

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ПРОИЗВОДСТВО И ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ ТОПЛИВ.....	4
1.1. Сырье для производства жидких топлив	4
1.2. Классификация жидких топлив	7
1.3. Химический состав бензинов.....	11
1.4. Реактивные и дизельные топлива.....	12
1.5. Основные требования, предъявляемые к реактивным топливам.....	13
1.6. Дизельные топлива.	14
1.7. Котельные и тяжелые моторные топлива.....	16
1.8. Производство жидких топлив.....	20
1.9. Крекинг нефти	25
1.10. Риформинг нефти	27
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	30
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	31

1. ПРОИЗВОДСТВО И ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ ТОПЛИВ

1.1. Сырье для производства жидких топлив

Нефть — маслянистая жидкость темно-бурого или почти черного цвета с характерным запахом. Она легче воды (плотность $0,73...0,97 \text{ г/см}^3$), в воде практически нерастворима.

По составу нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы, главным образом жидких (в них растворены твердые и газообразные углеводороды). Обычно это углеводороды парафиновые, циклоалканы, ароматические, соотношение которых в нефтях различных месторождений колеблется в широких пределах. Кроме углеводородов нефть содержит кислородные, сернистые и азотистые органические соединения.

Сырая нефть обычно не применяется. Для получения из нефти технически ценных продуктов ее подвергают переработке.

Первичная переработка нефти заключается в ее перегонке. Перегонку производят на нефтеперерабатывающих заводах после отделения попутных газов. При перегонке нефти получают светлые нефтепродукты: бензин (т. кип. от 40 до $150...200^\circ\text{C}$), лигроин (т. кип. $120...240^\circ\text{C}$), керосин (т. кип. $150...300^\circ\text{C}$), газойль—соляровое масло (т. кип. выше 300°C), а в остатке — вязкую черную жидкость мазут. Мазут подвергают дальнейшей переработке. Его перегоняют под уменьшенным давлением (чтобы предупредить разложение) и выделяют смазочные масла:

веретенное, машинное, цилиндровое и др.

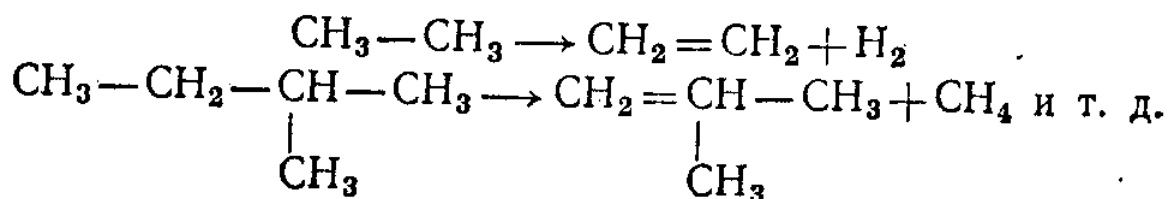
Продукты перегонки нефти имеют различное применение. Бензин в больших количествах используют как авиационное и автомобильное топливо. Он состоит обычно из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 5 до 9 атомов углерода.

подвергается преимущественно керосиновая и газойлевая фракции нефти. При каталитическом крекинге наряду с реакциями расщепления протекают реакции изомеризации. В результате последних образуются предельные углеводороды с разветвленным углеродным скелетом молекул, что улучшает качество бензина.

Важным каталитическим процессом является ароматизация углеводородов, т. е. превращение парафинов и циклопарафинов в ароматические углеводороды. При нагревании тяжелых фракций нефтепродуктов в присутствии катализатора (платины или молибдена) углеводороды, содержащие 6...8 атомов углерода в молекуле, превращаются в ароматические углеводороды. Эти процессы протекают при риформинге (облагораживании бензинов).

При крекинг-процессах образуется большое количество газов (газы крекинга), которые содержат главным образом предельные и непредельные углеводороды. Эти газы используют в качестве сырья для химической промышленности.

При температурах 700...1000 °С проводят пиролиз (термическое разложение) нефтепродуктов, в результате которого получают главным образом легкие алкены — этилен, пропилен и др. и ароматические углеводороды. При пиролизе возможно протекание следующих реакций:



Для улучшения свойств бензиновых фракций нефти они подвергаются каталитическому риформингу, который проводится в присутствии катализаторов из платины или платины и рения. При каталитическом риформинге бензинов происходит образование ароматических соединений из алканов, например:

Чтобы обеспечивалось испарение топлив с заданной скоростью, нормируются пределы выкипания узких фракций.

Фр. 40-180⁰С- авиационный бензин.

Для бензинов определяют температуру начала кипения 10%, 50%,90%,97,5% отгона.

Б 91/115 (марка бензина)

Начало кипения –не ниже 40⁰С

10% - не выше 80⁰С

50%- не выше 105⁰С

90% - не выше 145⁰С

97,5% - не выше 180⁰С

остаток – не боле 1,5 %.

Доля легкой части характеризует пусковую характеристику. Если доля легких недостаточна, то это приводит к тому, что концентрация паров бензина в топливо-воздушной смеси будет недостаточной для воспламенения топлива. Недостаток легких фракций особенно проявляется при запуске двигателя при низких температурах.

Чрезмерное высокое содержание легких фракций приводит к образованию паровых пробок в топливной системе двигателя.

Кроме фракционного состава испаряемость характеризуется давлением насыщенных паров, оно должно быть не менее 250 мм.рт.ст. и не более 340 мм.рт.ст. Для зимнего от 500 до 700 мм.рт.ст.

2. Детонационная стойкость – характеризуется октановым числом(топливо при сжигании должны образовывать CO₂ и H₂O, но при ином направления процесса образуются пероксиды, которые самовозгораются, т.е. процесс становится неуправляемым. Устойчивость к детонации определяется химическим составом:

Состав может быть различным. Каждая отдельная фракция имеет разное распределение октанового числа. В легкой части может быть значительно выше, что для товарных бензинов неприемлемо.

В прямогонных бензинах октановое число повышается с утяжелением фракции. Имеют низкие значения 40-60 октанового числа.

Смешивая бензины риформинга и прямогонного применяют дополнительные меры: ввести добавки которые характеризуются более высоким октановым числом и они должны по температурам кипения соответствовать легкой части бензина. Наиболее распространенные добавки: спирты, *i*-пропанол, *i*-бутанол, эфиры.

Добавки спиртов не должны превышать 5%, то эфиров или смесей спирто-эфиров до 15%

У бензина риформинга максимальная чувствительность 10-12 единиц. Ароматические у/в наиболее чувствительны. Самая низкая чувствительность у прямогонного 1,0-2,0 единиц.

Бензины *kat* крекинга имеют среднюю чувствительность 4-7 единиц, также гидрокрекинга около 4 единиц.

Если присутствуют непредельные у/в, то это влияет на другие характеристики, химическую стабильность (олефины на стадии транспортировки окисляются воздухом), меняется фракционный состав, повышается кислотное число (индуктивный период окисления не будет удовлетворять товарным показателям). Если присутствуют вторичные бензины, то добавляют антиокислительные присадки.

Чтобы оценить устойчивость к окислению, вводят понятие- индуктивный период окисления. Для автомобильных бензинов не менее 90 минут для первой категории качества, для высшей категории 1200 минут.

Для авиационных бензинов не менее 8 часов. Через 6 месяцев этот показатель должен быть заново анализироваться.

1.4. Реактивные и дизельные топлива.

В воздушных реактивных двигателях топливо подается в камеру сгорания непрерывно. Зажигание топлива происходит только при запуске двигателя. Воздух предварительно подается предварительно компримируется, продукты сгорания подаются в турбину, где часть тепловой энергии превращается в механическую работу для вращения колеса турбины. От вала колеса турбины приводится в движение ротор компрессора, топливный и масляный насосы. После турбины продукты сгорания проходят реактивные сопла и расширяясь в нем – создают реактивную силу тяги.

Реактивные топлива получают на основе прямогонных керосиновых фракций. Фракционный состав реактивных топлив различных марок отличается.

Для дозвуковой авиации температура начала кипения не выше 150°C (130-140), температура конца кипения не выше 250°C (ТС-1) – марка топлива.

Для других топлив температура конца кипения не выше 280°C (Т-1, Т-2), температура начала кипения не выше 150°C .

Для сверхзвуковой авиации используется топливо, которое характеризуется утяжеленным фракционным составом Т-8В фр. $165-280^{\circ}\text{C}$, Т-6 фр. $195-315^{\circ}\text{C}$.

Пределы отбора отличаются следующими причинами (пределы выкипания 10%, 20%...)

1. Обеспечение требуемой испаряемости топлив (долей легких фракций)
2. Температура начала кристаллизации. Она определяется конечной температурой кипения, температура кристаллизации не выше -60°C .

Также важной характеристикой является **йодное число** : определяет содержание непредельных у/в, которые образуются в процессе ректификации(выражается в граммах J_2 на 100 грамм продукта. Норма не более 1 грамма J_2 на 100 грамм продукта.

Ионол - самая распространенная присадка, их вводят в количестве 0,003-0,004%, если топлива гидроочищены, то вводят противоизносные присадки.(в процессе гидроочистки удаляют все соединения серы, соединения неактивной серы защищают поверхность металла, а активная сера разлагаясь образует кокс и другие продукты нагара.

В топливах для сверхзвуковой авиации при необходимости добавляются моюще-диспергирующие (детергентно-диспергирующие) присадки: они добавляются для предотвращения прилипания частичек нагара к металлической поверхности. Эти поверхностно-активные вещества, препятствуют слипанию, укрупнению продуктов нагара или отложений

1.6. Дизельные топлива.

Дизельные топлива представляют собой фракцию от температуры начала кипения

от 140 до 200⁰С и до температуры конца кипения от 330 до 360⁰С.

Выбор пределов отбора зависит от химического состава нефти и от марки получаемого дизельного топлива. Дизельное топливо используется в дизельных двигателях, где сжигание топлива происходит путем самовоспламенения топлива при повышении температуры до 700⁰С при сжатии воздуха. Топливо впрыскивается в жидком виде в форсунки и самовоспламеняется.

Основной показатель дизельного топлива – цетановое число, характеризует самовоспламенение топлива (н-С16Н34 нормальный гексадекан). Самую высокую воспламеняемость имеют парафины линейного строения,

При температуре помутнения твердые частицы могут забивать форсунки и затрудняют подачу топлива. Температура помутнения – температура до которой это топливо может быть использовано, эта температура при которой в топливе появляются твердые частички парафинов.

Предел фильтруемости определяется, для того чтобы определить интенсивность увеличения концентраций твердой фазы при охлаждении.

Если используют депрессорные присадки (ПАВ – поверхностно-активные вещества), то определяют помимо температуры помутнения температуру предела фильтруемости. Разница этих температур (температуры помутнения и предела фильтруемости) должна быть не более 10°C .

Коэффициент фильтруемости для товарных топлив должен быть не более 3. Он характеризует содержание механических примесей (песок и т.д.)

Характеризует возможность забивания форсунок. Топливо делят на 10 частей и фильтруют не принудительно, отношения 10 порций к времени фильтрования 1-ой порции, т.е. засекают время для фильтрования 1-ой и 10-й порции, а промежуточные пропускают без засекания времени.

1.7. Котельные и тяжелые моторные топлива

Мазут топочных – двух марок М-40 и М-100.

Мазут флотский Ф-5, Ф-12.

М-40 и М-100 применяют в стационарных паровых котлах и промышленных печах.

Ф-5 и Ф-12 применяется в судовых энергетических установках в качестве моторного топлива.

Цифры в маркировке этих топлив обозначают вязкость условную, определенную при 50°C – вязкость основной показатель.

Флотский мазут получают из прямогонных остаточных фракций нефти. Флотский мазут Ф-5 представляет собой смесь продуктов прямой перегонки

1. Вязкость – определяет методы и продолжительность сливно-наливных операций, условия перевозки и перекачки, гидравлическое сопротивление при транспортировке по трубопроводам и эффективность работы форсунок. От вязкости будет зависеть способность отстаивания от воды, чем выше вязкость, тем труднее отделяется вода. По химическому составу все темные топлива отличаются наличием твердых парафинов, асфальто-смолистых веществ. Отдельные и тяжелые моторные топлива – это структурированные системы. Аномалии вязкости – если провести термообработку или воздействовать механически, то вязкость, определенная при одной и той же температуре будет отличаться от первоначальной.
2. Содержание серы- нормы по содержанию серы определяются характеристиками нефти, из которой получен мазут.

Для малосернистой нефти до 1%;

Для среднесернистой от 1- 2%

Для высокосернистой до 3,5%.

По природе серы в легких дистиллятах и в темных топливах сера отличается. В остаточных фракциях сера неактивная: сульфиды, теофены, теофаны. Наличие в дымовых газах SO_3 повышает температуру начала конденсации газа(повышает точку росы) в результате чего на поверхностях котлов конденсируется капли H_2SO_4 .

Процесс гидрообессеривания подобен гидроочистке, различаются процессы с применением *kat*. Эти процессы достаточно непростые как в технологическом плане, так и недолговечностью *kat*, т.к. происходит закоксовывание *kat*.

3. Теплота сгорания- от теплоты сгорания зависит расход топлива, измеренного кДж/кг, т.е. это выделение тепла на единицу топлива. ГОС-

понижается в зависимости от скорости охлаждения. Температура застывания зависит от температуры застывания самой дистиллятной фракции. Для понижения температуры застывания используют депрессорные присадки. Для мазутов, кроме М-100 используют присадки синтезированные на основе сополимера этилена и винилацетата. Чем больше доля парафинов с большой молекулярной массой, тем ниже эффективность используемых депрессорных присадок.

5. Температура вспышки для флотских мазутов определяют в закрытом тигле (не ниже $75-80^{\circ}\text{C}$), для котельных топлив определяют в открытом тигле (не ниже $90-100^{\circ}\text{C}$).
6. Содержание примесей – содержание примесей воды, механических примесей, определения зольности. Показатель зольности характеризует содержание в топливе солей металла.

1.8. Производство жидких топлив

Сырую нефть разделяют на множество составных частей, подвергая ее простой, фракционной и вакуумной перегонке. Характер этих процессов, а также число и состав получаемых фракций нефти зависят от состава сырой нефти и от требований, предъявляемых к различным ее фракциям.

Из сырой нефти прежде всего удаляют растворенные в ней примеси газов, подвергая ее простой перегонке. Затем нефть подвергают *первичной перегонке*, в результате чего ее разделяют на газовую, легкую и среднюю фракции и мазут. Дальнейшая фракционная перегонка легкой и средней фракций, а также вакуумная перегонка мазута приводит к образованию большого числа фракций. В табл. 4 указаны диапазоны температур кипения и состав различных фракций нефти, а на рис. 5 изображена схема устройства первичной дистилляционной (ректификационной) колонны для перегонки нефти. Перейдем теперь к описанию свойств отдельных фракций нефти.

Эта фракция имеет промышленное название нефтезаводской (нефтяной) газ. Ее удаляют из сырой нефти до того, как подвергнуть ее первичной перегонке, или же выделяют из бензиновой фракции после первичной перегонки. Нефтезаводской газ используют в качестве газообразного горючего или же подвергают его сжижению под давлением, чтобы получить сжиженный нефтяной газ. Последний поступает в продажу в качестве жидкого топлива или используется как сырье для получения этилена на крекинг-установках.

Бензиновая фракция. Эта фракция используется для получения различных сортов моторного топлива. Она представляет собой смесь различных углеводородов, в том числе неразветвленных и разветвленных алканов. Особенности горения неразветвленных алканов не идеально соответствуют двигателям внутреннего сгорания. Поэтому бензиновую фракцию нередко подвергают термическому риформингу, чтобы превратить неразветвленные молекулы в разветвленные. Перед употреблением эту фракцию обычно смешивают с разветвленными алканами, циклоалканами и ароматическими соединениями, получаемыми из других фракций путем каталитического крекинга либо риформинга.

Качество бензина как моторного топлива определяется его октановым числом. Оно указывает процентное объемное содержание 2,2,4-триметилпентана (изооктана) в смеси 2,2,4-триметилпентана и гептана (алкан с неразветвленной цепью), которая обладает такими же детонационными характеристиками горения, как и испытуемый бензин.

Плохое моторное топливо имеет нулевое октановое число, а хорошее топливо-октановое число 100. Октановое число бензиновой фракции, получаемой из сырой нефти, обычно не превышает 60. Характеристики горения бензина улучшаются при добавлении в него антидетонаторной присадки, в качестве которой используется тетраэтилсвинец(IV), $Pb(C_2H_5)_4$. Тетраэтилсвинец представляет собой бесцветную жидкость, которую получают при нагревании хлороэтана со сплавом натрия и свинца:

Разветвленные алканы	7	6	6	9	10	38
Циклоалканы	1	2	4	5	3	15
Ароматические соединения	—	—	2	4	1	7
						100

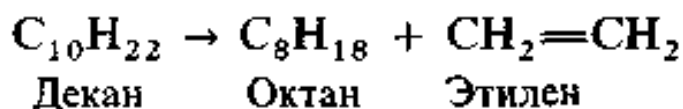
Керосин. Керосиновая фракция перегонки нефти состоит из алифатических алканов, нафталинов и ароматических углеводородов. Часть ее подвергается очистке для использования в качестве источника насыщенных углеводородов-парафинов, а другая часть подвергается крекингу с целью превращения в бензин. Однако основная часть керосина используется в качестве горючего для реактивных самолетов.

Газойль. Эта фракция переработки нефти известна под названием дизельного топлива. Часть ее подвергают крекингу для получения нефтезаводского газа и бензина. Однако главным образом газойль используют в качестве горючего для дизельных двигателей. В дизельном двигателе зажигание топлива производится в результате повышения давления. Поэтому они обходятся без свечей зажигания. Газойль используется также как топливо для промышленных печей.

Мазут. Эта фракция остается после удаления из нефти всех остальных фракций. Большая его часть используется в качестве жидкого топлива для нагревания котлов и получения пара на промышленных предприятиях, электростанциях и в корабельных двигателях. Однако некоторую часть мазута подвергают вакуумной перегонке для получения смазочных масел и парафинового воска. Смазочные масла подвергают дальнейшей очистке путем экстракции растворителя. Темный вязкий материал, остающийся после вакуумной перегонки мазута, называется «битум», или «асфальт». Он используется для изготовления дорожных покрытий.

Мы рассказали о том, как фракционная и вакуумная перегонка наряду с экстракцией растворителями позволяет разделить сырую нефть на различные

Термический крекинг. Крупные молекулы углеводородов, содержащихся в тяжелых фракциях нефти, могут быть расщеплены на меньшие молекулы путем нагревания этих фракций до температур, превышающих их температуру кипения. Как и при каталитическом крекинге, в этом случае получают смесь насыщенных и ненасыщенных продуктов. Например,



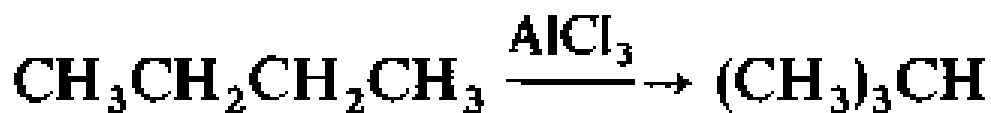
Термический крекинг имеет особенно важное значение для получения ненасыщенных углеводородов, например этилена и пропена. Для термического крекинга используются паровые крекинг-установки. В этих установках углеводородное сырье сначала нагревают в печи до 800°C, а затем разбавляют его паром. Это увеличивает выход алкенов. После того как крупные молекулы исходных углеводородов расщепятся на более мелкие молекулы, горячие газы охлаждают приблизительно до 400°C водой, которая превращается в сжатый пар. Затем охлажденные газы поступают в ректификационную (фракционную) колонну, где они охлаждаются до 40°C. Конденсация более крупных молекул приводит к образованию бензина и газойля. Несконденсировавшиеся газы сжимают в компрессоре, который приводится в действие сжатым паром, полученным на стадии охлаждения газов. Окончательное разделение продуктов производится в колоннах фракционной перегонки.

Таблица 3 Выход продуктов крекинга с паром из различного углеводородного сырья (масс. %)

Продукты	Углеводородное сырье	
	Этан	Лигроин
Водород	10	1
Метан	6	15

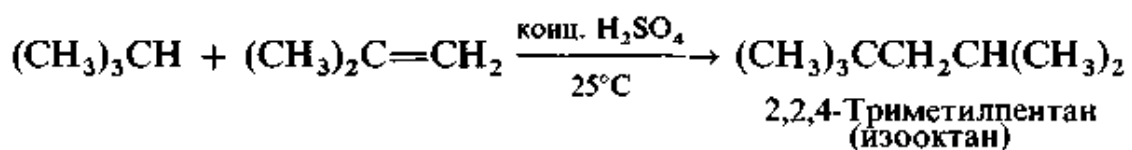
ции, получаемой после первичной перегонки сырой нефти. Мы уже указывали, что эта фракция содержит слишком много неразветвленных алканов. Их можно превратить в разветвленные алканы, нагревая данную фракцию до 500-600°C под давлением 20-50 атм. Этот процесс носит название *термического риформинга*.

Для изомеризации неразветвленных алканов может также применяться *каталитический риформинг*. Например, бутан можно изомеризовать, превращая его в 2-метил-пропан, с помощью катализатора из хлорида алюминия при температуре 100°C или выше:



Эта реакция имеет ионный механизм, который осуществляется с участием карбкатионов.

Алкилирование. В этом процессе алканы и алкены, которые образовались в результате крекинга, воссоединяются с образованием высокосортных бензинов. Такие алканы и алкены обычно имеют от двух до четырех атомов углерода. Процесс проводится при низкой температуре с использованием сильноокислотного катализатора, например серной кислоты:



Эта реакция протекает по ионному механизму с участием карбкатиона $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$.

Циклизация и ароматизация. При пропускании бензиновой и лигроиновой фракций, полученных в результате первичной перегонки сырой нефти, над поверхностью таких катализаторов, как платина или оксид молибдена(VI), на подложке из оксида алюминия, при температуре 500°C и под давлением 10-20 атм происходит циклизация с последующей ароматизацией гексана и других алканов с более длинными неразветвленными цепями:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Жидкие топлива являются источником энергии. В данной курсовой работе были рассмотрены методы получения жидкого топлива. Сырьем для производства жидких топлив является нефть. Нефть — маслянистая жидкость темно-бурого или почти черного цвета с характерным запахом. Она легче воды (плотность $0,73...0,97 \text{ г/см}^3$), в воде практически нерастворима.

По составу нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы, главным образом жидких (в них растворены твердые и газообразные углеводороды). Обычно это углеводороды парафиновые, циклоалканы, ароматические, соотношение которых в нефтях различных месторождений колеблется в широких пределах. Кроме углеводородов нефть содержит кислородные, сернистые и азотистые органические соединения.

Сырая нефть обычно не применяется. Для получения из нефти технически ценных продуктов ее подвергают переработке.

Бензиновая фракция нефти используется для получения различных сортов моторного топлива. Она представляет собой смесь различных углеводородов, в том числе неразветвленных и разветвленных алканов. Особенности горения неразветвленных алканов не идеально соответствуют двигателям внутреннего сгорания.

Поэтому для получения жидких топлив бензиновую фракцию нередко подвергают термическому риформингу, чтобы превратить неразветвленные молекулы в разветвленные. Перед употреблением эту фракцию обычно смешивают с разветвленными алканами, циклоалканами и ароматическими соединениями, получаемыми из других фракций путем каталитического крекинга либо риформинга.