часто в ходе

окислительных превращений имеет место разрушение (деструкция) углеводородного скелета и образуется несколько молекул с меньшим числом атомов углерода. Окисление насыщенных и алкилароматических углеводородов в жидкой фазе протекает по механизму *цепной*, свободно-радикальной реакции с промежуточным образованием *гидропероксидов*, быстрый распад которых приводит к молекулярным продуктам и новым радикалам, продолжающим цепное окисление.

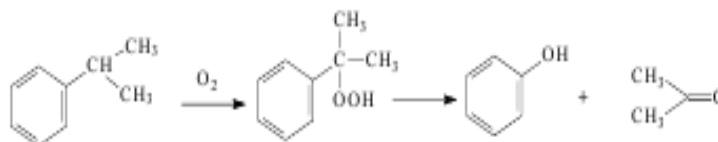
Получение синтетических жирных кислот (СЖК) является одним из первых промышленных нефтехимических процессов окисления. Сырье представляет собой смесь твердых парафинов C20 – C40, полученных *депарафинизацией* масляных фракций. Окислителем выступает кислород воздуха, процесс осуществляется при 110 – 150°C, в качестве *катализатора используются окислы и соли металлов* переменной валентности в высшем состоянии окисления:



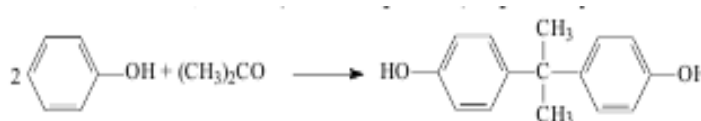
Реакция протекает с разрывом углерод-углеродных связей и образуется смесь кислот C4-C20, которую после выделения из реакционной массы подвергают дистилляции и, как правило, разделяют на фракции по числу атомов углерода в молекуле: C2-C7, C7-C9, C10-C16, C17-C20.

Применение СЖК находят в производстве поверхностно-активных веществ, фотореагентов, ингибиторов коррозии, пластификаторов и др.

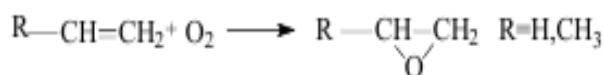
Гордость отечественной нефтехимии – разработанный в СССР в середине XX века метод жидкофазного окисления изопропилбензола (кумола) до фенола и ацетона:



Ключевой стадией является кислотно-катализируемое разрушение гидроперекиси кумола при 50-600С. В определенных условиях конденсация фенола с ацетоном приводит к ценному соединению – 2,2-бис(4'-оксифенил)-пропану:

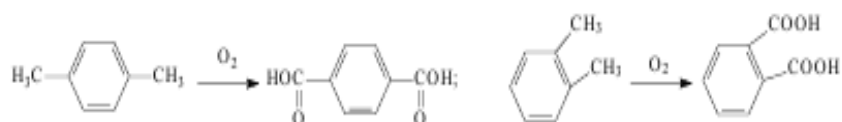


Важнейшими продуктами нефтехимии являются простейшие α-окиси – окись этилена и окись пропилена. Их получают при 200 – 300°C реакцией соответствующего олефина с кислородом воздуха в присутствии различных катализаторов (чаще всего серебро, осажденное на инертных носителях – силикагель, Al₂O₃ и др.):



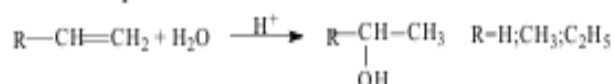
Целевые α-окиси используются для получения гликолей и полигликолей, алканоаминов, простых, сложных эфиров и др.

Окисление метильных групп в орто- и пара-ксилолах приводит к фталевым кислотам:

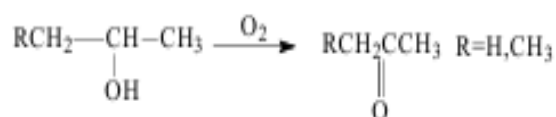


На основе терефталевой кислоты производится широкая гамма синтетических волокон, эфиры орто-фталевой кислоты применяются в качестве пластификаторов.

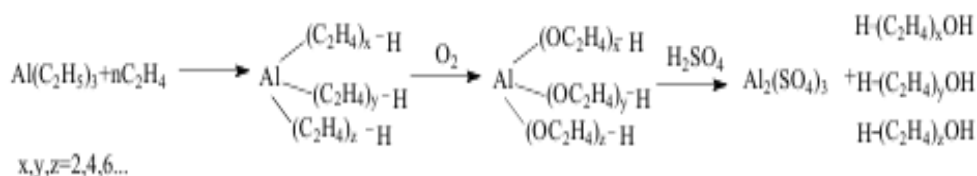
В число основных кислородсодержащих продуктов нефтехимии входят этанол, пропанола и бутанола. Общим методом получения этанола, втор-пропанола и втор-бутанола является кислотнокатализируемая гидратация этилена, пропилена и бутилена соответственно:



Окислительное дегидрирование вторичных спиртов приводит к кетонам:

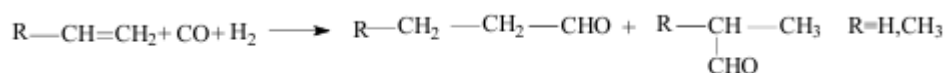


Современный метод получения высших жирных спиртов (ВЖС) основан на реакции этилена с алюминийорганическими реагентами. Триэтилалюминий реагирует с молекулами этилена с образованием высших алюминийорганических соединений, которые окисляются кислородом до алколюлятов алюминия:



Сернокислый гидролиз последних приводит к требуемой смеси ВЖС с четным числом атомов углерода.

Ряд кислородсодержащих соединений (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты и др.) образуются при каталитическом газофазном взаимодействии олефинов со смесью монооксида углерода и водорода (синтез-газ). Из этилена образуется пропионовый альдегид, из пропилена - масляные альдегиды нормального и изоостроения:



В целом ассортимент кислородсодержащих продуктов современного нефтехимического синтеза включает сотни различных соединений, упомянем аллиловый спирт, глицерин, эпихлоргидрин, циклогексанол, циклогексанон, монохлоруксусную кислоту и др.

Тема 16

Тема . Методы очистки нефти, газа и нефтепродуктов

В результате прямой перегонки и крекинга нефти получают различные **дистиллаты**. Однако эти дистиллаты не являются готовыми товарными нефтепродуктами, так как содержат различные **примеси**. Поэтому все нефтепродукты должны подвергаться очистке, чтобы соответствовать техническим требованиям.

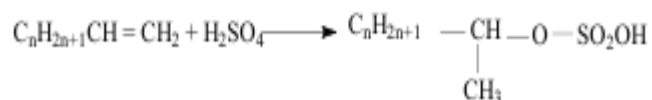
Для очистки различных нефтепродуктов и газов применяют следующие методы: *химические* (очистка серной кислотой, щелочью); *физико-химические* (адсорбция глинами); *каталитические* (под давлением и при повышенных температурах).

Химические методы

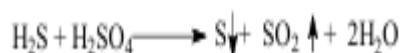
а) Очистка серной кислотой

Применяется для удаления непредельных углеводородов, а также сернистых, азотистых и смолистых веществ.

Непредельные соединения взаимодействуют с серной кислотой с образованием алкилсульфатов:



Сероводород с серной кислотой вступает в окислительно-восстановительную реакцию:

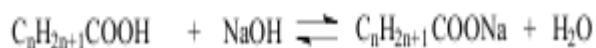


Накопление серы нежелательно, поэтому сероводород удаляют промывкой щелочью до сернокислотной очистки. Полнота удаления смолистых и сернистых соединений зависит от условий очистки (концентрации кислоты, температуры и др.). К *недостаткам метода* относится протекание различных побочных реакций с образованием полимеров.

б) Очистка щелочью

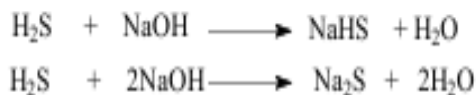
Применяется для удаления всех кислых соединений: нафтеновых и жирных кислот, фенолов, сероводорода, меркаптанов и др.

Для щелочной очистки применяют водные растворы NaOH (концентрация 3-20%):



Реакция обратима. Для смещения равновесия вправо необходимо увеличить концентрацию NaOH. Однако при этом образуется стойкая эмульсия «кислое масло-щелочь».

Основная задача очистки газов - *удаление сероводорода*. Сероводород реагирует со щелочью с образованием кислых и средних солей:



Меркаптаны взаимодействуют со щелочами с образованием меркаптидов:



К недостаткам этого метода относятся:

- 1) меркаптиды легко гидролизуются;
- 2) меркаптаны нерастворимы в воде, что затрудняет их контакт со щелочью.

Физико – химические методы

К ним относится *адсорбционная очистка глинами*. Некоторые пористые твердые вещества обладают большим запасом потенциальной поверхностной энергии (уголь, силикагель, глины).

Нефть, ее фракции – это смесь органических веществ, обладающих различной полярностью. Очищаемый продукт адсорбируется глиной, при этом наиболее полярные компоненты оседают на поверхности адсорбента, образуется адсорбционный комплекс, который подлежит удалению.

Адсорбционная очистка глинами широко применяется в производстве нефтяных масел и для удаления смолистых веществ.

Целью очистки нефтяных масел глинами является удаление остатков смолистых веществ и полициклических углеводородов, а также нейтрализация масла после сернокислотной очистки.

Адсорбционная очистка масел ведется либо путем фильтрования через глину, либо контактным способом при нагревании масла до 300-350⁰С в смеси с тонко размолотой глиной. При этом смолы и полициклические углеводороды конденсируются в асфальтены.

Каталитические методы

Основная задача – обессеривание топлив и масел путем превращения сернистых соединений в углеводороды и сероводород (температура 400-450⁰С, паровая фаза, катализатор – Al₂O₃ · 3H₂O с примесью SiO₂).

При этом сернистые соединения распадаются с выделением H₂S:



Недостаток метода – уплотнение непредельных углеводородов, образование полимеров, дезактивация катализатора.

Наиболее прогрессивный метод *гидрообессеривание*, то есть каталитическая очистка под давлением водорода (*гидрогенизация*). В данном процессе происходит полное деструктивное гидрирование всех сернистых соединений, продукты не содержат непредельных соединений.

Гидрообессеривание различных серусодержащих веществ протекает следующим образом:

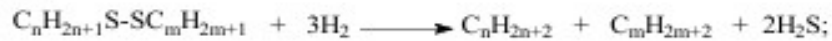
меркаптаны:



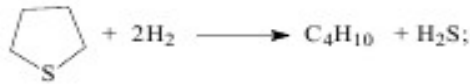
сульфиды:



дисульфиды:



тиофан:



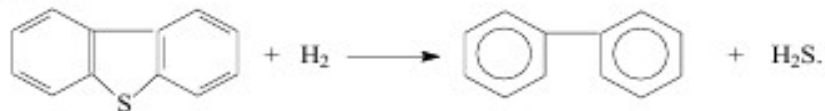
тиофен:



бензтиофен:



дибензтиофен:



Гидроочистка позволяет в значительной мере решить также проблему использования водорода, получаемого в больших количествах при каталитическом риформинге.

Тема 17

Тема . Основные тенденции и современные проблемы нефтегазовой отрасли

Топливо-энергетический комплекс, один из крупнейших народнохозяйственных комплексов любого государства является наиболее устойчивым сектором развития экономики, поскольку надежно обеспечивает потребности населения и народного хозяйства в топливно-энергетических ресурсах.

В настоящее время в высокоразвитых странах, таких как США и странах Западной Европы, *не наблюдается заметного строительства* новых нефтеперерабатывающих заводов. Снижение уровня прибыли и значительные затраты на охрану окружающей среды сдерживают развитие нефтеперерабатывающих заводов и побуждают нефтяные компании *повышать загрузку действующих мощностей*, для достижения чего закрывается ряд НПЗ (прежде всего мелких).

Создание новых мощностей продолжает осуществляться практически только в странах Азиатско-Тихоокеанского региона. Основным направлением модернизации действующих НПЗ в США и Западной Европе является освоение технологий получения экологически чистых моторных топлив (реформулированных бензинов и мало-сернистых дизельных топлив).

В настоящее время мировая нефтепереработка располагает углубляющими процессами общей мощностью около 1 млрд/т год. При этом наряду с традиционными технологиями во всем мире ведутся интенсивные исследования по дальнейшему

совершенствованию процессов и схем переработки нефтяных остатков. Приоритетным направлением является включение в эти схемы процесса *газификации нефтяных остатков*, кокса, асфальта от процессов деасфальтизации и др., а также разработка *энерготехнологических* схем, позволяющих обеспечить собственные нужды НПЗ в электроэнергии и водяном паре.

Процессы газификации нефтяных остатков могут быть направлены и на получение *водорода*, потребляемого НПЗ все в больших объемах, а также с целью получения *синтез-газа* ($CO + H_2$) для дальнейшей его переработки в синтетические нефтяные топлива, метанол и другие продукты. Технология с применением процесса газификации позволяет осуществлять безостаточную переработку нефти.

Подобные процессы находятся в стадии разработки, и по отдельным из них осуществляется строительство первых промышленных установок. Также разрабатываются схемы, предусматривающие сочетание процессов *деасфальтизации остатков растворителем с замедленным коксованием*, что позволяет повысить выход жидких продуктов и снизить выход кокса.

Основным «углубляющим» процессом на период до 2020 г. останется, по-видимому, *каталитический крекинг вакуумных дистиллятов*; однако по мере углубления переработки для загрузки этого процесса потребуются вовлечение все более тяжелого сырья, вплоть до мазутов и гудронов (после их соответствующей подготовки), а также газойлей вторичного происхождения.

Все более широкое применение в промышленности находит процесс *гидрокрекинга*, обеспечивающий более высокие выходы моторных топлив по сравнению с каталитическим крекингом, а сочетание процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга позволит создать оптимальные схемы переработки нефти с максимальным выходом и требуемым ассортиментом моторных топлив.

В настоящее время объем производства моторных топлив в США, Канаде, ФРГ составляет 65-70% на нефть. В ряде стран Западной Европы и в Японии эта величина достигает 55-60%.

Мощность процессов для производства качественных автобензинов в нефтепереработке мира составляет около 470 млн т/год и распределена следующим образом: *каталитический риформинг* — 79%, *алкилирование* — 13%, *изомеризация* — 5%, *полимеризация* — 2%, *производство МТБЭ* — 1%. Поэтому прогнозируется значительное развитие и изменение структуры процессов производства качественных бензинов.

В последнее время тенденция *роста потребления дизельного топлива по отношению к бензину* проявляется в большинстве стран мира. Это соотношение в настоящее время составляет в среднем около 0,6; при этом в США — 0,43—0,55, в Канаде — 0,8—0,9, в странах Западной Европы — 1,4-1,7. Дизельное топливо уже в настоящее время является более дефицитным, чем автобензин. В перспективе, с учетом дальнейшей дизелизации автопарка страны, его дефицитность будет возрастать также и потому, что недостающий объем бензинов может частично покрываться за счет применения в качестве альтернативных топлив жидких газов (пропан-бутан) и природного газа (сжатый и сжиженный), значительно менее приемлемых для дизельных двигателей.

Основными направлениями увеличения производства дизельного топлива на перспективу следует рассматривать повышение масштабов внедрения процессов *гидрокрекинга*, в том числе *легкого гидрокрекинга*. Мировая практика подтверждает положение о том, что применение современных технологий переработки нефти более доступно и эффективно в составе НПЗ большой единичной мощности. Средняя мощность одного НПЗ в мире составляет 5—6 млн т в год, но при этом в США и в странах Западной Европы почти 50% НПЗ имеют мощность более 10 млн т в год. Средняя мощность заводов России составляет 10—12 млн т в год.

В условиях избыточных мощностей за последние годы произошло закрытие ряда убыточных НПЗ в США и в странах Западной Европы. Так, в США в середине девяностых годов закрыто 13 НПЗ средней мощностью 0,9 млн т и еще 35 НПЗ считаются потенциальными банкротами (также НПЗ малой мощности — 1—2 млн т в год), то есть заводы малой мощности являются менее перспективными и обладают меньшими шансами на выживание. При этом затраты на закрытие одного НПЗ оцениваются в 50—100 млн долл. Удельные капитальные вложения на строительство новых НПЗ со сложной технологией составляют 200—260 долл. на 1 т мощности; таким образом, новый завод мощностью в 4—5 млн т в год требует затрат более одного миллиарда долларов.

Приоритетное развитие нефтегазовой промышленности объясняется тем, что добыча, использование и переработка нефти и газа являются ключевыми в структурной перестройке экономики, системы жизнеобеспечения страны, основой экспортной базы.

Нефтегазовая промышленность России по объему производства занимает заметное место среди других отраслей. Оценка нефтегазового потенциала страны базируется на разведанных запасах углеводородов, перспективных и прогнозных ресурсах с учетом тенденции их разведки, добычи, транспортировки, переработки и экспорта. Нефтедобывающий сектор остается одним из главных в экономике

Выводы: Промышленная политика государства должна исходить из того, что минерально-сырьевые ресурсы являются не возобновляемыми и составляют национальное богатство как ныне живущего, так и будущего поколений. Государственная сырьевая политика должна включать долговременную стратегию и комплекс мер по рациональной разработке и использованию ее стратегических природных ресурсов, исходя из оптимального сочетания требований удовлетворения текущих и перспективных потреблении народного хозяйства и сохранения социального богатства для будущих поколений.

Основные темы самостоятельной работы обучающихся

1. Химический состав нефти

Роль углеводородного сырья в экономике. Соотношение темпов расходования и прироста запасов природных ресурсов. Объем добычи нефти и газа. Значение знаний о химическом составе и свойствах нефтей и газов при поиске новых месторождений и выборе направления переработки. Необходимость изучения свойств нефтегазовых систем в зависимости от учета фазовых переходов углеводородов в условиях добычи, сбора, подготовки, хранения, транспорта и переработки.

Элементный состав – относительное содержание отдельных элементов: С, Н, О, N, S, металлов и др.

Фракционный состав – содержание соединений, выкипающих в определенных интервалах температур. Температурные интервалы нефтяных дистиллятов: бензина, керосина, соляра, вакуумных фракций, мазута, гудрона.

Групповой химический состав нефти. В состав нефти входят три большие группы веществ:

- углеводороды;
- гетероатомные соединения;
- смолы и асфальтены.

Групповой углеводородный состав. В составе нефти выделяют четыре класса углеводородов:

- алканы (парафиновые, метановые углеводороды);
- нафтены (циклопарафины, цикланы, полиметиленовые углеводороды);
- ароматические углеводороды (арены);
- олефины.

Алканы. Содержание, строение (нормальные, изо-строения, изопреноидные); фазовое состояние (газообразные, жидкие, твердые); свойства (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, температура кипения, молекулярная масса, реакционная способность) и их зависимость от химической структуры, распределение по фракциям.

Нафтены. Содержание, строение (трех-, четырех-, пяти-, шести-членные циклы; моно-, би-, трициклические и др.), фазовое состояние, свойства, распределение по фракциям.

Арены. Содержание, строение (моноциклические, бициклические, три-, тетра- и др. полициклические арены), свойства, распределение по фракциям. Соотношение различных типов аренов в нефтях. Гибридные углеводороды.

Олефины. Содержание, строение, источник и механизм образования.

Групповой состав гетероатомных соединений. Гетероатомные соединения (ГАС) нефти – это химические соединения на основе углеводородов любого класса, содержащие также и другие химические элементы – серу, азот, кислород, хлор, металлы и т.д.

Серосодержащие ГАС. Содержание. Формы серы: элементарная, сероводород, меркаптаны, алифатические сульфиды и дисульфиды, циклические нафтеносодержащие сульфиды, ароматические сульфиды, тиофены, бензотиофены и др. Примеры соединений. Относительное содержание, характерные свойства, влияние на свойства нефтепродуктов, распределение по фракциям. Связь с типом нефтей.

Кислородсодержащие ГАС представлены соединениями, обладающими кислотными свойствами и нейтральными соединениями.

Нефтяные кислоты: алифатические, в т.ч. изопреноидные; нафтеносодержащие, моно- и полициклические; ароматические и гибридного строения. Нефтяные фенолы.. Содержание, строение, распределение по фракциям, свойства, особенно – поверхностная

активность.

Нейтральные соединения нефти. Кетоны, лактоны, простые и сложные эфиры, производные фурана.

Азотсодержащие ГАС принадлежат двум группам соединений: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения. Содержание, строение, распределение по фракциям, свойства (поверхностная активность), влияние на свойства нефтяных топлив и процессы нефтепереработки. Смешанные азотсодержащие ГАС, т.е. включающие атомы азота и серы, азота и кислорода, азота и металла, в частности, *порфирины*.

Смолы и асфальтены. Содержание в зависимости от типа и возраста нефти, распределение по фракциям. Классификация природных полезных ископаемых с углеводородной основой по Абрахаму. Схема выделения САВ из нефти.

Смолы. Химическое строение. Свойства: молекулярная масса, плотность, растворимость, стабильность.

Асфальтены. Свойства: молекулярная масса, плотность, поведение при нагревании, растворимость. Химическое строение: гибридность, полицикличность, наличие гетероатомов. Межмолекулярные взаимодействия смолисто-асфальтеновых веществ. Физические модели строения асфальтенов (модель Йена, фрактальная модель).

Индивидуальный химический состав нефти.

Минеральные компоненты нефти. Металлы, входящие в состав нефти. Формы их связи с органическими веществами: порфириновые комплексы ванадия и никеля; комплексы металлов с асфальтенами. Распределение по фракциям. Влияние на процессы нефтепереработки и использование нефтепродуктов.

2. Методы разделения и определения состава углеводородных смесей

Общая методика анализа нефти.

Элементный анализ на углерод и водород методом сжигания нефти до диоксида углерода и воды.

Определение содержания серы в нефти методом сжигания в трубке.

Определение фракционного состава: простая перегонка, перегонка с дефлегмацией и ректификация.

Хроматографические методы анализа. Виды хроматографии: газожидкостная, жидкостно-жидкостная, газо-адсорбционная, жидкостно-адсорбционная. Теоретические основы метода газовой хроматографии. Принципиальное устройство газожидкостного хроматографа. Назначение и принцип действия хроматографических колонок, детектора (по теплопроводности), регистратора. Качественный и количественный анализ смеси компонентов методом газо-жидкостной хроматографии: характеристические параметры хроматографического пика, метод абсолютной калибровки и метод внутренней нормализации. Разделение нефтяных фракций методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Анализ состава алканов, ароматических углеводородов и других компонентов нефти. Высокоэффективная жидкостная хроматография в исследовании группового состава нефтей.

Масс-спектрометрия. Хромато-масс-спектрометрия. Принципы методов. Установление индивидуального состава углеводородов и гетероатомных соединений нефти.

3 Основные физико-химические и товарно-технические свойства нефти

Плотность. Определение. Диапазон плотностей нефти. Зависимость плотности нефти от химической природы входящих в нее веществ, фракционного состава, количества смолисто-асфальтеновых веществ, растворенных газов. Расчет плотности

нефти при изменениях температуры, давления. Относительная плотность нефти. Стандартные методы определения плотности: ареометрический, пикнометрический, с помощью лабораторного цифрового измерителя плотности жидкостей. Изменение плотности пластовой нефти после дегазирования.

Молекулярная масса. Понятие о молекулярной массе «средней» молекулы. Формула Воинова для расчета молекулярной массы бензиновых фракций по температурам кипения. Аддитивность молекулярной массы нефти. Криоскопический метод определения молекулярной массы нефтяных фракций.

Вязкость. Динамическая и кинематическая вязкость нефти. Физический смысл. Размерности. Зависимость вязкости от температуры, химического состава, химической структуры (степени разветвленности, длины бокового алифатического заместителя, количества циклов в молекуле и др.), молекулярной массы и температуры кипения углеводородов нефти, количества растворенного газа, содержания и состояния смолисто-асфальтеновых веществ, содержания и состояния высокомолекулярных парафиновых углеводородов. Неаддитивность вязкости нефти. Экспериментальные методы определения вязкости различных нефтей, маловязких, вязких и высоковязких, с помощью вискозиметра (кинематическая), калиброванного отверстия (условная), ротационного вискозиметра (динамическая), соответственно. Расчет вязкости нефти: формула Вальтера, формула Филонова и др. Вязкость нефтяных дисперсных систем. Модель вязкопластичной жидкости, уравнение Шведова-Бингама. Влияние температуры, напряжения сдвига, градиента скорости на вязкость.

Поверхностное натяжение. Особенности поверхностного слоя на границе раздела фаз. Поверхностное натяжение. Физический смысл. Размерность. Зависимость от температуры, давления, класса углеводорода, полярности вещества. Межфазное поверхностное натяжение. Экспериментальные методы измерения величины межфазного поверхностного натяжения.

Давление насыщенных паров (ДНП). Методы определения ДНП.

Температура застывания. Процессы, происходящие при охлаждении нефти. Влияние химического состава нефти на температуру застывания. Практическое значение температуры застывания.

Температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Практическое значение.

Определение содержания воды в нефти. Методы определения содержания воды в нефти: проба на потрескивание, метод Дина-Старка.

4 Классификации нефти

Классификации нефтей. Классификации по химическому составу, генетические классификации, технологические классификации.

5 Происхождение нефти

Гипотезы минерального происхождения нефти. Гипотеза Менделеева Д.И. об образовании углеводородов вследствие взаимодействия карбидов металлов глубинных пород с водой. Гипотезы космического происхождения нефти. Магматическая гипотеза происхождения нефти.

Представления об органическом происхождении нефти. Предположение Ломоносова М.В. об образовании нефти из биогенного органического вещества осадочных пород. Результаты химических и геологических исследований. Оптическая активность нефти – основа гипотезы происхождения нефти из растительного материала. Роль Губкина И.М. в выборе направления исследований в области определения источника

образования нефти: рассеянное органическое вещество (РОВ) осадочных пород. Открытие в нефтях биомолекул – порфиринов, изопреноидных углеводов, нормальных алканов от C₁₇ и выше, полициклических углеводов – доказательство органического генезиса нефти.

Современные представления об образовании нефти и газа. Стадии процесса преобразования РОВ.

Осадконакопление. Биохимическое разложение компонентов ОВ. Возрастание содержания липидов, как наиболее устойчивой фракции ОВ по отношению к микробиальному воздействию.

Диagenез. Биохимическая стадия преобразования РОВ осадков с образованием более стойких соединений: битумоидов – веществ, способных растворяться в органических растворителях, и керогена – геополимера, не растворимого ни в кислотах, ни в щелочах, ни в органических растворителях. Влияние окислительно-восстановительных условий на соотношение процессов образования этих веществ. Направление преобразования осадка: уплотнение, обезвоживание за счет биохимических процессов в условиях ограниченного доступа кислорода. Примеры реакций декарбоксилирования, гидрирования, солеобразования, дегидратации кислот, образования сложных эфиров, диспропорционирования (перераспределения) водорода.

Катагенез – ведущий процесс в преобразовании РОВ, генерации нефти и газа. Главные факторы: температура и давление. Шкала катагенеза Н.Б. Вассоевича и С.Г. Неручева. Кероген – основной источник углеводов. Подстадии: *протокатагенез*; *мезокатагенез* – главная фаза нефтеобразования, примеры образования парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводов в результате реакций термokatалитической деструкции кислородсодержащих соединений, миграция микро-нефти; *апокатагенез* – главная зона газообразования.

Направление изменения состава нефти и газа с глубиной погружения осадочных пород. Направление изменения типа залежей с глубиной.

Возраст нефти и вмещающих пород, относительная геохронология.

Образование основных классов углеводов нефти.

Источники углеводов нефти: биосинтез в живом веществе организмов, т.е. наследование углеводов; биохимический процесс преобразования органического вещества на стадии диагенеза; образование углеводов на стадии катагенеза.

Факторы, влияющие на состав углеводов нефти: особенности исходного органического вещества осадков, геохимические условия (Eh, pH) преобразования РОВ, степень катагенетического (термического) превращения органического вещества в зоне повышенных температур, вторичные изменения нефти в процессе образования залежей и их существования.

Алканы. Источники образования – n-алканы, синтезированные в живых организмах; высокомолекулярные алифатические одноатомные спирты; высшие одноосновные предельные жирные кислоты.

Нафтенны. Источники образования – биосинтетические углеводороды живого вещества; кислородсодержащие производные циклических терпенов; циклизация непредельных жирных кислот.

Арены. Источники образования – вторичные процессы преобразования органического вещества на стадиях диагенеза и катагенеза: из соединений, в структуре которых имеются ароматические ядра; термokatалитические превращения непредельных жирных кислот.

6 Нефть как дисперсная система

Межмолекулярные взаимодействия компонентов нефти. Ассоциаты нефти и

структурообразование в ней. Классификация нефтяных дисперсных систем на основе классических признаков дисперсного состояния: по степени дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды и характеру молекулярных взаимодействий на границе раздела фаз. Фазовые переходы в природных нефтяных дисперсных системах. Специфические свойства дисперсной системы: структурно-механическая прочность и неустойчивость. Реологические свойства нефти.

7 Химический состав и свойства газов, природных и нефтезаводских. Классификации газов

Компонентный состав газов нефтяных, газовых и газоконденсатных залежей и каменноугольных месторождений: содержание углеводородных и неуглеводородных компонентов. Особенности состава нефтезаводских газов. Способы выражения компонентного состава газов: мольные, массовые, объемные доли.

Классификации природных газов по химическому составу Соколова В.А., Высоцкого И.В., Старосельского В.И.

Основные свойства газов. Молекулярная масса. Плотность. Относительная плотность. Вязкость. Адсорбционная способность. Гидраты газов. Зависимость свойств от химического состава, молекулярной массы компонентов, температуры и давления.

8 Переработка нефти и газа. Характеристика товарных продуктов

Краткие схемы переработки нефти по топливному, масляному и нефтехимическому вариантам. Показатель “глубина переработки нефти”.

Товарные нефтепродукты: нефтяные топлива, масла, твердые нефтепродукты. Нефтепродукты специального назначения.

Переработка углеводородных газов: общие схемы подготовки и переработки.

Товарные продукты газопереработки: сухой газ (CH_4), сжиженные газы $\text{C}_3 - \text{C}_4$, моторные топлива, продукты газодифракционирования, гелий.

Текущий и итоговый контроль (в форме зачета) результатов изучения дисциплины «Химия нефти и газа»

Текущий контроль проводится в форме:

- отчетов по лабораторным работам
- контроль по лекционному материалу, темам лабораторных занятий и самостоятельной работе проводится в виде тестовых и устных опросов обучающихся.

Пример тестового опроса №1:

1. Какие из парафиновых углеводородов при стандартных условиях находятся в твердой фазе:

- $\text{C}_1 - \text{C}_4$
- $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$
- $\text{C}_{16} - \text{C}_{53}$

2. Главная фаза нефтеобразования реализуется на глубине

- 1–2 км
- 2–3 км
- 6–8 км

3. В каком растворителе растворимы асфальтены?

- Петролейный эфир
- Низкокипящие алканы
- Низшие арены

4. Какое из свойств смеси углеводородов не является аддитивным:

- плотность
- вязкость
- молекулярная масса

5. Выберите кислородсодержащие соединения нефти:

- алкадиены
- спирты
- карбоновые кислоты
- тиолы

6. Ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтях:

- алкадиены
- бензол
- нафталин
- фенол

7. К циклоалканам нефти относятся:

- толуол
- циклогексан
- бутан
- циклогексен

8. Реакция с бромной водой является качественной для определения:

- бензола
- циклогексан
- гексена
- гексадиена

9. К физическим свойствам нефти относятся:

- плотность
- способность к окислению
- вязкость
- бромное число

10. Плотность нефти можно определить:

- прямой перегонкой
- перегонкой с дефлегматором
- ареометром
- вискозиметром

Пример тестового опроса №2:

1: Селективной очисткой из масляных фракций удаляют:

- парафины
 смолисто-асфальтеновые вещества
 полициклические ароматические углеводороды
 н-алканы

2: Минеральные масла не применяются:

- для смазывания трущихся поверхностей
- в качестве моторного топлива
- в качестве рабочих жидкостей механизмов
- как основа для приготовления консистентных смазок

3: Гидродепарафинизация предназначена для:

- удаления парафинов из масел
- удаления парафинов из мазутов
- удаления парафинов из дизтоплив
- удаления парафинов из сернистых бензинов

4: При пиролизе бензинов основным целевым продуктом является:

- бутены
- этилен
- метан
- пиробензин

5: Требования к качеству бензинов Euro 3 и Euro 4 заключаются в:

- пониженном содержании серы и бензола в бензинах
- пониженном содержании полициклических ароматических углеводородов
- пониженном содержании смол
- пониженном содержании толуола

6: К нафтеновым кислотам относят:

- все кислоты
- все кислоты, содержащиеся в нефти
- кислоты, содержащиеся в своем составе циклоалкан
- кислоты, содержащиеся в нафтенах

7: Окраска нефти обусловлена наличием в ее составе:

- полициклических ароматических углеводородов
- смолисто-асфальтеновых веществ
- меркаптанов
- минеральных компонентов

8: Наибольшее октановое число у бензина, имеющего повышенное содержание:

- только разветвленных алканов
- только нормальных алканов
- аренов и разветвленных алканов
- нормальных алканов и циклоалканов

9: В состав нефти не входят гетероатомные соединения :

- хлорсодержащие соединения
- серосодержащие соединения
- кислородсодержащие соединения
- азотсодержащие соединения

10: Технологическая схема переработки нефти заключается в последовательности:

- | | | | |
|---|--|---|--|
| <input type="radio"/> добыча-
обессоливание-
обезвоживание-
прямая перегонка | <input type="radio"/> добыча-
обезвоживание -
обессоливание-
прямая перегонка | <input type="radio"/> добыча- прямая
перегонка -
обессоливание -
обезвоживание | <input type="radio"/> добыча-
прямая
перегонка -
обезвоживание -
обессоливание |
|---|--|---|--|
-

Итоговый контроль проводится в виде зачета. По результатам текущих опросов по лекционному материалу, темам лабораторных занятий и самостоятельной работе и лабораторных работ обучающийся должен набрать не менее 60 баллов, что является основанием для зачета. Зачет ставится, если суммарный балл обучающегося превышает 60 баллов при условии выполнения всех запланированных программой работ.

При выполнении всех запланированных программой работ, но суммарному баллу по курсу менее 60, дополнительно проводится тестовый или устный опрос. Билеты составляются в соответствии с программой курса.

Примеры вопросов итогового контроля:

1. Что такое плотность жидкости?
2. В каких единицах измеряется плотность нефти?
3. Как найти объем жидкости, плотность и масса которой известны?
4. Что такое относительная плотность нефти?
5. Как зависит вязкость углеводорода от его молекулярной массы?
6. Какой класс углеводородов нефти имеет наименьшую вязкость?
7. Какие нафтеновые углеводороды будут иметь более высокую вязкость при прочих равных условиях?
8. Напишите формулы неуглеводородных и углеводородных компонентов нефтяного газа.
9. Классы углеводородов нефти: содержание, строение, фазовое состояние при нормальных условиях.
10. Смолы и асфальтены: содержание в нефти, методы выделения, физические свойства, элементный состав, химическое строение, растворимость, значение.
11. Развитие нефтегазовой отрасли в мире. Общая характеристика нефти и газа. Элементный состав нефтей. Углеводороды нефти и газа.
12. Физические свойства нефтей
13. Химические классификации нефти.
14. Технологическая классификация нефти (ГОСТ Р 51858-2002).
15. Методы разделения углеводородов и определения состава нефти и газа
16. Алканы, содержащиеся в нефтях и газах
17. Циклоалканы нефти
18. Ароматические углеводороды, содержащиеся в нефтях
19. Алкены, алкадиены и алкины, образующиеся при переработке нефти
20. Кислородсодержащие соединения нефти
21. Сернистые и азотистые соединения, содержащиеся в нефтях
22. Основы нефтепереработки
23. Термодинамика и кинетика термических процессов переработки нефти. Термокаталитические превращения углеводородов нефти.
24. Каталитический крекинг
25. Каталитический риформинг
26. Окисление углеводородов. Основные кислородсодержащие продукты нефтехимии
27. Методы очистки нефти, газа и нефтепродуктов

28. Основные тенденции и современные проблемы нефтегазовой отрасли
29. Нефть как дисперсная система. Причины и источники образования частиц в нефти.
30. Классификации нефтяных дисперсных систем по дисперсности, по агрегатному состоянию фаз.

Творческая проблемно-ориентированная самостоятельная работа

направлена на развитие интеллектуальных умений, комплекса универсальных (общекультурных) и профессиональных компетенций, повышение творческого потенциала обучающихся и заключается в:

- поиске, анализе, структурировании и презентации информации, анализе научных публикаций по определенной теме исследований,
- анализе статистических и фактических материалов по заданной теме, проведении расчетов, составлении схем и моделей на основе статистических материалов,
- исследовательской работе и участии в научных студенческих конференциях, семинарах и олимпиадах,

Тематика контрольных работ для обучающихся заочного факультета:

1. Проявление коллоидных свойств нефти в технологиях трубопроводного транспорта нефти. Причины и факторы.
2. Проявление коллоидных свойств нефти в технологиях добычи нефти. Причины и факторы.
3. Проявление коллоидных свойств нефти в технологиях промысловой подготовки нефти. Причины и факторы.
4. Зависимость химического состава нефтей от нефтепоясного районирования территории.
5. Изменение состава и свойств пластовой нефти в процессе разработки месторождения.
6. Изменение состава и свойств нефти при воздействии композиций для увеличения нефтеотдачи пласта.
7. Новые методы исследования реологических свойств нефти.
8. Обоснование природы и установление оптимальной силы внешних воздействий на нефтяные системы.
9. Установление наличия синергетических эффектов от совокупных внешних воздействий на нефтяные системы.

Контроль самостоятельной работы

Оценка результатов самостоятельной работы организуется как единство двух форм: самоконтроль и контроль со стороны преподавателей в форме ответов на тестовые и устные вопросы преподавателя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некозырева, Т. Н. Химия нефти и газа [Электронный ресурс]: учебное пособие для вузов/ Т. Н. Некозырева, О. В. Шаламберидзе. — ФГБОУ ВПО «Тюм. гос. нефтегаз. ун-т». - 1 Мб. - Тюмень : ТюмГНГУ, 2013. - 1 файл. - Режим доступа: <http://ed.donntu.org/books/19/cd9212.pdf> .- Загл. с экрана.
2. Юшков, И.Р. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений [Электронный ресурс]/ И.Р. Юшков, Г.П. Хижняк, П.Ю. Илюшин.- ФГБОУ ВПО «Перм.

- нац. исслед. политехн. ун-т».- 4,72 мБ. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013. – 1 файл. - Режим доступа:
3. Кирсанов, Ю. Г. Расчетные и графические методы определения свойств нефти и нефтепродуктов [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю. Г. Кирсанов ; под науч. ред. М. Г. Шишова .- Урал. федеральный ун-т.- 35,06 мБ.— Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. — 1 файл. - Режим доступа: <http://ed.donntu.org/books/19/cd9357.pdf> .- Загл. с экрана.
 4. Костин, А.А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов. [Электронный ресурс] / А. А. Костин, А.А. Костин. - 4 Мб. - Москва: Ломоносовъ, 2013. - 1 файл. - Режим доступа: <http://ed.donntu.org/books/19/cd9214.pdf> - Загл. с экрана.

Методические указания к самостоятельной работе по дисциплине базовой части математического и естественно-научного цикла «Химия нефти и газа»
Составитель: Рублева Людмила Ивановна, к.х.н., доцент