

Министерство образования и науки Российской Федерации

---

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт–Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»

---

Кафедра технологии нефтехимических и углехимических производств

**В.М.Потехин А.М.Сыроежко Б.В.Пекаревский**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ  
ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ.  
ЧАСТЬ I**

Учебное пособие  
для студентов заочной формы обучения  
специальности «Химическая технология природных энергоносителей  
и углеродных материалов»

Санкт-Петербург  
2010

Потехин В.М., Сыроежко А.М., Пекаревский Б.В. Теоретические основы процессов переработки природных энергоносителей. Часть I: учебное пособие/ В.М.Потехин, А.М.Сыроежко, Б.В.Пекаревский. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2010 – 156 с.

Рассмотрены вопросы происхождения, химический состав и свойств основных видов природных энергоносителей. Освещен круг вопросов связанных с теорией химических процессов переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых

Пособие предназначено для самостоятельной подготовки студентов заочной формы обучения четвертого курса, обучающихся по специальности «Технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и соответствует рабочей программе дисциплины «Теоретические основы химической технологии топлива и углеродных энергоносителей».

Рецензенты:

1. ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез», технический директор, д-р. техн. наук Залищевский Григорий Давыдович.
2. Шабуров Валерий Васильевич, канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии органических красителей и фототропных соединений

Ил. 14, библиогр. 10 назв.

Утверждено на заседании учебно-методической комиссии факультета технологии органического синтеза и полимерных материалов 2010.

Рекомендовано к изданию РИСо СПбГТИ(ТУ)

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>6</b>
<b>1 ПРОИСХОЖДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ .....</b>	<b>7</b>
1.1 Состав растений, образовавших твердые горючие ископаемые .....	7
1.2 Первичные превращения исходного растительного материала.....	12
1.3 Торфяная стадия углеобразования .....	13
1.4 Угольная стадия углеобразования.....	16
1.5 Метаморфизм углей .....	20
1.6 Горючие сланцы .....	21
1.7 Сапропелиты.....	23
<b>2 СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.....</b>	<b>24</b>
2.1 Технический анализ .....	24
2.2 Элементный анализ.....	27
2.3 Групповой состав твердых горючих ископаемых .....	27
2.4 Петроградский состав твердых горючих ископаемых .....	28
2.5 Классификация твердых горючих ископаемых .....	30
<b>3 ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ.....</b>	<b>35</b>
3.1 Современные представления о происхождении нефти и газа .....	35
3.2 Образование основных классов углеводородов нефти .....	38
<b>3 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ И ГАЗА .....</b>	<b>44</b>
4.1 Углеводородные соединения .....	44
4.2 Гетероорганические соединения .....	52
4.3 Микроэлементы.....	63
<b>5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ .....</b>	<b>65</b>
5.1 Плотность нефти .....	65
5.2 Вязкость нефти .....	67
5.3 Газосодержание нефтей.....	69
5.4 Давление насыщения нефти газом .....	70
5.5 Сжимаемость нефти.....	70
5.6 Объёмный коэффициент нефти .....	71
5.7 Тепловые свойства нефтей.....	72
5.8 Электрические свойства нефтей.....	73
5.9 Молекулярная масса .....	73
5.10 Температура кристаллизации, помутнения, застывания .....	74
5.11 Температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения.....	75
5.12 Оптические свойства .....	76

5.13 Различие свойств нефти в пределах нефтеносной залежи .....	77
5.14 Свойства нефтяного газа .....	78
<b>6 КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ .....</b>	<b>80</b>
6.1 Фракционный состав нефти .....	80
6.2 Химические классификации нефти .....	81
6.3 Технологическая классификация нефтей .....	83
<b>7 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ .....</b>	<b>86</b>
7.1 Общие понятия и определения стехиометрии, механизма и маршрута реакции .....	86
7.2 Классификация реакций .....	91
7.3. Количественные характеристики химического процесса .....	95
7.4. Материальный баланс сложных реакций .....	98
<b>8 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....</b>	<b>101</b>
8.1. Стандартное состояние. Стандартные термодинамические функции .....	101
8.2 Вычисление функций отклонения от идеального состояния .....	103
8.3 Термодинамическая вероятность протекания химического процесса. Температура инверсии .....	107
8.4 Методы расчета стандартной энергии Гиббса реакции .....	109
8.5 Методы расчета теплового эффекта (энтальпии) химической реакции .....	110
8.6. Вычисление констант равновесия и состава равновесной смеси органических веществ .....	113
8.6.1 Уравнение изотермы химической реакции. Константа равновесия .....	113
8.6.2. Методы расчета констант равновесия химических реакций .....	116
8.6.3. Расчет состава равновесной смеси при химических реакциях .....	118
<b>9 КИНЕТИКА И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ .....</b>	<b>122</b>
9.1 Скорость химической реакции .....	123
9.2 Кинетическое уравнение химического процесса и элементарной реакции. Константа скорости и энергия активации .....	125
9.3 Составление кинетических уравнений на основе схемы механизма химического процесса .....	127
9.4 Медленные и быстрые стадии .....	133

9.5 Преобразование кинетических уравнений с учетом разных форм состояний реагентов и катализаторов .....	133
9.6 Кинетический и термодинамический контроль химических реакций .....	134
9.7 Интегральные формы кинетических уравнений стехиометрически простых реакций .....	135
9.8 Интегральные формы кинетических уравнений стехиометрически сложных реакций .....	137
<b>10 КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ .....</b>	<b>144</b>
Контрольное задание № 1. Материальный баланс химической реакции .....	144
Контрольное задание № 2. Составление кинетических уравнений .....	146
Контрольное задание № 3. Расчет равновесного состава смеси при химических реакциях .....	148
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>155</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Практически невозможно установить точную дату, но десятки тысяч лет назад человек, впервые познакомился с углём, стал постоянно соприкасаться с ним. Так, археологами найдены доисторические разработки залежей углей. Известно, что с каменным углём люди были знакомы в период древней культуры, но факты об его использовании отсутствуют. Позже, в Риме, предпринимались пути использования его, но лишь во времена Аристотеля появилось описание некоторых других свойств угля, а в 315 г. до н. э. его ученик описывает уголь как горючий материал и называет его «антраксом» (позже появилось название «антрацит»).

Нефть также известна человечеству с давних времен. Ее применяли как зажигательную смесь (вавилоняне, византийцы), намазывались ею перед боевыми походами (индейцы). С XVIII в. керосин использовали для освещения жилищ и улиц. В XIX в. с изобретением двигателей внутреннего сгорания нефть стала источником топлива для различного вида транспорта.

В настоящее время нефть - основной источник энергии в большинстве стран мира. На топливах, полученных из нефти, работают двигатели сухопутного, водного и воздушного транспорта, поднимаются космические ракеты, вырабатывается электроэнергия на тепловых электростанциях.

Наша цивилизация зависит от нефти больше, чем от любого другого отдельно взятого продукта. Поэтому нефть является предметом острой конкурентной борьбы крупнейших монополий, причиной многих международных конфликтов и войн.

Пятидесятые годы нашего столетия ознаменовались открытием богатейших месторождений нефти в районе Персидского залива, увеличением темпов добычи и переработки нефти во всем мире. Нефть заняла ведущее положение в топливно-энергетическом балансе большинства стран мира.

Разразившийся в 1973 г. энергетический кризис, вызвавший резкое повышение цен на нефть, заставил понять, что запасы нефти исчерпаемы, а потому она требует более экономного и рационального использования.

Быстро нарастает темп наиболее рационального использования нефти - в качестве химического сырья. Следует иметь в виду, что в настоящее время для химических целей используется главным образом легкая часть нефти, так же, как и для бензинов.

Повышенный интерес к нефти, как сырью органического синтеза, повлек за собой более глубокое изучение ее состава и свойств, а также совершенствование существующих и разработку новых приемов переработки нефти. За последние 30 лет накоплен большой фактический материал по составу нефтей и отдельных узких нефтяных фракций. Очень подробно исследованы легкие (бензиновые) фракции, изучен углеводородный состав средних дистиллятных и масляных фракций, а также гетероатомных и высокомолекулярных соединений, входящих в состав нефти.

Все это позволило значительно углубить теоретические представления по термодинамическим и кинетическим основам различных процессов переработки нефти и послужило толчком для создания новых и модификации существующих процессов и повышения качества нефтепродуктов.

# 1 ПРОИСХОЖДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

По современным воззрениям все горючие ископаемые произошли из низших и высших форм растений и отчасти животных, обитавших на земле в отдаленные эпохи. Отмершие остатки этих биологических организмов при ограниченном доступе воздуха под поверхностью воды претерпевали различные виды превращений, образуя в зависимости от условий и вида исходной биомассы, кероген, нефть, газ или уголь.

По современным представлениям, уголь является продуктом био- и геохимических превращений органической массы отмирающих остатков растительности и животного мира. Залежи угля обусловлены концентрированным накоплением остатков растений, в которых, несмотря на глубокие превращения органического вещества, сохранились неразложившиеся форменные элементы растений: оболочки спор, пыльца, а также отпечатки различных частей растений или их тканей. Относительно путей превращения исходного растительного материала в те или иные виды ископаемого топлива имеются разные мнения. Состав и свойства твердых горючих ископаемых зависят от характера исходного растительного материала, условий его накопления и преобразования под действием факторов метаморфизма.

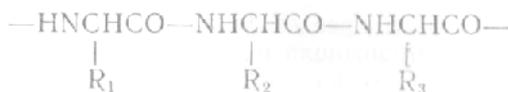
Подавляющее большинство геохимиков и нефтехимиков придерживаются органической теории происхождения нефти. Заметим, что ежегодное обновление фитопланктона в мировом океане составляет около 500 млрд.т. Кроме того, высшие растения суши продуцируют большое количество органического материала, особенно в периоды теплого и влажного климата (каменноугольный, третичный периоды).

## 1.1 Состав растений, образовавших твердые горючие ископаемые

Современные высшие и низшие растения включают в свой состав следующие виды веществ: белки (протеины) целлюлозу, лигнин, воски, смолы, жиры, минеральные вещества. Количественные соотношения их зависят от вида растений и бактерий, участвующих в их образовании (таблица 1.1).

Из таблицы 1.1 следует, что основным компонентом высших растений- углеобразователей является целлюлоза, а вторым по значимости –лигнин. Напротив, низшие растения (водоросли) и особенно бактерии преимущественно состоят из липидов и белков и совсем не содержат лигнина или содержат его в небольших количествах.

**Белки** представляют собой сложные природные полимеры. Отличительной особенностью белков является то, что они построены из остатков аминокислот, соединенных между собой пептидной связью:



Помимо полипептидной связи молекулы белков могут сшиваться за счет двойных связей или функциональных групп остатков аминокислот( $R_1R_2R_3, \dots$ ), образуя трехмерный пространственный полимер. Имея очень сложную химическую структуру, белки в отмерших организмах термодинамически неустойчивы и разрушаются в первую очередь, как за счет деятельности микроорганизмов, так и путем гидролиза.

**Углеводы** растений представлены как простейшими сахарами (пентозами, гексозами), так и полимерами стереорегулярной и нестереорегулярной структуры.

К полимерам нестереорегулярной структуры относится гемицеллюлоза, молекулы которой состоят из остатков пентоз и гексоз.

Стереорегулярными полисахаридами являются целлюлоза, которая состоит из 2000—8000 углеводных остатков моносахарида d-глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  и пектиновые вещества: пектин, полигалактуроновая кислота и др.

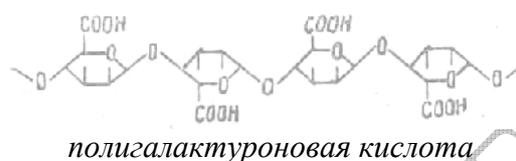
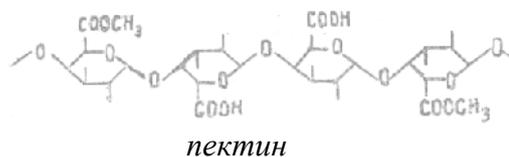
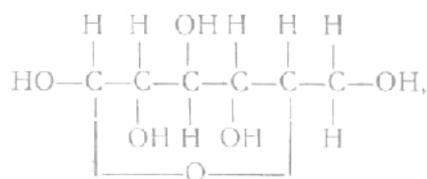


Таблица 1.1 - Групповой состав некоторых видов и частей растений и бактерий.

Наименование	Содержание в сухом веществе, %				
	Белки	Сумма углеводов	Целлюлоза	Липиды	Лигнин
Древесные породы	2-10	60-75	50-60	1-3	20-30
Папоротники, хвощи	10-15		40-50	3-5	20-30
Мхи	15-20		30-40	7-10	8-12
Травы	5-10	70	50	8-10	35-40
Водоросли (альги)	20-30	20-40	10-20	20-30	8-12
Кора	2	70	55	10-15	10
Листья	8	65	20	5-8	20
Пыльца, споры	5	5	0	90	0
Бактерии	30-50		0-20	28-57	0

Целлюлоза придает клеткам растения плотность и эластичность. В низших растениях ее содержание невелико, в высших достигает 40—60%. Пектиновые вещества входят как в состав высших, так и низших растений, в том числе бактерий. Полисахариды в большинстве своем нерастворимы в воде и многих других растворителях. Они относительно легко гидролизуются, превращаясь в водорастворимые сахара.

Целлюлоза устойчива к бактериальному разложению в живых растениях. В отмерших растениях она легко разрушается бактериями.

**Липиды** - вещества биологического происхождения, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях. Липиды растений представлены жирами, восками, красящими веществами и смолами. Жиры представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта — глицерина и жирных кислот с четным числом атомов углерода в молекуле (преимущественно C<sub>16</sub>—C<sub>18</sub>).

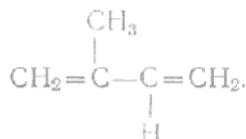
Жиры легко омыляются щелочами с образованием глицерина и солей жирных кислот. Кроме жиров в растениях встречаются воски.

**Воски**, как и жиры, являются сложными эфирами жирных кислот, но не глицерина, а одноатомных первичных жирных спиртов. И спирты, и кислоты восков содержат четное число атомов углерода в молекуле (C<sub>16</sub>—C<sub>36</sub>). Воски выполняют защитную функцию, они покрывают поверхность плодов и листьев.

Жиры и воски очень устойчивы к биологическому разложению. В случае омыления эфиров образуются также химически устойчивые углеводороды, кислоты и их соли.

Помимо типичных липидов - жиров и восков - в растениях встречается много липидоподобных веществ: растворимых в органических растворителях красителей, терпеноидов, стероидов и др.

Отличительной особенностью этих веществ является наличие в их молекулах изопреноидной структуры. Элементом изопреноидной структуры является углеводородная цепь, состоящая из пяти углеродных атомов с двумя сопряженными двойными связями:

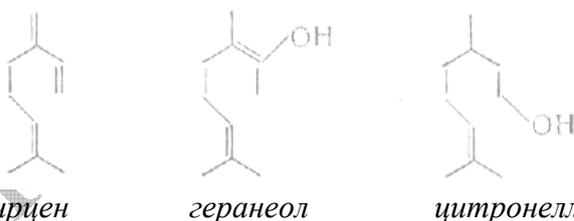


Благодаря сопряженным двойным связям такие элементы могут полимеризоваться, образуя линейные и циклические структуры. Соединения, состоящие из двух изопреновых звеньев, называются монотерпенами ( $\text{C}_{10}$ ), из трех звеньев — сесквитерпенами ( $\text{C}_{15}$ ), из четырех звеньев — дитерпенами ( $\text{C}_{20}$ ), из шести звеньев - тритерпенами ( $\text{C}_{30}$ ), из восьми звеньев — тетратерпенами ( $\text{C}_{40}$ ).

Природные смолы растений, например, каучук, гутта являются политерпенами. К ним относится и спорополленин, вещество, из которого состоят мембраны спор.

Политерпены могут встречаться в виде линейных и циклических углеводородов, состоящих из 1-5 колец. Терпеноиды - соединения изопреноидной структуры, содержащие кислородные функциональные группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и эфирные.

**Монотерпены** и их производные довольно широко распространены в растениях и водорослях. Их кислородсодержащие производные - спирты геранеол и цитронеллол придают аромат цветам (розам).



мирцен

геранеол

цитронеллол

**Дитерпены** ( $\text{C}_{20}$ ) широко распространены в высших растениях, особенно в их смолах. Большинство дитерпенов имеет циклическое строение с двумя или тремя кольцами в молекуле, но встречаются и с линейной структурой. Особенно широко распространён ненасыщенный спирт - фитол. Фитол входит в состав молекулы хлорофилла. Он имеет изопреноидную структуру

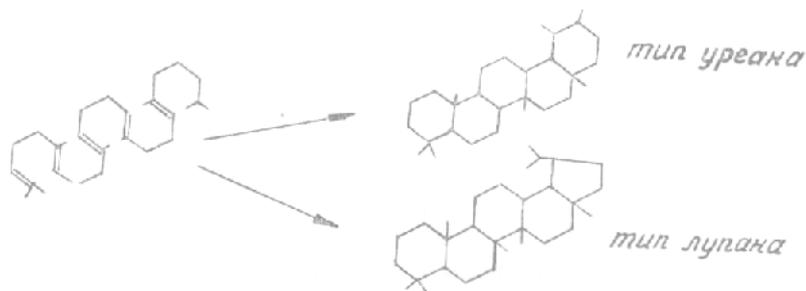


Примером би- и трициклических дитерпеноидов являются спирт - манол и абиебиновая кислота, встречающаяся в смоле хвойных растений (абиес — сосна).

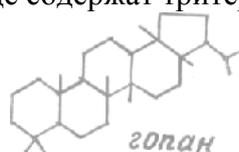
**Тритерпены и стероиды** полициклические изопреноидные соединения, содержащие шесть изопреновых структурных единиц. Тритерпеноиды обычно пента-циклические соединения, широко встречаются в высших растениях. Стероиды имеют четыре конденсированных кольца и более характерны низшим растениям и животным.

Биохимическим предшественником тритерпенов является сквален ( $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ ). Это полиненасыщенный углеводород линейного строения, встречающийся в тканях животных и растений.

Путем полимеризации он образует ряд пентациклических тритерпенов по схеме:



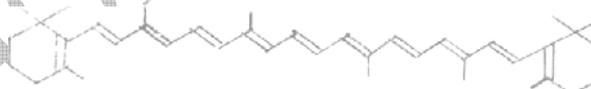
Шестькольчатые тритерпены только с шестичленными кольцами характерны для высших растений. Низшие растения чаще содержат тритерпены типа гопана:



Очень широко распространены в высших и низших формах растений и животных четырехкольчатые циклические соединения - стероиды. Они образовались как бы деметилированием тритерпенов и имеют 27—29 атомов С в молекуле. Типичным представителем таких соединений является холестерин:



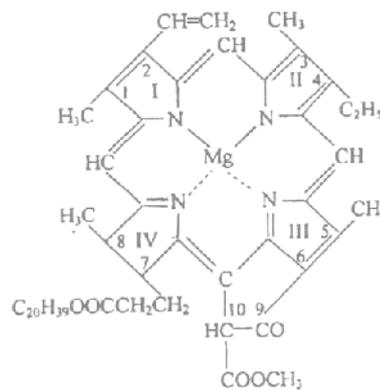
**Представителями тетратерпенов** ( $C_{40}$ ), составленных восемью изопреновыми звеньями, являются пигменты каротиноиды. Они довольно разнообразны, свое название получили от наиболее распространенного пигмента каротина, встречающегося в частности в моркови (по-латински карота).



Кислородсодержащие соединения этого типа называются ксантофиллами.

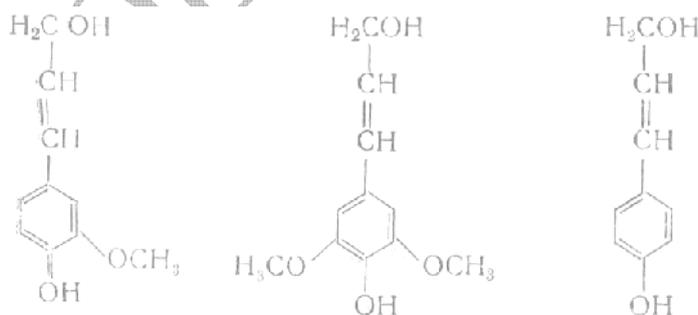
**Другой важной группой пигментов являются хлорофиллы.** Они весьма распространены в растительном мире и концентрируются в тех частях растений, где осуществляется фотосинтез. Листья растений могут содержать до 1 мае. % хлорофилла на сухое вещество. Молекула хлорофилла представляет собой сложный эфир дикарбоновой кислоты - хлорофиллина — и двух спиртов — метанола и фитола.

В свою очередь, хлорофилл представляет собой порфириновый комплекс, состоящий из четырех пиррольных колец, связанных в единое целое с помощью метиновых ( $—CH=$ ) мостиков и расположенного в центре атома Mg.



Липиды обладают высокой устойчивостью к химическим воздействиям, поэтому накапливаются в отмершем растительном материале. Воски практически в неизменном состоянии можно извлечь экстракцией из торфа и землистых бурых углей. Смолы в виде янтаря сохраняются сотни миллионов лет. Стеараны и тритерпаны найдены в значительных количествах в нефти. Таким образом, липиды являются одним из важнейших видов веществ растений, послуживших исходным материалом для образования горючих ископаемых.

**Лигнин** является составной частью только высших растений. Он придает им жесткость и является основным конструкционным материалом древесины. С химической точки зрения лигнин представляет собой нестереорегулярный полимер, элементом строения которого является фенилпропан. Предполагают, что лигнин в растениях синтезируется из ненасыщенных ароматических спиртов путем их дегидратации и конденсации. В зависимости от вида спирта и пути конденсации образуются лигнины, отличающиеся по строению и составу у разных растений. Считается, что в качестве исходных спиртов выступают кониферилловый, синапилловый и кумариловый:



Полимер лигнина имеет ароматическую структуру, включающую фенольный гидроксил и метоксильные группы. В отличие от целлюлозы лигнин в отмерших растениях устойчив к атмосферным и бактериологическим воздействиям. Он может рассматриваться как один из исходных материалов формирования горючих ископаемых, особенно углей гумусового происхождения.

Рассмотренные выше виды веществ входят в состав растений в различных соотношениях в зависимости от уровня организации этих растений и отдельных частей растений. Например, в высших растениях белки и жиры сосредоточены в плодах и семенах, смолы — в тканях стволов и корней, воски - в поверхностных тканях листьев и плодов, хлорофилл - в листьях и т. п. Эти различия иллюстрируются таблице 1.2.

Таблица 1.2. Элементный состав углеобразователей (% мас.).

Составная часть углеобразователей	С	Н	О	N	S
Белки	50,6-55	6,5-7,3	21,5-233,5	15,2-17,6	0,3-2,5
Воски	80-82	13-14	4-6	Отс.	Отс.
Жиры	76-79	11-13	10-13	-	-
Лигнин	6—63	5,9-6,4	30-35	-	-
Пектиновые вещества	42,9-43,7	5,2-5,4	51,1-51,7	-	-
Смолы	75-85	9-12	5-14	Следы	Отс.
Целлюлоза	44,4	6,2	49,4	-	-

## 1.2 Первичные превращения исходного растительного материала

В зависимости от состава исходного растительного материала угли подразделяют на гумусовые, сапропелитовые, липтобиолитовые, смешанные (гумусо-сапропелитовые и сапропелито-гумусовые). Исходным материалом для образования гумусовых углей служат все наземные растения, представленные в природе в большом разнообразии вследствие изменения господствующих групп растений от эпохи к эпохе.

Липтобиолитовые угли, как и гумусовые, образуются из наземной растительности, только из наиболее стойких в естественных условиях компонентов наземных растений - суберенизированных тканей коры, смолы. Исходным материалом для сапропелитовых углей являются растительные и животные микроорганизмы - планктон, скопления водорослей (зеленые, сине-зеленые, бентос), а также микроорганизмы, перерабатывающие захороняемые скопления. Смешанные угли представляют собой продукт превращения различной наземной и водной растительности и представителей животного мира.

Наряду с исходным материалом на состав и свойства углей оказывали влияние и физико-географические условия, при которых происходило накопление растительного материала. Это понятие охватывает ландшафтную обстановку, подразделяемую на озерную, болотную, морскую, лагунную и физико-химические (гидрохимические) и микробиологические ее особенности (соленость, проточность, застойность и др.).

Одним из необходимых условий, обеспечивающих накопление растительного материала, является отсутствие кислорода воздуха. Разложение и преобразование растительного материала в зависимости от доступа воздуха, влажности, обилия органических остатков и интенсивности действия микроорганизмов могут быть довольно разнообразными.

Г. Потонье предложил различать три типа разложения высших растений: тление, перегнивание и оторфенение.

**Тление** происходит при свободном доступе воздуха, т. е. при аэробных условиях, на самой поверхности почвы. При тлении органические вещества превращаются в диоксид углерода и воду; остается лишь минеральная часть. Этот процесс не имеет значения для углеобразования.

**Перегнивание** - процесс, протекающий при недостаточном притоке воздуха, т. е. на некоторой глубине, при этом большая часть растительного материала исчезает, остается окрашенный в бурый цвет плотный остаток - перегной.

**Оторфенение** протекает при малом доступе воздуха или при его отсутствии, т. е. в анаэробных условиях. Оно может происходить, когда остатки растений целиком пропитаны водой или погружены в нее. Главная масса растительного материала переходит в торф.

Процесс превращения водной растительности без доступа воздуха предложено называть **гнилостным брожением**. Процесс сопровождается образованием значительных

количеств сероводорода, метана, аммиака и более или менее плотного остатка, называемого сапропелем, что означает «гниющий ил» (от греч. *sapros*- гниющий и *pel*- ил).

Таким образом, при образовании углей из растительных остатков имели значение два типа разложения: оторфенение и гниlostное брожение. Процесс разложения и превращения растительных остатков в торф или сапропель является процессом биохимическим, т. е. протекает при участии микроорганизмов (бактерий, грибов, актиномицет и др.)- Следовательно, необходимо оценить биохимическую стойкость отдельных химических групп растений. Знание биохимической стойкости различных групп растений позволит оценить их роль и участие в углеобразовании.

Устойчивость растительных элементов, по данным микробиолога Ваксмана, располагается в порядке возрастания:

белки < жиры < клетчатка < гемицеллюлоза < лигнин << кутикулы, споры, пыльца < воски и смолы.

Целлюлоза как в аэробных, так и в анаэробных условиях разлагается относительно быстро, лигнин в этих условиях не уничтожается. Устойчивыми по отношению к микроорганизмам являются воски, смолы и покровные ткани (кутин, споронин, суберин и т. д.).

Первичным продуктом превращения наземной растительности является торф, водной растительности - сапропель. Условия превращения первой - это торфяные болота, где разложение растительного материала происходит под уровнем вод, но м юне, еще богатой кислородом. Водная растительность скапливается на дне водоема под слоем воды, обеспечивающим анаэробные условия разложения. После покрытия торфа и сапропеля минеральной кровлей начинают развиваться процессы, приводящие к образованию из торфа и сапропеля различных углей

Углеобразование - биохимический и геологический процесс, являющийся заключительной фазой жизненного цикла органического вещества и начальной фазой сложного цикла изменений угольного вещества в земной коре. Климатические и геоморфологические предпосылки оказывают влияние на площадь распространения углеобразования. Роль геотектонических явлений сводится к формированию и захоронению залежей, образованию месторождений и бассейнов.

Преобразование растительных остатков в угли протекает и два этапа: *торфяная* и *угольная* стадии. Угольная стадия, в свою очередь, подразделяется на *буроугольную*, *каменноугольную* и *антрацитовую*.

### 1.3 Торфяная стадия углеобразования

Первая стадия процесса углеобразования начинается с момента отмирания растительности и включает в себя сложный процесс биохимических преобразований исходного материала до образования остатков: торфа, начинающего ветвь гумусовых углей, и сапропеля — ветвь сапропелитовых углей. Вследствие протекания на данной стадии биохимических преобразований растительного вещества начальную, или торфяную, стадию углеобразования называют также биохимической.

Торфяная стадия — процесс более или менее интенсивных посмертных превращений растительных и животных остатком под влиянием деятельности микроорганизмов в условиях повышенной влажности и затрудненного доступа воздуха. Сущность биохимических преобразований состоит в разрушении биохимически неустойчивых групп растений и синтеза новых, более устойчивых в данных условиях.

Эффективность процесса торфообразования очень низкая. Менее 20% отмершей растительности аккумулируется в виде торфа, большая же часть ее разлагается во время образования торфа. Средняя скорость аккумуляции торфа составляет 1 мм в год. Следова-

тельно, отложение торфа мощностью в несколько сотен метров происходило без перерыва приблизительно миллион лет.

Торфяные месторождения возникают и развиваются только при условии избыточного увлажнения, обуславливающего интенсивное развитие растительности и неполное ее разложение. При этом имеет значение не только количество воды, но и ее состав: степень насыщенности теми или иными минеральными веществами. Водно-минеральный режим обуславливает как тип растительности - химический состав растений, так и направление их изменения.

В зависимости от состава исходных растений-торфообразователей все торфы делятся на три типа: **низинные, верховые и переходные**. Различие в составе растений связано с условиями, в которых возможно развитие определенных растительных сообществ: характером минерального питания, степенью оводненности, кислотностью среды и т. д.

Торфообразователи низинных болот питаются жесткими грунтовыми водами.

Растительность верховых торфяников питается преимущественно атмосферными осадками (дождь, снег) и в меньшей степени — грунтовыми водами, причем более мягкими, чем в низинных торфяниках.

Переходные торфяники занимают промежуточное положение между верховыми и низинными.

Превращение растительных осадков в торф связано с повышением содержания углерода и понижением содержания кислорода в органической массе; эта же тенденция сохраняется и дальше, при переходе от торфа к бурым и каменным углям в зависимости от глубины и расстояния от берега.

При продвижении береговой растительности внутрь зарастающего водоема на пологих берегах отлагаются все более новые слои, расположенные по тем же зонам глубинности. Последовательное отложение обуславливает образование правильных слоев торфа, состоящих из одинаковой растительности. В зависимости от вида торфяника и степени разложения торфа состав его органической массы неодинаков.

Выше отмечалось, что образование торфа из скоплений растительного материала с примесью животного связано с интенсивной деятельностью микроорганизмов, разрушающих составные части растительных скоплений. Зная состав и структурные особенности исходного материала, представляющего собой смесь биополимеров и более простых веществ, можно определить долю участия исходных полимеров в образовании органического вещества торфа и, следовательно, дать оценку их биохимической стойкости.

Установлено, что самые интенсивные биохимические и окислительные преобразования скоплений растительного материала протекают сразу после их отложения, т. е. в верхней части торфа на глубине 0,5 м, называемой торфогенным слоем. Окислительная обстановка благоприятствует активной деятельности аэробных микроорганизмов (грибков, бактерий), разрушающих биологически нестойкие составные части растительных скоплений до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , высвобождающих при этом энергию (дыхание) и материал для построения микроорганизмами собственных клеток.

Главным материалом для образования торфов служили разнообразные растительные организмы — от древесных пород до мхов и планктонных образований, с преобладанием богатых жирами алыг (водорослей). Накопление огромных количеств растительного материала шло постепенно и сопровождалось процессами разложения. Характер и скорость этих процессов изменялись в зависимости от химической природы растительного материала и условий, при которых происходило его накопление.

Биохимическая стойкость биополимеров в процессе торфообразования может быть оценена по результатам группового состава торфа, пример которого представлен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 Показатели группового состава торфов Белоруссии

Групповой состав торфов	Низинный торф	Верховой торф
Степень разложения торфа, %	30	40
Содержание, % на органическую массу:		
битумоиды	3,01	14,23
пектиновые вещества	1,76	2,54
гемицеллюлозы	26,60	11,53
гуминовые кислоты	46,00	45,00
целлюлоза	6,49	7,70
лигнин	15,30	15,00

Из приведенных данных следует, что в составе торфа сочетаются соединения исходной растительности, продукты их распада и продукты вторичного микробиологического и биохимического синтеза. Видно, что из общей биомассы растений-торфообразователей полностью исчезают белки и основная часть углеводов. Сравнивая групповой состав растений с групповым составом торфа, нетрудно заметить, что для последнего характерно появление новой группы веществ - гуминовых кислот. **Накопление гуминовых кислот при биохимическом разложении растительных остатков и составляет характерную особенность процесса торфообразования.**

Верховые торфы отличаются от низинных более высоким содержанием битумоидов.

Битумоиды торфа представляют собой вещества от темно- бурого до почти черного цвета с раковистым блестящим изломом. Одни из них хрупки и могут быть измельчены в порошок, другие - вязкие и измельчению не поддаются. По химическому составу это смесь восков и смол, т. е. липоидная часть исходного растительного материала, обладающая биохимической устойчивостью и сохраняющая многие признаки этой группы соединений. Выход и состав битумоидов торфа зависят от природы рмстворителя и химического состава торфообразователей.

*Воск* по химическому составу — это преимущественно сложные эфиры (более 80% омыляемых веществ) и сопутствующие им свободные кислоты, спирты, углеводороды, гидроксикислоты. Среди кислот доминируют соединения нормального строения с числом атомов углерода от 4 до 28, причем в наибольшем количестве присутствуют кислоты  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  и  $C_{26}$ . Гидроксикислоты отвечают составу  $C_{29}H_{58}(OH)(COOH)$ . Углеводороды восков представлены соединениями с нечетным числом атомов углерода в цепи —  $C_{33}H_{68}$ ,  $C_{35}H_{72}$ . Для восков характерна высокая температура размягчения - от 70 до 82 °С.

*Смолы торфяного битума* представляют собой продукт темного цвета, обладающий пластичностью и относительно низкими температурами начала кипения (31—37°С) и застывания (25—27 °С). Все составляющие растительных смол представляют собой очень стойкие вещества, не разрушающиеся в течение длительных геологических периодов.

*Гуминовые кислоты* выделяются после экстракции из торфа битумоидов, водорастворимых углеводов и гемицеллюлоз за счет обработки торфа разбавленными растворами щелочи (NaOH). В результате обработки щелочью гуминовые кислоты переходят в раствор в виде натриевых солей, при этом раствор приобретает темно-бурую окраску. При подкислении щелочного раствора гуминовые кислоты отделяются в виде хлопьевидных объемных аморфных осадков.

Нерастворимая в щелочи часть торфа подвергается далее обработке концентрированными кислотами ( $H_2SO_4$ , HCl) для расщепления лигниноцеллюлозного комплекса. При этом целлюлоза гидролизуеться до глюкозы. Негидролизуемая часть называется гумином; в его состав входит лигнин и, видимо, часть липоидных компонентов, нерастворимых в органических растворителях и характеризующихся высокой биохимической стойкостью.К

таким соединениям следует отнести покровные ткани растений (кутикулы, суберин, спорополенин и пыльцу).

#### 1.4 Угольная стадия углеобразования

Углефикация (или карбонизация) - это процесс химического и физического изменения органических веществ, прошедших стадию торфообразования, под действием температуры, давления и времени. После покрытия торфа вновь отлагающимся растительным материалом, минеральной кровлей и погружением торфа на небольшие глубины начинается второй основной этап углеобразования - превращение торфа и сапропеля в угли.

В геологической терминологии преобразование органического вещества торфа в бурый уголь, а органического вещества сапропелей - в сапропелитовые угли получило название *диагенеза*; превращение бурых углей в каменные и антрациты - *метагенеза*. *Катагенез* - один из генетических типов химических и физико-химических процессов в земной коре, протекающих в условиях низких температур (до 50 °С) и давлений (глубина погружения до 100 м), наступающий после диагенеза и предшествующий метагенезу.

Известно, что на торфяной стадии изменения скоплений растительного материала носят преимущественно биогенный характер, завершаясь образованием гуминовых кислот. В стадии диагенеза биохимическая деятельность затухает и преобразование торфа в бурый уголь происходит под влиянием небольшого повышения температуры и давления. Под действием этих факторов происходит уплотнение осадков, связанное с изменением влажности, увеличением плотности и сокращением пористости. Среда происходящих в органическом веществе преобразований из аэробной становится анаэробной, и основным направлением процесса углефикации становится накопление углерода органической массе наряду с постепенным уменьшением количества кислорода. В составе образующихся бурых углей имеются еще в значительных количествах гуминовые и другие карбоновые кислоты, которые придают этим углям явно кислотный характер и способность частично или полностью растворяться в слабых растворах щелочи. Каменные угли, в отличие от бурых, таких кислот не содержат, и поэтому они являются веществами нейтрального характера, нерастворимыми в водных щелочах.

В связи с процессами декарбоксилирования при последующем переходе от бурых углей к каменным уменьшается гидрофильность органического вещества. Типичные бурые угли более гигроскопичны, чем каменные: содержание влаги в каменных углях не превышает 9%, тогда как в бурых углях она нередко содержится в количестве 20—25 и до 50%.

Ниже приведены данные по содержанию влаги в горючих ископаемых [% (масс.)]:

Вид топлива	Содержание в сыром материале	Содержание в воздушно-сухом материале
Торф	85-90	35-40
Бурый уголь	30-50	10-20
Каменный уголь	4-15	2-10
Антрацит	5	1-2
Сапропель	80-90	0,5-3,0
Сапропелитовый уголь	3-4	0,5—3,0

Из приведенных данных видно, что содержание влаги в углях находится в прямой зависимости от их химической зрелости, т. е. от степени углефикации. Чем больше содержится углерода, тем меньше содержание влаги: содержание углерода от торфа к антрациту увеличивается от 53—62% до 93—97% соответственно.

Понятие *бурые угли* охватывает целую гамму горючих не копаемых с содержанием 59-75% углерода, 4,5-6,0% водорода и 20-30% кислорода. Выход летучих веществ ко-

леблется от 40 до 67%. По содержанию рабочей влаги бурые угли принято делить на группы: Б1 - более 40%, Б2 - от 20 до 30% и Б3 - менее 20%.

Встречающиеся в природе бурые угли принято делить на два крайних типа — *землистые* и *плотные*, между которыми располагаются переходные угли разной степени зрелости, называемой стадией катагенеза. Землистые бурые угли по внешнему виду напоминают свежеразрытую землю. Это - бесструктурная мелкозернистая масса бурого цвета, легко растираемая в руке, с высоким содержанием воды (до 50% в естественном состоянии). Плотные бурые угли окрашены в черный цвет и только при измельчении приобретают бурый цвет. Они различаются и по блеску: одни разновидности плотных углей являются блестящими, другие - матовыми.

Таблица 1.4 Сравнительная характеристика землистых и плотных бурых углей

Бассейн, месторождение	Элементный состав, % (масс.)				Выход, % (масс.)		
	С	Н	Н	О+S	гуминовые кислоты	битумоиды	остаточный уголь
<b>Землистые</b>							
Канско-Ачииский (Ирша-Бородинское)	70,10	5,0	0,9	24,00	33,0	1,0	66,0
Днепровский (Александровское)	66,98	5,52	0,66	26,84	67,1	14,7	18,2
Южно-Уральский (Хабаровское)	63,95	6,64	0,45	28,96	60,3	14,4	25,3
<b>Плотные</b>							
Челябинский	75,46	5,27		19,27	9,2	7,2	83,6
Средняя Азия	76,50	3,70	4,60	20,80	—	—	60,8
Шурабское	78,90	3,20	1,0	16,90	32,0	2,1	65,9

Термин «бурый уголь» вначале использовали для обозначения слабоуглефицированных землистых светло-коричневых углей, а «лигнит» - для темно-коричневых плотных углей.

Общая характеристика бурых углей по результатам их элементного и группового анализа дана в таблице 1.4.

Из данных таблицы 1.4. следует, что землистые бурые угли отличаются от плотных более высоким выходом битумов и гуминовых кислот. Плотные бурые угли являются химически более зрелыми, отличаются повышенным содержанием углерода. По мере перехода от землистых бурых углей к плотным содержание гуминовых кислот снижается, а содержание остаточного угля соответственно растет. На стадии каменных углей гуминовые кислоты полностью отсутствуют, что является главным отличительным признаком каменных углей от бурых.

Из исходного органического материала через влагоемкие продукты гумуса на торфяной стадии и продукты преобразования гуминовых кислот в гумины (остаточный уголь) на буроугольной стадии постепенно образуется **каменный уголь**. Каменные угли характеризуются высокой степенью углефикации, содержание углерода в них колеблется от 78 до 95%, водорода - от 5 до 6%, кислорода - от 3 до 10%. По внешнему виду это серо-черные или черные твердые образования, матовые либо блестящие.

Каменные угли разнообразны по составу, а следовательно, и по свойствам. По выходу летучих веществ каменные угли разделяют на следующие марки:

- Д - длиннопламенные,
- Г - газовые,
- Ж - жирные,
- К - коксовые,

ОС - отощенно-спекающиеся,  
Т - тощие,  
ПА - полуантрациты,  
А - антрациты.

Выход летучих веществ находится в прямой зависимости от химической зрелости каменных углей - степени их углефикации, что иллюстрируется данными таблицы 1.5. Разделение углей на марки не следует рассматривать как стадии углефикации каменных углей. Понятия «марка» и «стадия углефикации» далеко не тождественны. Промышленная маркировка проводится для систематизации разнообразных типов угля применительно к добыче и основным видам потребления, поэтому маркировка основана на технологических свойствах углей.

Таблица 1.5 Стадии изменения углей и сопоставление их по отражательной способности с выходом летучих, содержанием углерода и промышленными марками

Этап	R <sub>СР.</sub> %	Средний выход летучих, %	Содержание C <sub>ср.</sub> %	Характеристика углей
Буроугольная стадия				
1	56	41	76	Землистые бурые
2	60			Бурые плотные, матовые
3	67			Блестящие бурые и длиннопламенные каменные
Каменноугольная стадия				
4	71	39	76	Длиннопламенные каменные
5	74			
6	77	36	83	Газовые каменные
7	80			
8	83			
9	86	30	86	Жирные каменные
10	89			
11	92			
12	95	20	88	Каменные коксовые и коксовые отощенные
13	100			
14	105	15	89	Слабоспекающиеся и тощие каменные
15	110	12	90	
16	117			
Антрацитовая стадия				
17	125	7	91	Полуантрациты и антрациты
18	135	11	92	-
19	145	-	-	-
20	155	7	93	-
21	165	-	-	-
22	170	-	-	-

Геологами образование каменных углей из бурых рассматривается как непрерывный переход бурых углей в каменные при повышении температуры и давления по мере погружения пласта в более глубокие слои земной коры. Этот процесс называют *метаморфизмом*. К одной марке нередко относят угли, разные по степени метаморфизма, и, наоборот, угли разных марок имеют одну стадию метаморфизма. Известны случаи, когда нижняя и верхняя пачки углей одного и того же пласта в одной и той же точке относятся к разным маркам.

Процесс углеобразования является стадийным, состоящим из следующих этапов: 1) торфяного, для которого биохимические процессы являются основными; 2) буроуголь-

ного и переходного от бурого угля к каменному, которые характеризуются физико-химическими процессами, протекающими при невысокой температуре, и 3) каменно-угольно-антрацитового, где изменение органического вещества активируется повышением температуры в условиях высокого давления.

Рассмотрим схему, приведенную в табл. 1.6, где описываются стадии превращения углей. Принимая, что образование каменных углей начинается на стадии диагенеза - катагенеза и до начала стадии метаморфизма, которая является промежуточной, между плотными бурыми и молодыми каменными углями существует стадия, получившая название метагенеза. Последняя характеризуется невысокими температурами и давлением. Погружение составляет 200-300 м. Образование углей от тощего до антрацита происходит при температуре до 300 °С и давлении до 30 МПа, метаантрацитов - до 450 °С и давлении свыше 40 МПа.

Под влиянием высоких температур и давлений происходит перестройка органического вещества углей и изменение его химического состава. При этом меняются физические и технологические свойства углей. Представляется, что эта граница должна отражать наиболее существенную перестройку угля и должна быть связана с определенным перегибом в физическом и химическом состоянии угля.

В процессе молекулярного превращения углей выделено четыре этапа:

1. до буроугольной стадии,
2. буроугольная стадия — стадия жирных углей,
3. жирные — полуантрациты,
4. полуантрациты — антрациты.

Первый из этих этапов — дополимерный, на втором создается полимерная структура угля. Наибольшим изменениям подвергается периферийная часть структурных единиц на третьем этапе, начиная с углей Ж и кончая ОС-Т. Помимо периферийной части начинает изменяться и ядерная. Заключительные изменения в углях начинаются на четвертой стадии и определяются превращениями ядерной части.

Таблица 1.6 Схема стадий превращения углей

Стадия превращения углей		Результаты превращения
Гумификация	Торфогенез	Торф
Углефикация	Диагенез	Лигнит
		Бурый уголь мягкий землистый Б <sub>1</sub>
	Катагенез ранний	Бурые угли твердые матовые Б <sub>2</sub>
	Катагенез поздний	Бурые угли твердые блестящие Б <sub>3</sub>
	Метагенез ранний	Каменные угли Д, Г, Ж
		Каменные угли ЖК, К, ОС
	Метагенез поздний	Каменные угли Т
Метаморфизм ранний	Полуантрациты ПА	
	Антрациты А	
Графитизация	Ультраметаморфизм поздний	Метаантрациты МА
		Графит

Вопрос о границе между метаморфизмом углей и предшествующей ему стадией катагенеза является наиболее трудным при определении границ стадийного развития углей.

Придерживаясь представлений об угле как о высокомолекулярном продукте, состоящем из ядерной ароматической и периферийной алифатической и алициклической частей, можно принять, что начало глубокой перестройки молекулярной структуры угля находится на границе газовых и жирных углей, разделяющей два принципиально различных процесса, которые затрагивают разные части структурных единиц угля: периферийную (от газового до жирного) и ядерную (начиная от жирного угля). Эта граница является верхней границей метакатагенеза угля.

**Антрациты** непосредственно продолжают ряд каменных углей и находятся на высшей стадии углефикации — это самые зрелые гумиты. Метаморфизм включает в себя и стадии превращения антрацитов в графит (происходящие в особых условиях). Известна переходная форма между тощими углями и антрацитами - полуантрациты. Самые зрелые в химическом отношении антрациты называют суперантрацитами. Элементный состав антрацитов (в % на горючую массу): С - 93-96, Н - 2,2-1,7, N - 1,4-1,6, S- 0,2-0,3, О - 1,0-1,5%; содержание влаги находится в пределах 2-4% (масс.).

## 1.5 Метаморфизм углей

По теории метаморфизма существует три вида метаморфизма:

- 1) контактный - повышение степени метаморфизма угля происходит при контакте его и изверженных магматических пород, с огромными запасами тепла (магма — это расплавленная жидкая масса);
- 2) тектонический - повышение степени зрелости углей достигается в результате складкообразовательных процессов;
- 3) региональный - изменение структуры и свойств углей происходит в результате их опускания на глубину. В этом случае вышележащей толщей пород создается повышенное давление и наблюдается рост температуры (термический градиент- при опускании на глубину на каждые 100 м температура и пласте повышается на 3-5°C).

При образовании каменноугольных бассейнов наибольшее значение имеет региональный метаморфизм.

Изменения свойств углей, происходящие под влиянием регионального метаморфизма, связаны с максимальной глубиной, на которую погружались угольные пласты. Чем глубже пласты, тем сильнее метаморфизован уголь, и наоборот. Переход бурого угля в каменный и одних марок каменных углей в другие (от длиннопламенных до антрацитов) представляется как единый генетический ряд, который схематически можно изобразить следующим образом:

Бурый → Длиннопламенный → Газовый → Жирный → Коксовый → Отощено-спекающийся → Тощий → Полуантрацит → Антрацит

Изменение степени метаморфизма углей с глубиной для углей Рурского бассейна нашло отражение в так называемом **правиле Хильта**, согласно которому **в одном и том же бассейне с углублением от пласта к пласту угли должны становиться все более зрелыми**. Подчинение свойств угольных пластов правилу Хильта установлено также в Донбассе, Кузбассе (Прокопьевское месторождение), в ряде районов Карагандинского бассейна. Наряду с этим встречается большое число случаев отклонения от правила Хильта.

## 1.6 Горючие сланцы

Горючие сланцы являются разновидностью твердых горючих ископаемых, в которой минеральная составляющая, как правило, доминирует над органическим веществом. Горючие сланцы это осадочные органо-минеральные породы, содержащие концентрированное сапропелитовое или гумусосапропелитовое органическое вещество преимущественно морского генезиса. Состав и качество горючих сланцев отражают особенности среды накопления и преобразования сланцеобразующих компонентов.

Все отечественные сланцы делят на две группы: сернистые, в которых содержание серы составляет 28%, и малосернистые с содержанием серы до 2%. Представителями первых являются сланцы Поволжья — среднее и нижнее течение р. Волги. Малосернистые сланцы залегают вблизи Чудского озера (г. Гдов), у границы с Эстонией и распространяются на восток и северо-восток, а также на запад в пределах Эстонии (этим сланцам дано название **кукерситов**, по названию места их залегания Кукрузе). Кукерситные сланцы и сланцы волжского бассейна отличаются друг от друга не только по содержанию серы, но и внешним видом, составом органической массы и содержанием минеральных веществ. По внешнему виду сланцы представляют собой глинистые породы от светло- до темно-бурого цвета у кукерситов и от темно-серого до коричневого и черного у волжских сланцев.

Таблица 1.7 Состав кукерсита и диктионемовых сланцев (%)

Показатель	Кукерсит	Диктионемовый сланец
Органическое вещество (кероген)		
C	74-78	67-75
P	9,3-9,9	7,4-7,6
N	0,3-0,4	1,9-3,6
S	1,6-1,9	2,0-2,8
O	9-11	12-19
Минеральное вещество		
SiO <sub>2</sub>	19-27	60-64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-5	12-20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4-6,0	2,6-7,0
K <sub>2</sub> O	2,1-2,7	6-8
Na <sub>2</sub> O	0,2-0,3	0,2-2,0
MgO	1,5-5,0	0,7-1,7
CaO	30-37	0,7-1,3
CO <sub>2</sub>	27-31	0,3-0,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	3,2-7,0
FeS <sub>2</sub>	1,5-3,0	2,3-8,0
SO <sub>3</sub>	2,0-0,6	0,7-1,4

Содержание органического вещества, называемого **керогеном** в кукерсите составляет в среднем 35%, в лучшем случае доходит до 55%. Содержание органического вещества в волжских сланцах, как правило, не превышает 35%, зольность их выше кукерситных в среднем 60-65%. Основу органического вещества горючих сланцев составляют микрокомпоненты сапропелевой природы - продукты преобразования фитопланктона, и в этом отношении они идентичны сапропелитовым углям. Доля микрокомпонентов, берущих начало от высших растений, незначительная (до 10%), причем преобладают группы

витринита и липтинита. Минеральная сланцеобразующая часть превалирует над органическим веществом, и состав ее разнообразен: это глинистый, алевро-глинистый, карбонатный, глинисто-карбонатный, кремнистый и кремнисто-глинистый материал.

Образование кукерсита и диктионемовых сланцев разделяет короткий геологический период, они имеют общий источник образования - сине-зеленые водоросли (цианобактерии), но сильно различаются по степени превращенности. Органическое вещество диктионемового сланца сильно изменено микробиологическими процессами, ведущими к высокой их рудоносности. Состав кукерситов и диктионемовых сланцев представлен данными таблице 1.7. Кукерсит богаче органическим веществом, составляющим более половины его состава, а минеральная часть в основном карбонатная. Диктионемовые сланцы представлены 15-20% органического вещества и алюмосиликатной минеральной частью.

ЗАОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

## 1.7 Сапропелиты

Сапропелиты представляют собой однородные и матовые, а иногда слабозернистые образования исключительно высокой твердости. В зависимости от вида и количества минеральных веществ цвет сапропелитов может быть самым различным: бурым, и зеленоватым, серым или черным.

**Торфяная стадия.** Сапропель, встречающийся в природе на мхе болот и озер, представляет собой жидкую эмульсию, которая содержит от 30 до 95% воды. Это илистая масса, включающая огромное количество микроорганизмов, остатков животных и водорослей с различной степенью разложения. В отличие от торфа сапропель быстро теряет воду, причем в воздушно-сухом состоянии содержит только от 2 до 5%, и превращается в твердый, на вид гомогенный матовый материал различного цвета.

**Буроугольная стадия.** На этой стадии зрелости находятся сапропелиты, названные богхедами. Они легче воды (если не содержат минеральных примесей). В воздушно-сухом состоянии богхеды обладают исключительной твердостью и вязкостью. Благодаря этим свойствам они легко обрабатываются на токарном станке и после полировки приобретают блестящую поверхность, которая не изменяется в течение десятилетий. Другие виды богхедов менее пластичны, имеют слоистую структуру, легко раскалываются на тонкие пластинки. Для них характерно высокое содержание золы. Такие богхеды называются слоистыми.

Для плотных и слоистых богхедов свойственно высокое содержание водорода в органической массе - не ниже 8,5% и достигающее 11%. Вторым характерным признаком богхедов - невысокое содержание кислорода в органической массе: от 5 до 12%, тогда как в гумусовых бурых углях содержание кислорода не бывает меньше 15%. Элементный состав богхедов приведен в таблице 1.8.

Таблица 1.8 Элементный состав богхедов

Богхеды	Содержание, % на органическую массу				
	C	H	O	S	N
Будаговский	74,84	9,74	10,69	0,64	1,09
Матаганский	78,64	10,81	7,29	2,70	0,56
Чарчикский	81,32	10,32	6,41	0,98	0,97
Рурский	81,66	9,80	6,04	1,20	1,30
Австралийский	83,17	10,00	5,23	0,64	0,96

**Каменноугольная стадия.** К этому виду сапропелитов относятся геологически наиболее древние палеозойские сапропелиты, которые по предложению Потонье названы *сапантроконами*. Сюда относятся и так называемые кеннели (от англ. candle-coal). Кеннели загораются от спички и горят ярким коптящим пламенем.

## 2 СОСТАВ И КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

### 2.1 Технический анализ

Под техническим анализом понимается определение содержания влаги, летучих веществ, золы и общей серы, что может быть первичное представление о составе и технических качествах твердого топлива.

Показатели технического анализа обычно определяют из аналитической пробы топлива, т. е. из угля, который измельчен до крупности зерен менее 0,2 мм (или до крупности, предусмотренной специальными видами анализа) и влажность которого доведена до равновесного состояния в нестандартных условиях атмосферы лабораторного помещения. Такое состояние топлива называют *аналитическим*. Остальные формы выражения результатов анализа являются расчетными, причем пересчет производится *на основе зольности и влаги аналитической пробы*.

*Сухое состояние топлива* - состояние топлива без содержания общей влаги (кроме гидратной). Форма выражения «на сухое топливо» является основной для тех показателей, которые можно оценить, только устранив влияние влаги. К таким показателям относятся прежде всего зольность и содержание общей серы.

*Сухое беззольное состояние топлива* - условное состояние топлива, не содержащего общей влаги и золы. Показатели, рассчитанные на сухое беззольное топливо, используются для приближенной характеристики органической массы угля.

*Органическая масса топлива* - условное состояние топлива, не содержащего влаги и минеральной массы. Эта форма выражения результатов анализа применяется в основном при научно-исследовательских работах, когда необходимо полностью устранить влияние всех факторов на результаты анализа и охарактеризовать собственно органическую часть угля.

Для расчетов, связанных с классификацией топлив, используется еще одна условная форма выражения результатов анализа: *влажное беззольное топливо*. Расчет производится на беззольное топливо, влажность которого равна максимальной влагоемкости.

Для характеристики топлива в целом существует понятие о *рабочем состоянии топлива* (или о рабочем топливе). Это состояние топлива с содержанием влаги и зольностью, с которыми оно *добывается, отгружается* или *используется*. Пересчет на это состояние делают для того, чтобы учесть влияние общей влаги и зольности рабочего топлива на показатели качества.

Обозначение любого аналитического показателя состоит из основного символа, например  $W$  - влага; нижнего индекса, дополняющего характеристику основного показателя, например  $W_{ex}$  - влага внешняя; верхнего индекса, уточняющего, к какому состоянию топлива относится данная величина.

Состояние топлива обозначается следующими верхними индексами:  $t$  - рабочее;  $a$  - аналитическое;  $d$  - сухое;  $daf$  - сухое беззольное,  $o$  - органическое;  $af$  - влажное беззольное (таблица 2.1).

Таблица 2.1 Основные классификационные параметры топлив

Показатель	Символ	Обозначения показателя для состояния топлива				
		$G$	$a$	$d$	$daf$	$o$
Влага общая	$W_t$	$W_t^G$	-	-	-	-
Влага аналитической пробы	$W^a$	-	$W^a$	-	-	-
Минеральное вещество	$M$	$M^G$	$M^a$	$M^d$	-	-
Зола	$A$	$A^G$	$A^a$	$A^d$	-	-
Летучие вещества	$V$	$V^G$	$V^a$	$V^d$	$V^{daf}$	-
Высшая теплота сгорания	$Q_s$	$Q_s^G$	$Q_s^a$	$Q_s^d$	$Q_s^{daf}$	$Q_s^o$
Низшая теплота сгорания	$Q_i$	$Q_i^G$	$Q_i^a$	$Q_i^d$	$Q_i^{daf}$	$Q_i^o$
Сера общая	$S_t$	$S_t^G$	$S_t^a$	$S_t^d$	-	-
Углерод общий	$C_t$	$C^G$	$C^a$	$C^d$	-	-
Водород общий	$H_t$	$H^G$	$H^a$	$H^d$	-	-
Азот	$N$	$N^G$	$N^a$	$N^d$	$N^{daf}$	$N^o$
Фосфор	$P$	$P^G$	$P^a$	$P^d$	-	-
Мышьяк	$As$	$As^G$	$As^a$	$As^d$	-	-
Хлор	$Cl$	$Cl^G$	$Cl^a$	$Cl^d$	-	-

**Влага в твердых топливах** обозначается символом  $W$  (от немецкого Wasser - вода). В зависимости от состояния топлива различают влагу внешнюю и внутреннюю, сумма которых составляет общую влагу, обозначаемую индексом  $W$ . Внешняя влага зависит от насыщенности вмещающих горных пород водой, условий залегания угольного пласта и др. Внутренняя влага зависит от природы угля и степени его углефикации. Свежедобытый уголь, попадая в условия лабораторного помещения, начинает отдавать влагу окружающему воздуху до установления равновесия между упругостью паров воды, оставшейся в угле, и относительной влажностью воздуха.

Количество внешней влаги определяется путем выдерживания рабочего топлива в условиях относительной влажности воздуха данной лаборатории до постоянной массы. Потерянная при этом влага называется внешней и обозначается символом  $W_{ex}$ , а топливо называется воздушно-сухим. В нем осталась внутренняя влага, обозначаемая  $W_h$ . Последняя называется лабораторной или гигроскопической. Количество гигроскопической влаги топлива определяется высушиванием пробы воздушно-сухого угля в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы. После удаления гигроскопической влаги уголь будет находиться в абсолютно сухом состоянии.

**Определение золы.** В ископаемых углях всегда содержится то или иное количество (2-40%) минеральных веществ, образующих после сжигания золу, обозначаемую символом  $A$  (от немецкого Asche- зола). Это - остаток после прокаливания угля в муфеле при температуре 850±25 °С. Зола на 95-97% состоит из оксидов алюминия, кремния, железа, кальция, магния, натрия, калия. Остальные 3-5% приходятся на соединения фосфора, марганца, бария, титана, сурьмы и редких и рассеянных элементов с содержанием последних в золе от десятых до десятитысячных долей процента.

Самой большой группой минеральных компонентов являются глинистые минералы, составляющие от 60 до 80% в общем количестве минеральных веществ из угля. Глинистые минералы - это силикаты главным образом алюминия и магния, а также природные соединения меди, железа, калия, кальция, содержащие оксид кремния (IV). Кроме глинистых пород наиболее часто встречаются карбонаты кальция, магния, железа, сульфиды в виде пирита и марказита, оксиды и гидроксиды металлов.

В соответствии с происхождением минеральных примесей их классифицируют на три группы:

- 1) минеральные вещества первичных растений,

- 2) органоминеральные комплексы, образовавшиеся на первой стадии углеобразовательного процесса,
- 3) минералы, отложившиеся на стадии углефикации.

Все золы далеко не равноценны в отношении обогатимости углей. Минеральные вещества, находящиеся в пластах в виде прослоек, значительно легче удаляются при обогащении, чем минеральные вещества, входящие в состав угля. На количество и характер распределения минеральных веществ в угле влияют условия накопления.

После определения в углях. влаги и минеральных компонентов, нетрудно определить содержание ценной составляющей топлива - его органической массы  $G_{O.M.}(\%)$ :

$$G_{O.M.} = 100 - (W^a + A^a) \quad (2.1)$$

Однако такое определение органической массы топлив называют условным, потому что количество определяемой золы практически никогда не соответствует количеству минеральных примесей. При прокаливании угля в атмосфере воздуха минеральные примеси подвергаются ряду превращений, например:

- 1) карбонаты разлагаются с выделением  $CO_2$  и образованием оксида металла:



- 2) сульфаты теряют свою кристаллизационную воду:



- 3) сульфиды железа окисляются с образованием оксида железа (III):



- 4) оксид железа (II) переходит в оксид железа (III):



Для изучения структурных особенностей углей применяют методы, обеспечивающие количественную и качественную оценку минеральных составляющих, например анализ силикатов, эмиссионный анализ, атомно-адсорбционный и рентгенофазовый анализы и др.

**Определение выхода летучих веществ.** Летучие вещества - это паро- и газообразные продукты, выделяющиеся при разложении органического вещества твердых горючих ископаемых при нагревании в стандартных условиях. Выход летучих веществ обозначают символом  $V$  (от немецкого *volativ* - летучий). Выход летучих веществ является важной характеристикой угля, по которой может быть оценена термическая стойкость структур, составляющих органическую часть углей.

При внесении угля в закрытом тигле в муфельную печь, предварительно нагретую до  $850^\circ C$ , происходит распад органического вещества углей с образованием летучих веществ (паров и газов), покидающих тигель, и нелетучего остатка, остающегося в тигле (кокс). Выход летучих веществ в расчете на горючую массу,  $V^{daf}$  падает от торфов к антрацитам. Так, у торфов он достигает 70%, у бурых углей - 45-55%, у каменных - 20-45% и у антрацитов - 2-8%. Следовательно, в ряду гумусовых углей термическая устойчивость их органической массы повышается с ростом степени углефикации. Выход летучих веществ у сапропелитовых углей достигает 80-90% на органическую массу, причем со степенью углефикации он не падает, а даже несколько возрастает. В таблице 2.2 приведены средние данные технического анализа различных видов твердых горючих ископаемых.

Таблица 2.2. Технический анализ различных видов твердых горючих ископаемых

Вид топлива	Содержание влаги $W^a$ , %	Выход летучих веществ $V^{daf}$ , %
Торф	12-45	70,0
Балхашиг	2,5-2,1	80,0
Землистые бурые угли (украинские)	12,2-25,4	58,0-67,0
Плотные матовые бурые угли (подмосковные)	4,5-7,7	45,0-55,0
Богхеды подмосковные	4,5-7,7	68,0-86,0
Донецкие каменные угли:		
Д	8,7-0,9	
К	2,6-0,4	10,0-44,0
Г	0,2-0,6	
Антрациты	0,1-4,0	2,0-10,0

## 2.2 Элементный анализ

Все виды твердых горючих ископаемых состоят из соединений, включающих следующие основные элементы: С, Н, О, N, S (таблица 2.3). Метод определения содержания углерода и водорода заключается в сжигании навески угля в токе кислорода с улавливанием образующихся продуктов сжигания  $CO_2$  и  $H_2O$  в специальных поглотительных аппаратах, которые взвешивают до и после сжигания. По количеству уловленных  $H_2O$  и  $CO_2$  вычисляют содержание С и Н в анализируемой пробе угля (в %).

Содержание азота, как правило, в углях невелико и редко достигает 3-4%, чаще всего оно не превышает 1%. Стандартный метод определения азота (по Кьельдалю) состоит в переводе азотсодержащих соединений в сульфат аммония путем кипячения навески угля с концентрированной серной кислотой до полного окисления угля. Образующийся при этом сульфат аммония разлагают щелочью, а выделяющийся аммиак улавливают титрованным раствором серной кислоты. Данный метод существует в настоящее время во множественных модификациях, направленных на оптимизацию условий процесса и совершенствование применяемых окислителей.

Содержание серы в углях колеблется от долей процента до 10%. В углях различают следующие формы серы: сульфатную, пиритную, органическую и элементную. Суммарное содержание всех форм серы называется общей серой и условно пересчитывается на элементную серу [% (масс.) на уголь]:

Общее содержание серы в углях определяют стандартным методом Эшка. Сущность метода состоит в переводе всех форм серы в сульфатную, выделяемую из растворов в виде осадка  $BaSO_4$ . Для этого пробу угля сплавляют в тигле со смесью Эшка (2 части оксида магния  $MgO$  на одну часть безводного карбоната натрия  $Na_2CO_3$ ).

## 2.3 Групповой состав твердых горючих ископаемых

Определение группового состава твердых горючих ископаемых является традиционным методом их исследования. Групповой анализ основан на разделении торфа и углей на их составные части по растворимости в различных жидкостях, отвечающих следующим требованиям: каждый растворитель должен извлекать только вещества, близкие по химической природе друг к другу, извлечение каждым растворителем должно быть исчерпывающим. И та, и другая группа характеризуются определенными свойствами, которые неразрывно связаны с составом исходного растительного материала, характером глу-

бины его изменения, что, в свою очередь, обусловлено условиями их образования. Групповой анализ состоит в последовательном извлечении из твердых горючих ископаемых следующих групп веществ:

- липоиды — экстрагируются из торфа и углей низкокипящими нейтральными органическими растворителями (бензол, спирт, бензин, хлороформ и их смеси);
- моно- и полисахариды извлекаются водой и гидролизуются 2%-й HCl после удаления липоидов;
- гуминовые кислоты извлекаются обработкой 1% раствором NaOH.

Остаток после извлечения из углей липоидов, моно- и полисахаридов и гуминовых кислот подвергается гидролитическому расщеплению концентрированными кислотами, что обеспечивает гидролиз целлюлозы до глюкозы; негидролизуемый остаток принимают за лигнин.

Каждая из выделенных групп представляет собой сложную смесь соединений, которые, в свою очередь, подвергаются разделению на более узкие фракции с применением тех или иных методов: хроматография, гель-хроматография, экстракция набором селективных растворителей.

## 2.4 Петроградский состав твердых горючих ископаемых

Петрография (от греческих «петро» — камень и «графо» — описываю) занимается изучением состава горных пород, их структуры и условий залегания. В настоящее время петрография рассматривает и вопросы генезиса углей, изменения органического вещества углей под влиянием геологических факторов.

Подобно тому как неорганические породы состоят из минералов, уголь состоит из микрокомпонентов - *мацералов*. Но, в отличие от минералов, характеризующихся однородностью химического состава и кристаллическим строением, мацералы не обладают кристаллическим строением и однородностью химического состава.

Петрографический анализ угольных мацералов тесно связан с развитием аналитической техники. Основным методом в петрологии остается изучение углей под микроскопом после соответствующей подготовки образца. Первичные успехи петрологии связаны с микроскопией в проходящем и отраженном свете. Наиболее современным методом петрологической характеристики мацералов является количественный флуоресцентный анализ. Мацералы облучаются ультрафиолетовым светом, спектр флуоресценции специфичен для каждого из мацералов.

Даже рассматривая уголь невооруженным глазом, легко обнаружить его неоднородность, которая особенно отчетливо видна при обследовании угольного пласта каменноугольного месторождения. По толщине пласт состоит из отдельных прослоек, отличающихся друг от друга блеском.

По внешнему виду различают два крайних типа угля: блестящие и матовые, а между ними две смешанные формы — полублестящие и полуматовые. Уголь редко состоит сплошь из одного какого-нибудь вида, а чаще представляет собой тесное чередование блестящих и матовых прослоек; такие угли называют полосчатыми.

В зависимости от блеска принято различать для гумусовых углей четыре разновидности: две блестящие - витрен и кларен, и две матовые - дюрен и фюзен, называемые макроингредиентами углей, или *литотипами*. Термин «литотип» используется для обозначения макроскопически (т. е. невооруженным глазом) различимых слоев угольных пластов.

Витрен (vitrus - стеклянный) представляет собой черные слои в виде линзообразных прослоек с очень сильным блеском, хрупкий, рассечен множеством тонких трещин. При разработке пласта угля накапливается среди мелких фракций.

Кларен (clarus - светлый) представляет собой очень тонкие угольные слои (толщиной от 3 до 10 мм), блеск которых занимает промежуточное положение между блеском дюрена и витрена.

Дюрен (durus- твердый) представляет собой матовые плотные слои (толщиной 3-10 мм) черного или серого цвета, раскалывающиеся на крупные куски, поверхность излома шероховатая. Встречаются слои дюрена мощностью до 10 см.

Фюзен (fusus - вытянутый) представляет собой включения в пласт в виде линз толщиной несколько миллиметров и длиной несколько сантиметров. Линзы фюзена обычно скапливаются в определенных горизонтах пласта («огненные горизонты»), В пластах, которые особенно богаты фюзеном, встречаются слои фюзена толщиной до 20 см и длиной несколько метров. По внешнему виду фюзен сходен с древесным углем. Отличается черным или серо-черным цветом, шелковистым блеском, волокнистый, мягкий, рыхлый.

Неоднородность угля видна невооруженным глазом, но детали его строения обнаруживаются только под микроскопом. Микроскопическое изучение угля проводится в проходящем, отраженном, поляризованном или ультрафиолетовом свете.

Для изучения углей в проходящем свете изготавливают шлифы— угольные пластинки толщиной 10-30 мкм, через которые может проходить свет. Изготовление прозрачных шлифов сопряжено с большими трудностями и очень трудоемко, поскольку этот процесс осуществляется вручную. Поэтому микроскопическое изучение углей большей частью проводится в отраженном свете.

Для изучения углей в отраженном свете используют аншлиф - кусочек угля, или аншлиф-брикет, получаемый из измельченного угля с последующим прессованием, толщина его до 25 мм, поверхность хорошо отполирована (зеркальная). Вследствие неодинаковой твердости и сопротивляемости к истиранию микрокомпонентов – **микролитотипов** - на полированной поверхности угля появляется микрорельеф. Отдельные микрокомпоненты будут в разной степени отражать падающий на них свет. Отражательная способность (R) представляет собой отношение интенсивности света, отраженного от зеркальной поверхности угля, к интенсивности света, падающего на эту поверхность.

Рассмотрение литотипов угля под микроскопом показало, что они состоят из ряда разнообразных по цвету, форме и рельефу микрокомпонентов, т. е. веществ, различимых только под микроскопом (мацералов). Микрокомпоненты представляют собой растительные остатки, сохранившие анатомическое строение исходного материала, получившие название форменных элементов, и сильно измененный материал, растительное происхождение которого трудно установить (так называемая, основная масса угля - 50-90%). В настоящее время при изучении петрографического состава каменных углей различают 5 групп и 16 микрокомпонентов (таблица 2.3).

Основными признаками, по которым объединяются микрокомпоненты в группы, являются их отражательная способность и микрорельеф, определяемые путем сравнения отдельных микрокомпонентов между собой. Для решения практических задач, связанных со свойствами и составом углей, необходимо располагать количественным выражением петрографического состава в связи с тем, что свойства микрокомпонентов различны. Свойства углей будут зависеть от количественного соотношения микрокомпонентов в них.

Западноевропейские углепетрографы предлагают объединить мацералы (микрокомпоненты) в следующие три группы:

- 1) витринит — теллинит, коллинит, витродетринит;
- 2) экзинит—споринит, кутинит, резинит, альгинит, липто- детринит;
- 3) инертинит — микринит, макринит, семифюзинит, фюзинит, склеротинит, инертдетринит.

Таблица 2.3. Номенклатура микрокомпонентов

Группа	Обозначения группы	Микрокомпоненты
Витринит	Vt	Коллинит
		Теллинит
Семивитринит	Sv	Семиколлинит
		Семителлинит
		Мнкстинит
Инертинит	J	Семифюзинит
		Макринит
		Микринит
		Фюзинит
Липтинит	L	Склеротинит
		Споринит
		Кутинит
Минеральные примеси	ML	Резинит
		Глинистый материал
		Сульфиды железа
		Карбонаты
		Прочие

Такое упрощенное деление общепринято. Каждая группа включает ряд мадералов, которые объединяются либо по их исходному происхождению (экзинит), либо по характеру консервации (витринит и инертинит). В группу фюзинита или инертинита (малой реакционной способности) объединены микрокомпоненты или мацералы всех оттенков черного цвета, образовавшиеся из остатков тканей высших растений, независимо от их размеров, ботанической природы и степени сохранности признаков клеточного строения.

:В группу экзинита (или липтинита) объединены всевозможные стойкие растительные остатки (форменные элементы). Они различны по происхождению, но сходны в том, что все они при жизни растений играли защитную роль. К ним относятся оболочки спор, пыльца, кутикулы, ткани коры и смоляные тела. В проходящем свете окраска этих компонентов изменяется от желтых до оранжево-красных и буро-красных оттенков, но их отчетливость сохраняется только лишь до стадии коксовых углей.

Микрокомпоненты группы витринита являются основными составляющими большинства ископаемых углей. В количественном отношении это самая распространенная группа микрокомпонентов, которая встречается в угольных пластах любого бассейна и любого геологического возраста, и, следовательно, является важнейшей группой, определяющей направления использования углей.

## 2.5 Классификация твердых горючих ископаемых

Многообразие встречающихся в природе твердых горючих ископаемых обуславливает необходимость их систематизации, при которой они классифицируются по наиболее общим и характерным признакам. Одна из задач химии твердых топлив состоит в создании всеобъемлющей классификации. Требования, предъявляемые к современной классификации топлив, очень велики и разнообразны. Классификация должна быть основана на наиболее характерных признаках топлива, которые позволили бы потребителю без всяких затруднений выбрать наиболее подходящее по свойствам топливо. Обычно выбирают

комплекс физико-химических характеристик (происхождение, физические свойства, технический и элементный состав, результаты обработки химическими реактивами и растворителями, отношение к термической переработке и др.).

Одной из первых общих генетических классификаций твердых топлив является так называемая минералогическая классификация, предложенная немецким палеоботаником Потонье. Согласно этой классификации все ископаемые минералы, образованные живыми организмами или их составными частями, называются биолитами (от греч. *bios*- жизнь и *litos*- камень). Потонье разделяет биолиты на две большие группы: **акаустобиолиты**, т. е. негорючие материалы, к которым относятся кораллы, мел, кизельгур и другие, и **каустобиолиты**-горючие материалы.

При образовании акаустобиолитов из живых организмов сохранились только их неорганические части (скелет, раковины и др.), а органические составные части исчезли полностью, превратившись в газообразные и легко растворимые в воде вещества. При образовании каустобиолитов органические составные части растений не исчезли, а сохранились в более или менее измененном виде.

В зависимости от происхождения и химического состава исходного материала Потонье разделяет каустобиолиты на следующие три подгруппы:

- сапропелиты произошли от гниющего ила и образованы простейшими растительными и животными организмами, населяющими застойные водные бассейны;
- гумиты образованы материалами, богатыми углеводами, материнским веществом которых являются болотные и наземные многоклеточные растения; типичные представители гумитов, т. е. гумусовых углей, - торф, бурые угли, каменные угли и антрацит;
- липтобиолиты (от греч. *liptos*- остаточный) произошли из восков, смол и подобных им самых устойчивых частей растений. Типичным представителем является янтарь.

Генетическая классификация основана на наиболее общем принципе происхождения, который применим ко всем ископаемым топливам. Эта классификация охватывает все их виды, разновидности и переходные формы. Поэтому в общих чертах генетическая классификация Потонье не потеряла и до настоящего времени своего значения.

Ю. А. Жемчужников предложил свою генетическую классификацию, выделив две группы углей и разделив каждую из них на два класса (таблица 2.4). Впоследствии классификация Ю. А. Жемчужникова была дополнена А. И. Гинзбург, включившей в классификацию условия превращения исходного материнского вещества.

Жемчужников принимает, что сапропелитовые образования происходят преимущественно из низших растений (планктонные водоросли). Отложения высших растений (преимущественно торф) состоят главным образом из двух видов растительных веществ: лигнино-целлюлозных тканей и устойчивых кутинизированных элементов.

Жемчужников разделяет сапропелиты на два класса в одной группе: собственно сапропелиты, в которых сохранены формы клеток и целые колонии планктонных водорослей, и сапроколлиты (от греч. *colla*- клей), в которых отсутствуют форменные элементы и весь каустобиолит превратился в бесструктурную массу.

Все твердые топлива, полученные из высших растений, Жемчужников объединяет в общую группу гумолитов, которые также разделяет на два класса: гумиты, содержащие кроме гуминовых кислот и гуминовых веществ кутиновые элементы и смолы, и липтобиолиты, состоящие исключительно из кутиновых элементов и смоляных телец.

Таблица 2.4. Классификация твердых горючих ископаемых по Ю. А. Жемчужникову

По исходному материалу	По результатам накопления и разложения исходного материала
Группа I (гумолиты) - происходят из высших растений	Класс I (гумиты)-лигниноцеллюлозные + кутиновые элементы и смолы
	Класс II (липтобиолиты) - только кутиновые элементы и смолы
Группа II (сапропелита) - происходят из низших растений и животного планктона	Класс III (собственно сапропелиты) - сохраняются водоросли и другие планктонные остатки
	Класс IV (сапроколлиты) - водоросли не сохраняются, превращаются в бесструктурную массу

Объединение гумитов и липтобиолитов в общую группу гумолитов более удачно, чем в классификации Потонье, где они разделены. Таким образом, Жемчужников считает, что в природе могут образоваться как гумиты, так и липтобиолиты из одного и того же типа растений (высшие растения) в зависимости от различных условий, при которых протекает процесс обугливания.

Г. Л. Стадников на основе разработанной им теории происхождения и химической природы горючих ископаемых предложил свою естественную классификацию (таблица 2.5). Согласно этой классификации, все твердые горючие ископаемые в зависимости от исходного растительного материала делятся на четыре класса: I - сапропелиты, образовавшиеся из жиров микрорастений; II - чисто гумусовые угли, образовавшиеся из остатков высокоорганизованных растений; III - смешанные сапропелито-гумусовые, образовавшиеся из смешанного материала, с преобладанием микрорастений, богатых жирами; IV - смешанные гумусосапропелитовые, образовавшиеся из смешанного материала, с преобладанием остатков высокоорганизованных растений. В свою очередь, каждый класс по степени обуглероживания (по химическому возрасту) делится на три подкласса (стадии А, Б и В): торф, бурый уголь, каменный уголь. Такое деление дополняется рядом других данных, более подробно характеризующих химическую природу отдельных подклассов и дающих более ясные указания на возможные области их применения. Классификация Г. Л. Стадникова наиболее полно отражает современные знания о происхождении и химической природе твердых горючих ископаемых.

Аронов и Нестеренко создали более общую систематику, основанную на рассмотренных уже генетических классификациях, которая в состоянии охватить большое разнообразие встречающихся в природе твердых топлив. Они учли положительные стороны классификаций Потонье и Жемчужникова и использовали предложенные Стадниковым стадии выражения химической зрелости (таблица 2.6).

Созданные до сих пор генетические классификации, которые обладают теми или иными достоинствами и недостатками, не разрешают поставленной задачи в целом. Оценка классификаций может быть сделана с различных точек зрения. В первую очередь, следует отметить широту охвата углей в классификации, а именно: предназначена ли классификация для углей данного бассейна, или для всех углей в одной стране, или для разнообразных углей всего мира. Классификация может быть оценена и с точки зрения сложности получения необходимых характеристик. Сложность характеристик часто делает классификацию неприемлемой для практического использования.

Таблица 2.5. Классификация твердых горючих ископаемых по Г.Л.Стадникову

Стадии превращения	Класс I - сапропелитовые угли	Класс II - гумусовые угли	Класс III - сапропелито-гумусовые угли	Класс IV- гумусово-сапропелитовые угли
Торф	Сапропелитовые торфа	Гумусовые торфа	Болотные сапропели	Болотные торфа
Бурый уголь	Богхеды	Гумусовые бурые угли	Богхедоподобные плотные бурые угли	Бурые угли, рыхлые или плотные (матовые)
	Кеннели-сапропелиты		Сапропелито-гумусовые угли (блестящие)	
Каменный уголь	Богхеды (более зрелые, чем богхеды в бурогольной стадии), спекаются		Каменные угли (черные, блестящие), спекаются	Каменные угли (черные, менее блестящие, чем каменные угли класса III), не спекаются или плохо спекаются

Правильная научная классификация может быть создана только при учете геологических и химических особенностей, чтобы по геологическим данным предусмотреть свойства углей, а по химическим характеристикам установить геологические условия, при которых образовано данное месторождение. Кроме того, необходимы микробиологические и биохимические исследования, которые позволили бы синтезировать в лабораториях гуминовые вещества, раскрыть природу процессов, приводящих к возникновению угольных месторождений. Только при этих условиях можно построить единую всеобъемлющую научную классификацию на геохимической основе.

Таблица 2.6. Классификация твердых горючих ископаемых по Аронову и Нестеренко

Классы углей	Стадии химической зрелости			
	торфяная	буроугольная	каменноугольная	антрацитовая
1. Гумиты (преимущественно из высших растений)	Торф	Бурые угли землистые плотные (блестящие, матовые, полосчатые) лигниты	Каменные угли однородные (блестящие, осажистые) неоднородные (полублестящие, матовые) полосчатые	Антрациты
II. Липтобиолиты из восков и смол высших растений	Фихтелит (восковой)	Пирописсит (восковой)	Рабдописсит (смоляной)	
	Копалы (смоляные)	Янтарь (смоляной)	Ткибульский смоляной уголь	
Конкреции смол в каменных углях				
из других форменных элементов высших растений	Фимменит (пыльцевой)	Подмосковные (споровые)	Кутикулит иркутский	
		Тасманит (споровый)	Липтобиолиты среди кизеловских (лысьвенских) каменных углей (споровые)	
			Кеннели	
		Барзасский листоватый уголь (кутикуловый)	Лопинит (коровый)	
II. Сапропелиты (из низших растений и животного планктона) собственно сапропелиты (структурные)	Сапропель	Богхеды	Уголь из Люгау	—
	Балхашит	Торбанит	Кеннели	
	Куронгит	Марагунит Касьянит Черемхит	Богхеды среди донецких углей	
сапроколлиты (бесструктурные)	Сапроколлы	Хахарейский		
		Матаганский		
V. Особые твердые горючие ископаемые		Барзасские угли		
		Гагаты Горючие сланцы		

### 3 ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

#### 3.1 Современные представления о происхождении нефти и газа

Известно, что при нагревании сапропелевых сланцев до 150—170°C начинается слабое термическое разложение органического вещества, приводящее к повышению выхода экстрактивных веществ; при 200°C их образуется заметно больше, а при 370—400°C после нагревания в течение 1 часа уже до 60—80 % органического вещества сланца переходит в растворимое состояние. Образуется много асфальтово-смолистых веществ, содержащих все основные классы нефтяных углеводородов, а также газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и пирогенетическая вода.

В принципе тот же самый процесс термического (или термokatалитического) разложения происходит и в природных условиях при погружении содержащих сапропелевое органическое вещество отложений под накапливающимися над ними более молодыми осадками. Только в природных условиях он протекает крайне медленно, со скоростью погружения осадков обычно от 50—100 до 300 м/млн. лет.

Опускание на глубину 2—3 км, характеризующуюся распространением большей части залежей образовавшейся нефти и температурой до 150—160°C, осуществляется за время от 10 до 60 млн. лет. Такой очень медленный природный "технологический" процесс термического превращения сапропелевого органического вещества с подъемом температуры на 1°C за 60—400 тыс. лет трудно себе представить, однако проведенные исследования подтверждают, что в природных условиях он действительно реализуется очень широко во многих впадинах, заполненных мощными толщами накопленных осадков.

Детальные геолого-геохимические исследования позволяют проследить последовательные стадии этого процесса (рисунок 3.1). На начальном этапе погружения (до 1,5—2 км при росте температуры до 50—70°C) в керогене возрастает содержание углерода и водорода в основном вследствие потери кислорода за счет отщепления периферических кислородсодержащих функциональных групп молекулярной структуры органического вещества.

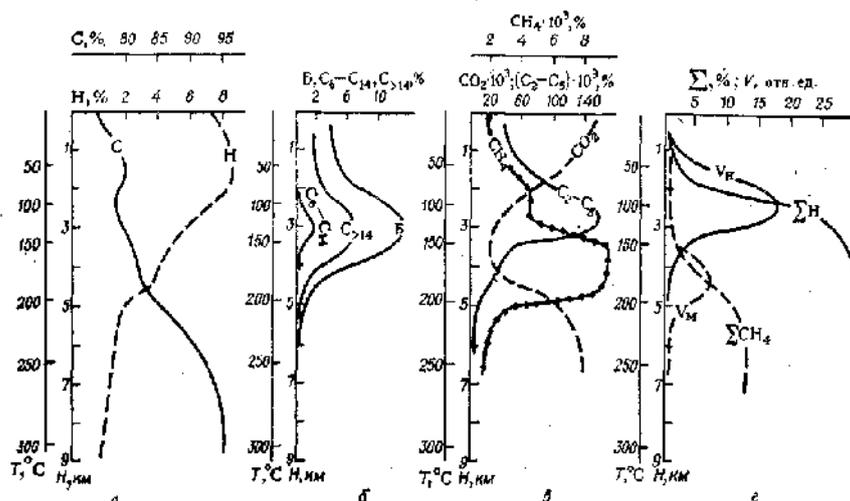


Рисунок 3.1 - Превращение органического вещества осадочных пород (а — в) и генераций нефти и газа (г) при росте глубины погружения (Н) и температуры (Т):

С — содержание в органическом веществе углерода; Н — водорода, Б — битумоида;  $\Sigma\text{H}$  — генерация нефти;  $\Sigma\text{CH}_4$  — генерация метана;  $V_n$  — скорость генерации нефти;  $V_m$  — скорость генерации метана

Концентрация битуминозных веществ и высокомолекулярных нефтяных углеводородов почти не возрастает. Низкокипящих углеводородов в органическом веществе еще нет. В составе газовой фазы органического вещества отмечается преобладание образующегося на этом этапе диоксида углерода при незначительном содержании метана и его гомологов.

Молекулярная структура органического вещества на этом этапе существенной деструкции еще не испытывает, активного нефтеобразования не происходит при любой длительности процесса, вплоть до 400—600 млн. лет. При температуре до 50—70°C (вероятно, даже до 90°C) порог активации реакций деструкции молекулярной структуры органического вещества еще не достигается и любое самое продолжительное геологическое время не может компенсировать недостаток температуры. В более глубокой зоне (до 2,5—3 км при температуре до 90—100—150°C) направленность процесса термического превращения сапропелевого органического вещества принципиально изменяется. При незначительном изменении содержания углерода в керогене заметно снижается содержание водорода; быстро и значительно возрастает и достигает максимума концентрация хлороформенного битумоида в целом, в том числе высокомолекулярных нефтяных углеводородов (C<sub>15</sub>—C<sub>45</sub>); образуются и достигают максимальной концентрации низкокипящие углеводороды бензиновых фракций (C<sub>6</sub>—C<sub>14</sub>). В составе газовой фазы органического вещества достигает максимума концентрация гомологов метана (C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>); содержание CH<sub>4</sub> пока незначительно.

Этот этап в геологическом смысле быстрого образования преобладающей части битумоида в целом и нефтяных углеводородов назван Н. Б. Вассоевичем главной фазой нефтеобразования (ГФН). В зоне температур до 150—160°C главная фаза нефтеобразования успела полностью реализоваться даже в "молодых" осадках с возрастом 10—20 млн. лет и тем более — в значительно более древних отложениях. Как видно, достаточно активный процесс деструкции молекулярной структуры керогена с образованием битумоида и нефтяных углеводородов в природных условиях в масштабе геологического времени реализуется в 2—2,5 раза при более низкой температуре, чем в лабораторных условиях, за период времени, по-видимому, не более нескольких миллионов лет.

Судя по данным инфракрасной спектроскопии, молекулярная структура керогена после деструкции характеризуется потерей значительного количества липидных компонентов, сначала с функциями карбоновых кислот, кетонов и альдегидов, а затем — длинноцепочечных структур с СН<sub>2</sub>-группами. Происходит усиление ароматизации и поликонденсации остаточной части керогена, который по элементному составу и молекулярной структуре теряет "сапропелевый" облик и уже почти не отличается от бедного водородом гумусового органического вещества.

Образовавшиеся при проявлении ГФН в большом количестве растворимые битуминозные компоненты (более 30 % от исходной массы керогена) характеризуются содержанием углерода (С) 80—82 %, водорода (Н) 9,5—11 %, т. е. близки по составу к битуму, образующемуся при термическом разложении сапропелевых сланцев (С 81—82,5 %, Н 9,1—9,5 %). Более половины образовавшегося битума (до 60—80 %) представлено смолами и асфальтенами, до 20—40 % — углеводородами, в которых на долю n-алканов приходится до 10—30 %, а на долю изоалканов и цикланов — до 20—60 % и аренов — до 20—50 %. В составе низкокипящих углеводородов значительная доля принадлежит цикланам (преобладают циклопентаны); доля n-алканов и аренов невелика. С глубиной и ростом температуры заметно увеличивается доля n-алканов, аренов и циклогексанов, а циклопентанов — снижается. От молодых к более древним отложениям в этой зоне прослеживается повышение доли алканов и уменьшение — цикланов и аренов. Среди алканов иногда значительная доля (до 50 %) приходится на изоалканы.

Образовавшаяся на ГФН смесь асфальтово-смолистых веществ и нефтяных углеводородов по элементному и групповому составу сходна с асфальтами, которые рассматривались А. Ф. Добрянским в качестве промежуточного этапа превращения сапропелевого

вещества в нефть. Фиксируемая по природным данным картина нефтеобразования как будто бы вполне отвечает этим взглядам. Однако дальнейшее протекание процесса нефтеобразования развивается иначе, чем предполагал А. Ф. Добрянский.

Образование из твердого керогена большого количества асфальтово-смолистых веществ и нефтяных углеводородов, включая низкокипящие, а также газов ( $C_1$ ,  $C_2$  —  $C_5$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$ ) сопровождается многократным увеличением объема. В уплотняющихся под нагрузкой вышележащих отложений глинистых породах вследствие этого возникают аномально высокие давления, на 20—30 МПа превышающие нормальное гидростатическое давление в смежных пористых водонасыщенных песчаниках. При достижении критического давления периодически происходят флюидоразрывы глинистых пород с образованием микротрещин и выбросом сжатых нефтяных и газовых углеводородов в водонасыщенные песчаники, где при их аккумуляции образуются скопления нефти.

Быстрое возрастание в керогене концентрации битуминозных веществ и углеводородов фиксируется в глубинной зоне до 2,5—3 км вследствие того, что скорость их генерации, экспоненциально возрастающая с ростом глубины и температуры, превышает скорость эмиграции углеводородов из глинистых пород. По мере уменьшения концентрации исходного липидного материала скорость генерации углеводородов значительно снижается, а скорость их эмиграции — возрастает, превышая уже скорость образования углеводородов, что приводит сначала к прекращению роста, а затем к быстрому падению концентрации битумоида и нефтяных углеводородов в органическом веществе глубже 2,5—3 км (см. рисунок 3.1).

Другая причина быстрого уменьшения количества битумоида — изменение физических свойств и фазового состояния смол и асфальтенов после эмиграционной потери основной части углеводородов при дальнейшем повышении температуры. Значительная часть асфальтово-смолистых компонентов, испытывая термодеструкцию с образованием низкокипящих нефтяных углеводородов и газов, снова переходит в нерастворимое состояние, входя в состав нерастворимого керогена. Остающийся в небольшом количестве битумоид представлен в основном углеводородами, в которых с ростом глубины и температуры возрастает количество алканов и аренов и уменьшается — цикланов.

При эмиграции углеводородов из глинистых нефтематеринских пород в прилегающие к ним пласты пористых водонасыщенных песчаников возникает хроматографическое разделение образовавшейся смеси асфальтово-смолистых веществ, нефтяных и газовых углеводородов. Глинистый пласт с образовавшимися битуминозными веществами представляет собой естественную хроматографическую колонку. Чем больше через нее по направлению к песчанику проходит элюэнта, роль которого выполняют наиболее подвижные газовые и низкокипящие нефтяные углеводороды, тем более полным разделением компонентов характеризуется первичная смесь асфальтово-смолистых веществ и углеводородов. В песчаный коллектор выносятся смесь нефтяных углеводородов, содержание смол и асфальтенов в которой не превышает, как в обычной нефти, 5—10 %. Это, по существу, уже и есть настоящая нефть.

Установленное Неручевым С. Г. значительное падение концентраций битумоида и углеводородов в керогене к концу ГФН, сопровождающееся хроматографическим разделением битумоида, служит объективным диагностическим признаком нефтематеринских отложений, из которых в геологическом прошлом эмигрировала нефть в пласты-коллекторы. Количественный анализ этих изменений дает возможность определять массу образовавшейся и эмигрировавшей нефти и вероятные ее запасы в залежах.

Балансовые расчеты термического превращения сапропелевого органического вещества и процессов эмиграции нефтяных углеводородов по полученным экспериментальным данным позволили создать теоретическую количественную модель образования нефти (см. рисунок 3.1). Главная фаза нефтеобразования характеризуется максимальной скоростью генерации нефтяных углеводородов, обычно в глубинном диапазоне 2—3 км при температуре от 80—90 до 150—160°C. При низком геотермическом градиенте, мед-

ленном нарастании температуры с глубиной ГФН реализуется в более глубокой зоне, примерно до 6—8 км. Общее количество образующихся битуминозных веществ и нефтяных углеводородов превышает 30 %, а количество эмигрировавшей в пористые пласты-коллекторы нефти достигает 20 % от исходной массы сапропелевого органического вещества.

Всплывание нефти, вынесенной из глинистых нефтематеринских пород в водонасыщенные пористые пласты, приводит постепенно к образованию ее скоплений (залежей) в наиболее приподнятых участках пластов (на антиклинальных структурах). Процесс нефтеобразования и формирования ее залежей на этом заканчивается. При дальнейшем погружении нефтематеринских отложений с ростом температуры в остаточном керогене наблюдается значительное возрастание содержания углерода (до 95—97 %) и падение — водорода (до 0,5—1 %). Происходит заметная потеря массы метаморфизующегося керогена. Согласно эмпирическим данным, в глубинной зоне 3—6 км (при температуре до 200—260°C) отношение метана к нефтяным углеводородам в составе органического вещества возрастает в несколько десятков раз. Фиксируется быстрое возрастание до максимума, а затем падение содержания  $\text{CH}_4$  в органическом веществе. Согласно теоретическим балансовым расчетам на этом этапе образуется основная часть метана — до 12 % от исходной массы органического вещества, благодаря чему он получил наименование главной фазы газообразования (ГФГ). Генерация значительного количества метана в этой глубокой зоне осадочных пород определяет уменьшение количества, а затем и полное исчезновение с ростом глубины нефтяных залежей, которые замещаются сначала газоконденсатными, а затем — залежами сухого метанового газа. Остаточное сапропелевое органическое вещество в этой зоне претерпевает интенсивную метаморфизацию с образованием в конечном итоге кристаллической углеродной решетки графита.

Зона проявления ГФН характеризуется нефтями плотностью 820—840 кг/м<sup>3</sup>, выходом фракций до 200°C около 25—30 %, содержанием алканов 25—40 %, цикланов 30—50 % и аренов 10—30 %. От молодых к более древним отложениям в нефтях наблюдается повышение выхода легких фракций, увеличение доли алканов и аренов при снижении содержания цикланов.

Погружаясь вместе с вмещающими породами ниже зоны ГФН в область более высоких температур, нефть становится легче, обогащается низкокипящими углеводородами; в углеводородах возрастает доля алканов и в меньшей мере — аренов при заметном падении концентрации цикланов.

Попав близко к поверхности, нефть теряет легкие фракции, утяжеляется, окисляется. Развивающиеся в залежах микробиологические процессы окисления вызывают бидеградацию нефти. Признаками таких гипергенно измененных нефтей являются заметно повышенная плотность, низкое содержание бензиновых фракций, высокое содержание асфальто-смолистых веществ, почти полная потеря н-алканов и преобладание цикланов.

### **3.2 Образование основных классов углеводородов нефти**

В нефти присутствуют углеводороды, образующиеся на различных этапах геохимической истории органического вещества. Первым источником углеводородов является их биосинтез в живом веществе организмов. Вторым источником нефтяных углеводородов является процесс микробиальной переработки исходного органического вещества, протекающий на стадии диагенеза осадков. Направленность процесса определяется различной устойчивостью биомолекул к микробиальному ферментативному разрушению в осадке и геохимическими условиями среды (Eh, pH). Биомолекулы отмершего вещества организмов превращаются в осадке в более устойчивые в данных условиях соединения, частично — с образованием углеводородов. В углеводороды могут превращаться спирты и альдегиды; возможно превращение циклических терпеноидов в цикланы и арены. Третьим и, как теперь стало ясно, основным источником углеводородов является образо-

вание преимущественно из липидных компонентов органического вещества при его термической (или термокаталитической) деструкции при 90—160°C во время проявления главной фазы нефтеобразования.

На состав углеводородов нефти влияет ряд факторов:

- особенности исходного органического вещества осадков;
- геохимические условия (Eh, pH) при преобразовании органического вещества в осадках;
- степень катагенетического (термического) превращения исходного для нефти органического вещества в зоне повышенных температур;
- вторичные изменения нефти в процессе образования залежей и при их существовании в течение длительного геологического времени (физическая дифференциация углеводородов в процессе миграции, длительное воздействие повышенной температуры, окислительные процессы в залежах и т. п.).

Состав углеводородов конкретной нефти формируется под воздействием многих причин, и не всегда легко выделить из них основную.

**Алканы.** Для высокомолекулярных n-алканов нефти возможны три основных источника образования: n-алканы, синтезируемые в живых организмах; высокомолекулярные алифатические одноатомные спирты, входящие в состав восков живого вещества, и высшие одноосновные предельные жирные кислоты.

Неомыляемая фракция растительных или животных жиров составляет обычно десятки доли процента и состоит из углеводородов и спиртов. По структуре и происхождению эти углеводороды, видимо, связаны с соответствующими жирными кислотами, которым они сопутствуют в виде примеси. Часть из них принадлежит к k-алканам, другая — к изопреноидным.

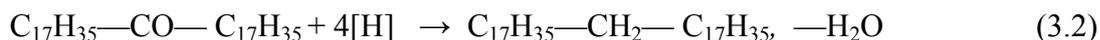
В живом веществе широко распространены n-алканы  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  с нечетным числом атомов углерода. Часть высокомолекулярных n-алканов биосинтетического происхождения непосредственно наследуется нефтью от исходного органического вещества осадков. В зависимости от исходного органического вещества они имеют некоторую специфику. В хемосинтезирующих бактериях обнаружены n-алканы  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{31}$  примерно одинаковым числом четных и нечетных атомов углерода; в фотосинтезирующих бактериях — n-алканы  $\text{C}_{14}$ — $\text{C}_{29}$ . В сине-зеленых водорослях присутствуют n-алканы  $\text{C}_{15}$ — $\text{C}_{20}$ , причем более 80 % в них приходится на углеводороды  $\text{C}_{17}$  и более высокомолекулярные; коэффициент нечетности — в пределах 1—5. Для высших растений характерны n-алканы более высокомолекулярные —  $\text{C}_{23}$  —  $\text{C}_{35}$  с преобладанием  $\text{C}_{25}$ ,  $\text{C}_{27}$  и  $\text{C}_{29}$  при массовом отношении нечетных углеводородов к четным более 10. Эти особенности углеводородов проявляются нередко и в нефтях, связанных с образованием из морского планктоногенного органического вещества или из керогена, в котором большую роль играли остатки высшей наземной растительности. Некоторое количество n-алканов образуется при ферментативном биохимическом превращении жирных кислот, спиртов и альдегидов на стадии диагенеза осадков. Однако значительно большее их количество образуется при повышенной температуре (100—150°C) во время проявления главной фазы нефтеобразования, в основном, вследствие декарбоксилирования высших одноосновных предельных жирных кислот по схеме:



Образующийся углеводород содержит на один атом углерода меньше, чем исходная кислота. А поскольку в живом веществе распространены в основном "четные" жирные кислоты (например, олеиновая  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , стеариновая  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ), то в образующихся n-алканах преобладают "нечетные" углеводороды, в данном случае —  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ .

Другой важный механизм образования n-алканов связан с превращением высших жирных кислот в алифатические кетоны с удвоением углеродной цепи и последующим их

восстановлением в углеводороды. А. И. Богомоллов осуществил, например, реакцию превращения стеарона и пальмитона в н-пентатриаконтан ( $C_{35}H_{72}$ ) и гентриаконтан ( $C_{31}H_{64}$ ) по схеме:



в присутствии глины как катализатора, без внешнего источника водорода, только в результате реакций перераспределения водорода, находящегося в системе реагирующих веществ. Выход н-алканов при  $200^\circ C$  составлял около 30 %, а н-гентриаконтана 27 %.

Источниками образования н-алканов могут быть также спирты, ненасыщенные жирные кислоты и, возможно, аминокислоты.

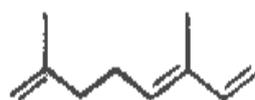
Одним из источников разветвленных алканов являются биосинтетические углеводороды, среди которых в живом веществе широко распространены 2-метилалканы  $CH_3CH(CH_2)_nCH_3$  и 3-метилалканы  $CH_3CH_2CH(CH_2)_nCH_3$  с преобладанием нечетного числа атомов углерода. Значительное количество разветвленных алканов образуется во время проявления главной фазы нефтеобразования при интенсивной термической деструкции липидов. В этих реакциях образуются как насыщенные, так и ненасыщенные углеводороды. Образующиеся алканы, по мнению А. И. Богомоллова, претерпевают при каталитическом воздействии ряд превращений, дающих начало разветвленным алканам. Они могут образовываться также вследствие отрыва алкильных радикалов от углеводородов стероидного строения.

Специфической группой разветвленных алканов являются свойственные нефтям углеводороды  $C_{10}-C_{40}$  с регулярным чередованием метальных групп — так называемые изопреноидные алканы (изопренаны). Их источником в некоторой степени являются непосредственно биосинтетические изопреноидные углеводороды, содержащиеся в эфирных маслах живого вещества, но главным образом — имеющие изопреноидную структуру их кислородные производные: спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты, входящие в молекулярную структуру органического вещества пород.

Изопреноидная структура лежит в основе всех терпеновых соединений, в том числе алифатических. Собственно терпенами являются соединения состава  $C_{10}H_{16}$ , содержащие два изопреноидных звена; сочетание трех звеньев характерно для сескви-терпенов; дитерпены построены из четырех изопреноидных звеньев. Встречающиеся в живом веществе алифатические монотерпены представлены в основном мирценом и оцименом,



мирцен



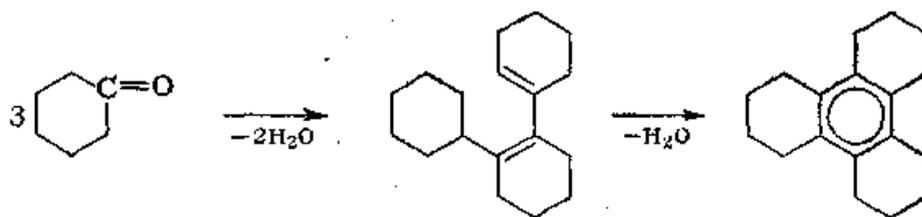
оцимен

но чаще в природе встречаются кислородсодержащие производные монотерпенов, например, спирт гераниол, из которого при дегидратации может образоваться соответствующий изопреноидный углеводород. Дитерпены включают много соединений, характерных для живых организмов. К алифатическим дитерпенам относятся такие характерные для нефти изоалканы, как фитан ( $C_{20}H_{42}$ ) и пристав ( $C_{19}H_{40}$ ), которые образуются из входящего в состав хлорофилла всех зеленых растений непредельного спирта фитола ( $C_{20}H_{39}OH$ ).

Изоалкан пристан встречается и непосредственно в телах многих морских животных.







При этом образуется додекагидротрифенилен — гибридный углеводород нафтеново-ароматической структуры.

Рассмотренные материалы свидетельствуют о том, что образование всех основных классов углеводородов природных нефтей частично обусловлено процессом биосинтеза углеводородов в живом веществе, но главным образом — термическим или термокаталитическим превращением липидного материала биогенного сапропелевого органического вещества осадочных пород в зоне катагенеза при проявлении главной фазы нефтеобразования.

ЗАОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

### 3 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ И ГАЗА

Знание химического состава природных нефтяных систем служит отправной точкой для прогнозирования их фазового состояния и свойств фаз при различных термобарических условиях, соответствующих процессам добычи, транспортировки и переработки нефтяных смесей. Тип смеси - нефть, газоконденсат или газ - также зависит от ее химического состава и сочетания термобарических условий в залежи. Химический состав определяет возможное состояние компонентов нефтяных систем при данных условиях - молекулярное или дисперсное.

Петров Ал. А., написавший серию хорошо известных специалистам монографий, посвященных химическому составу нефтей, утверждает, что в нефтях идентифицировано до 1000 индивидуальных углеводородов состава  $C_1-C_{40}$ .

Нефтяные системы отличаются многообразием компонентов, способных находиться в молекулярном или дисперсном состоянии в зависимости от внешних условий. Среди них встречаются наиболее и наименее склонные к различного рода межмолекулярным взаимодействиям (ММВ), что в итоге обуславливает ассоциативные явления и исходную дисперсность нефтяных систем при нормальных условиях.

Химический состав для нефти различают как элементный и вещественный.

Основными элементами состава нефти являются **углерод** (83,5-87 %) и **водород** (11,5-14 %). Кроме того, в нефти присутствуют:

- **сера** в количестве от 0,1 до 1-2 % (иногда ее содержание может достигать до 5-7 %, во многих нефтях серы практически нет);
- **азот** в количестве от 0,001 до 1 (иногда до 1,7 %);
- **кислород** (встречается не в чистом виде, а в различных соединениях) в количестве от 0,01 до 1 % и более, но не превышает 3,6 %.

Из других элементов в нефти присутствуют - железо, магний, алюминий, медь, олово, натрий, кобальт, хром, германий, ванадий, никель, ртуть, золото и другие. Однако, содержание их менее 1 %.

В вещественном плане нефть в основном состоит из углеводородов и гетероорганических соединений. Среди последних основное внимание следует обратить на смолоасфальтеновые вещества (САВ), которые можно рассматривать как концентрат наиболее склонных к межмолекулярным взаимодействиям соединений.

#### 4.1 Углеводородные соединения

Углеводороды (УВ) представляют собой органические соединения углерода и водорода. В нефти в основном содержатся следующие классы углеводородов.

Алканы или парафиновые углеводороды – насыщенные (предельные) УВ с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Содержание их в нефти составляет 30-70 %. Различают алканы нормального строения (н-алканы - пентан и его гомологи), изоостроения (изоалканы - изопентан и др.) и изопреноидного строения (изопрены – пристан, фитан и др.)

В нефти присутствуют газообразные алканы от  $C_1$  до  $C_4$  (в виде растворённого газа), жидкие алканы  $C_5 - C_{16}$ , составляют основную массу жидких фракций нефти и твёрдые алканы состава  $C_{17} - C_{53}$  и более, которые входят в тяжёлые нефтяные фракции и известны как твёрдые парафины. Твёрдые алканы присутствуют во всех нефтях, но обычно в небольших количествах - от десятых долей до 5 % (масс.), в редких случаях - до 7-12 % (масс.). В Томской области нефть Чкаловского месторождения содержит до 18 % твёрдых парафинов.

В зависимости от внутрислоевых условий и компонентного состава пластовой залежи определяется тип месторождения - газовое, газоконденсатное или нефтяное. Основные компоненты чисто газовых месторождений - низкомолекулярные алканы - метан, этан, пропан и бутан (н- и изоостроения) в индивидуальном виде при нормальных условиях (0,1 МПа и 20°C) являются газами. В нефтяных природных газах доминируют алканы.

Кроме алканов в состав природных газов могут входить оксид (СО) и диоксид углерода (СО<sub>2</sub>), сероводород (Н<sub>2</sub>С), азот (N<sub>2</sub>), а также инертные газы - He, Ar, Ne, Xe. В чисто газовых залежах почти полностью отсутствует конденсат (таблица 4.1).

Если при изотермическом снижении давления в пласте тяжелые компоненты природного газа выделяются в виде жидкой фазы (конденсата), то такие смеси называют газоконденсатными. При этом часть конденсата может безвозвратно теряться в породе. Содержание конденсата (С<sub>5</sub> и высшие) в газе зависит от его состава и пластовых условий (температуры и давления, достигающее 25-40 МПа).

Количественным критерием отнесения залежи к газоконденсатным месторождениям служит *газоконденсатный фактор*, равный количеству газа (м<sup>3</sup>) при нормальных условиях, в котором растворен 1 м<sup>3</sup> конденсата при пластовых условиях. Залежи, газоконденсатный фактор которых не превышает 10<sup>4</sup>, обычно относят к газоконденсатным.

Нефть в пласте также содержит газ. Количество растворенного газа в нефти характеризуется величиной "газосодержание" (Г°). Газосодержание для пластовых нефтей колеблется от долей единицы до нескольких сотен м<sup>3</sup>/т. Попутные нефтяные газы при подъеме нефти на поверхность выделяются из нее, пока давление насыщения (Р<sub>нас</sub>) превышает атмосферное давление. В промышленной практике товарной нефтью считают ту часть пластовой нефти, которая остается в жидком состоянии после сепарации добываемой смеси (и отделения воды) и приведения ее к стандартным (или н.у.) условиям. Содержание в ней газов составляет менее 1 %.

Из нефти и природных газов выделены все алканы нормального строения, начиная от метана до гексатриаконтана С<sub>36</sub>Н<sub>74</sub>, однако имеются сведения, что н-алканы в нефтях образуют непрерывный гомологический ряд, простирающийся вплоть до С<sub>65</sub>-С<sub>68</sub> а по другим данным — и до С<sub>78</sub>.

Таблица 4.1 Химический состав газов различных месторождений

Объемное содержание компонентов, % (об.)							
Месторождение	СН <sub>4</sub>	С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub>	СО <sub>2</sub>	другие компоненты
Чисто газовые месторождения							
Уренгойское	95,1	1,1	0,3	0,07	0,03	0,4	3,0
Медвежье	98,3	0,3	0,1	0,15	-	0,1	1,0
Саратовское		1,8	0,2	0,1	-	0,2	3,0
Газоконденсатные месторождения							
Оренбургское	94,7	4,5	1,4	0,3	1,5	1,15	9,0
Вуктыльское	84,8	8,7	3,9	1,8	6,4	0,1	4,3
Ленинградское		6,0	1,6	1,0	0,5	1,2	2,8
Попутные газы газонефтяных месторождений							
Ромашкинское	86,9	20,0	18,5	6,2	4,7	0,1	11,5
Небит-Дагское	39,0	4,0	3,5	2,0	1,4	2,1	1,3
Мухановское	85,7	20,2	23,6	10,6	4,8	1,5	9,2

Как правило, максимум объемного содержания н-алканов в нефтях приходится на н-гексан (1,8 %) и н-гептан (2,3 %), а затем содержание постепенно снижается, достигая 0,09 % для триаконтана С<sub>33</sub>Н<sub>68</sub>.

По другим данным практически для всех глубоко превращенных нефтей характерен унимодальный вид кривых распределения n-алканов с максимумом C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> и с равномерным снижением концентраций высокомолекулярных n-алканов (по Петрову Ал.А.). Наблюдается тенденция к снижению содержания n-алканов с ростом температуры выкипания фракций.

В нефти присутствовать всевозможные изомеры алканов: моно-, ди-, три-, тетра-, замещенные. Из них преобладают в основном монозамещенные, с одним разветвлением. Метилзамещенные алканы по степени убывания располагаются в ряд: 2-метилзамещенные алканы > 3-метилзамещенные алканы > 4-метилзамещенные алканы.

К 60-м годам относится открытие в нефтях разветвленных алканов изопреноидного типа с метальными группами в положениях 2, 6, 10, 14, 18 и т. д. Обнаружено более двадцати таких УВ в основном состава C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>. Наиболее распространенными изопреноидными алканами в любых нефтях являются фитан C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> и пристан C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>, содержание которых может доходить до 1,0 -1,5 % и зависит от генезиса и фациальной обстановки формирования нефтей.

Таким образом, алканы в различных пропорциях входят в состав всех природных смесей и нефтепродуктов, а их физическое состояние в смеси - в виде молекулярного раствора или дисперсной системы - определяется составом, индивидуальными физическими свойствами компонентов и термобарическими условиями.

В составе нефтей твердые УВ - это многокомпонентные смеси, где наряду с алканами содержатся ароматические и нафтеновые углеводороды. Так, твердые углеводороды, выделенные из дистиллятной фракции (300-400°C) туймазинской нефти, состоят из 50 % n-алканов, 47,1 % нафтеновых УВ с боковыми цепями нормального строения и 2,9 % ароматических УВ с боковыми цепями нормального строения. По мере повышения температур выкипания фракций одной и той же нефти содержание твердых алканов уменьшается.

Атомы углерода в молекуле алкана связаны посредством ковалентной  $\sigma$ -связи с постоянной (для свободных изолированных молекул в газовой фазе) длиной связи C-C, равной 0,154 нм, и валентным углом между C-C-связями, равным 112°. Молекулярные параметры n-алканов в газовой фазе несколько изменяются по мере роста числа атомов углерода в молекуле (таблица 4.2).

Таблица 4.2 Геометрические размеры свободных молекул n-алканов

н-алкан	длина связи C-C, нм	длина связи C-H, нм	угол ССС, град	угол ССН, град
CH <sub>4</sub>	-	0,1107		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,1534	0,1122	-	111,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,1532	0,1107	112,0	
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,1531	0,1107	112,0	110,3
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,1531	0,1118	112,9	110,4
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,1533	0,1118	111,9	109,5
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,1534	0,1121	112,6	109,8
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,1542	0,1130	114,6	110,4

По мнению М. Шахпаронова, обнаруживаемые различия обусловлены разрушением энергетически "невыгодных" и образованием "выгодных" внутримолекулярных водородных связей типа C-H...C.

В то же время известно, что силы кристаллического поля могут существенно изменять конформацию и молекулярные параметры в результате образования межмолекулярных водородных связей. В конденсированных средах значения таких молекулярных параметров, как барьеры внутреннего вращения, разность энтальпий конформеров, межъядерные расстояния и валентные углы, должны отличаться от наблюдаемых для свобод

ных молекул. В настоящее время различие геометрического строения молекул n-алканов в свободном и конденсированном состояниях еще мало изучено.

В рамках структурно-механического подхода n-алканы классифицируют по способности их молекул к независимой поворотной изомерии концевых метильных групп. Согласно этой классификации, начиная с алканов C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>, различают короткоцепные (C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub>), среднецепные (C<sub>18</sub>-C<sub>40</sub>) и длинноцепные (C<sub>40</sub>-C<sub>100</sub>) молекулы n-алканов, которые рассматривают как сложные системы с относительно некоррелированными движениями средних и концевых групп. Знание критической длины цепи молекулы, в целом теряющей кинетическую подвижность по достижении определенной температуры в условиях предкристаллизации при переохлаждении, позволяет рассматривать молекулу как состоящую из независимых фрагментов.

Дисперсионное взаимодействие между молекулами n-алканов при структурно-механическом подходе определяется числом центров дисперсионного взаимодействия, достигающим в точках кристаллизации предельного значения. В рамках таких представлений получает объяснение давно известный факт альтернирования температур кристаллизации четных и нечетных n-алканов по мере роста числа углеродных (n) атомов (рисунок 4.2).

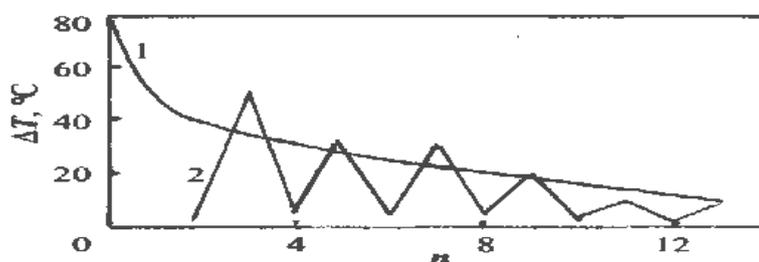


Рисунок 4.2 - Зависимость разности температур  $\Delta T$  кипения (1) и кристаллизации (2) для соседних членов ряда n-алканов от числа n углеродных атомов

Для нечетных изомеров n-алканов при  $n < 20$  в результате расклинивающего влияния концевых CH<sub>3</sub>-групп наблюдается уменьшение числа центров дисперсионного взаимодействия в точках кристаллизации, что приводит к понижению температур кристаллизации. Для газообразных УВ, т.е.,  $n < 4$   $\Delta T$  не определялись.

В кристаллическом состоянии молекулы n-алканов располагаются параллельно. С повышением температуры и уменьшением энергии межмолекулярного взаимодействия расстояния между молекулярными цепями n-алканов увеличиваются, при этом сохраняется предпочтительная параллельная ориентация. В точке плавления расстояния между молекулярными цепями изменяются скачкообразно, при дальнейшем повышении температуры происходит активное раздвижение молекулярных цепей до тех пор, пока молекулы не обретут полную свободу вращения. Структурные исследования жидких n-алканов показывают, что при фиксированной температуре равновесное расстояние (0,56 нм) между ближайшими молекулами n-алканов по мере роста n обнаруживает тенденцию к укорочению, что связано с усилением межмолекулярных взаимодействий.

Алканы в нефтяных системах могут находиться в молекулярном или ассоциированном состояниях. Исследование методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей молекулярной структуры n-алканов в жидком состоянии показало, что их ассоциация происходит по поверхности молекул с помощью сил дисперсионного взаимодействия, а ассоциаты, например n-гептана, при нормальных условиях имеют форму дисков или пластин с размерами 130-200 Å.

Число молекул в ассоциате тем больше, чем ниже температура. Так, в гексадекане при 20°C (т. е. на 2°C выше температуры кристаллизации) число молекул в ассоциате равно 3, а в n-октане при -50°C (т. е. на 6°C выше температуры кристаллизации) - 31. Это

объясняется ослаблением теплового движения молекул и усилением энергии молекулярного взаимодействия алканов с ростом длины цепи.

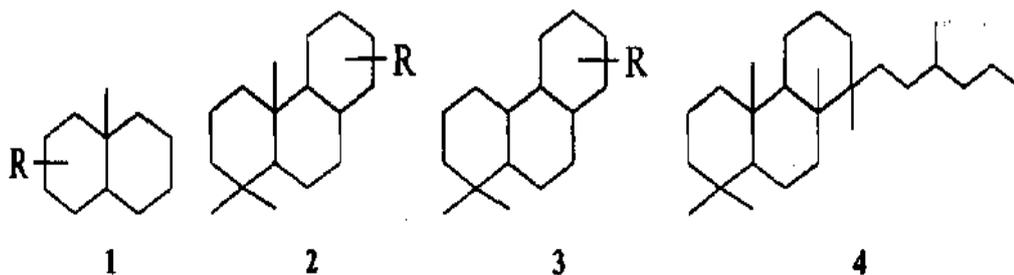
Циклоалканы или нафтеновые углеводороды – насыщенные алициклические УВ. К ним относятся моноциклические с общей формулой  $C_nH_{2n}$ , бициклические –  $C_nH_{2n-2}$ , трициклические –  $C_nH_{2n-4}$ , тетрациклические –  $C_nH_{2n-6}$ .

По суммарному содержанию циклоалканы во многих нефтях преобладают над другими классами УВ: их содержание колеблется от 25 до 75 % (масс.). Они присутствуют во всех нефтяных фракциях. Обычно их содержание растет по мере утяжеления фракций. Общее содержание нафтеновых углеводородов в нефти растёт по мере увеличения ее молекулярной массы. Исключение составляют лишь масляные фракции, в которых содержание циклоалканов падает за счет увеличения количества ароматических углеводородов.

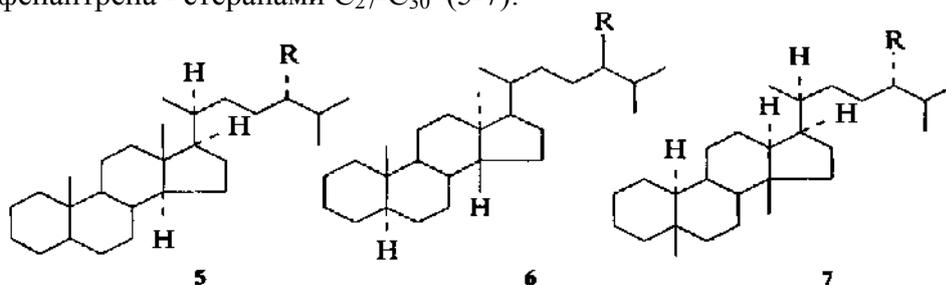
Из моноциклических УВ в нефти присутствуют в основном пяти- и шестичленные ряды нафтеновых УВ. Распределение моноциклических нафтенов по нефтяным фракциям, их свойства изучены гораздо более полно по сравнению с полициклическими нафтенами, присутствующими в средне- и высококипящих фракциях. В низкокипящих бензиновых фракциях нефтей содержатся преимущественно алкилпроизводные циклопентана и циклогексана [от 10 до 86 % (масс)], а в высококипящих фракциях - полициклоалканы и моноциклоалканы с алкильными заместителями изопреноидного строения (т.н. гибридные УВ).

Из полициклических нафтенов в нефтях идентифицировано только 25 индивидуальных бициклических, пять трициклических и четыре тетра- и пентациклических нафтена. Если в молекуле несколько нафтеновых колец, то последние, как правило, сконденсированы в единый полициклический блок.

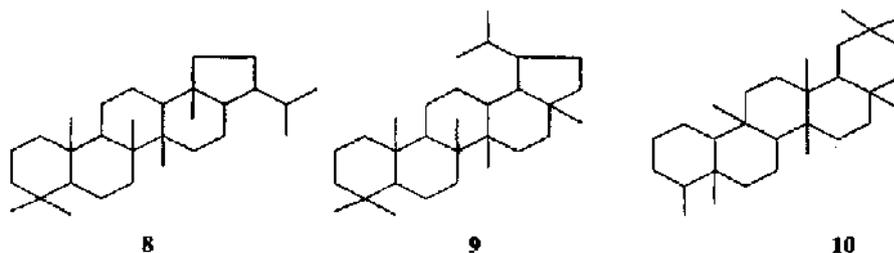
Бицикланы  $C_7$ - $C_9$  чаще всего присутствуют в нефтях ярко выраженного нафтенового типа, в которых их содержание достаточно высоко. Среди этих углеводородов обнаружены (в порядке убывания содержания): бицикле[3,3,0]октан (пенталан), бицикло[3,2,1]октан, бицикло[2,2,2]октан, бицикло[4,3,0]нонан (гидриндан), бицикло[2,2,1]гептан (норборнан) и их ближайшие гомологи. Из трицикланов в нефтях доминируют алкилпергидрофенантрены, среди которых идентифицированы соединения типа (1-4):  $R = C_1, C_2$ ;  $R = C_1-C_3$ ;  $R = C_2-C_4$ .



Тетрацикланы нефти представлены главным образом производными циклопентанопергидрофенантрена - стеранами  $C_{27}$ - $C_{30}$  (5-7):



К пентацикланам нефтей относятся углеводороды ряда гопана (8), лупана (9), фриделана (10) и др.



Достоверных сведений об идентификации полициклоалканов с большим количеством циклов нет, хотя на основе структурно-группового и масс-спектрального анализа можно высказать предположения о присутствии нафтенов с числом циклов, большим пяти. По некоторым данным, высококипящие нафтены содержат в молекулах до 7-8 циклов.

Различия в химическом поведении циклоалканов часто обусловлены наличием избыточной энергии напряжения. В зависимости от размеров цикла циклоалканы подразделяют на малые ( $C_3$ ,  $C_4$  - хотя циклопропан и циклобутан в нефтях не обнаружены), нормальные ( $C_5$ - $C_7$ ), средние ( $C_8$ - $C_{11}$ ) и макроциклы (от  $C_{12}$  и более). В основе этой классификации лежит зависимость между размером цикла и возникающими в нем напряжениями, влияющими на стабильность. Для циклоалканов и, прежде всего, для их различных производных, характерны перегруппировки с изменением размеров цикла. Так, при нагревании циклогептана с хлоридом алюминия образуется метилциклогексан, а циклогексан при 30-80°C превращается в метилциклопентан. Пяти- и шестичленные углеродные циклы образуются гораздо легче, чем меньшие и большие циклы. Поэтому в нефтях встречается гораздо больше производных циклогексана и циклопентана, чем производных других циклоалканов.

На основе исследования вязкостно-температурных свойств алкилзамещенных моноциклогексанов в широком интервале температур выяснено, что заместитель по мере его удлинения уменьшает среднюю степень ассоциации молекул. Циклоалканы, в отличие от *n*-алканов с таким же числом углеродных атомов, находятся в ассоциированном состоянии при более высокой температуре.

Арены или ароматические углеводороды - соединения, в молекулах которых присутствуют циклические углеводороды с  $\pi$ -сопряженными системами. Содержание их в нефти изменяется от 10-15 до 50 % (масс.). К ним относятся представители моноциклических: бензол и его гомологи (толуол, *o*-, *m*-, *p*-ксилол и др.), бициклические: нафталин и его гомологи, трициклические: фенантрен, антрацен и их гомологи, тетрациклические: пирен и его гомологи и другие.

На основе обобщения данных по 400 нефтям показано, что наибольшие концентрации аренов (37 %) характерны для нефтей нафтенового основания (типа), а наименьшие (20 %) - для нефтей парафинового типа. Среди нефтяных аренов преобладают соединения, содержащие не более трех бензольных циклов в молекуле. Концентрации аренов в дистиллятах, кипящих до 500°C, как правило, снижаются на один-два порядка в следующем ряду соединений: бензолы >> нафталины >> фенантрены >> хризены >> пирены >> антрацены.

Ниже представлено среднее содержание аренов, характерное для нефтей России различных типов, от общего содержания аренов, в %:

бензольные	67	пиреновые	2
нафталиновые	18	антраценовые	1
фенантреновые	8	прочие арены	1
хризеновые и бензфлуореновые			3

Общей закономерностью является рост содержания аренов с повышением температуры кипения. При этом арены высших фракций нефти характеризуются не большим числом ароматических колец, а наличием алкильных цепей и насыщенных циклов в молекулах. В бензиновых фракциях обнаружены все теоретически возможные гомологи аренов  $C_6$ - $C_9$ . Углеводороды с малым числом бензольных колец доминируют среди аренов даже в самых тяжелых нефтяных фракциях. Так, по экспериментальным данным моно-, би-, три-, тетра- и пентаарены составляют соответственно 45-58, 24-29, 15-31, 1,5 и до 0,1 % от массы ароматических углеводородов в дистиллятах 370-535°C различных нефтей.

Моноарены нефтей представлены алкилбензолами. Важнейшими представителями высококипящих нефтяных алкилбензолов являются УВ, содержащие в бензольном ядре до трех метильных и один длинный заместитель линейного,  $\alpha$ -метилалкильного или изопреноидного строения. Крупные алкильные заместители в молекулах алкилбензолов могут содержать более 30 углеродных атомов.

Главное место среди нефтяных аренов бициклического строения (диарены) принадлежит производным нафталина, которые могут составлять до 95 % от суммы diarенов и содержать до 8 насыщенных колец в молекуле, а второстепенное - производным дифенила и дифенилалканов. В нефтях идентифицированы все индивидуальные алкилнафталины  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и многие изомеры  $C_{13}$ - $C_{15}$ . Содержание дифенилов в нефтях на порядок ниже содержания нафталинов.

Из нафтенодиаренов в нефтях обнаружены аценафтен, флуорен и ряд его гомологов, содержащих металльные заместители в положениях 1-4.

Триарены представлены в нефтях производными фенантрена и антрацена (с резким преобладанием первых), которые могут содержать в молекулах до 4-5 насыщенных циклов.

Нефтяные тетраарены включают углеводороды рядов хризена, пирена, 2,3- и 3,4-бензофенантрена и трифенилена.

Содержание в нефтях полиаренов с пятью и большим числом конденсированных бензольных циклов очень невелико. Из таких углеводородов в тяжелых нефтяных фракциях обнаружены: 1,2- и 3,4-бензопирены, перилен, 1,2,5,6-дибензоантрацен, 1,1,2-бензоперилен и коронен.

Арены нефти, выкипающие выше 500°C и представленные углеводородами  $C_{20}$ - $C_{75}$ , распределяются по фракциям в соответствии с данными (таблица 4.3) до 39 атомов углерода в боковых алкильных цепях. Бициклические углеводороды с двумя бензольными и до трех нафтеновых колец выходят в этой же фракции при наличии 22-40 атомов углерода в боковых алкильных цепях. Элюирование трициклических углеводородов с тремя бензольными и двумя нафтеновыми кольцами во фракции легких аренов возможно при наличии 31-48 атомов углерода в боковых алкильных цепях. В состав средних и тяжелых ароматических фракций входят арены с более короткими боковыми цепями. Моноциклические и бициклические арены, имеющие в боковых цепях 10-20 атомов углерода, и трициклические с 16-30 атомами углерода в боковых цепях выходят в составе средней фракции аренов. Арены с еще более короткими боковыми цепями элюируются в составе тяжелой фракции аренов.

Таблица 4.3 Распределение аренов, выкипающих выше 500°C, по фракциям гудрона

Класс аренов	Хроматографические фракции, выделяемые на силикагеле по стандартной методике			
	парафино-нафтековые	ароматические		
		легкие	средние	тяжелые
Моноциклические				
алкилбензолы	C <sub>45</sub> -C <sub>75</sub>	-	-	-
алкилтетралины	C <sub>52</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>41</sub> -C <sub>51</sub>	-	-
алкилдинафтобензолы	C <sub>66</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>35</sub> -C <sub>65</sub>	-	-
алкилтринафтобензолы	-	C <sub>41</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>27</sub> -C <sub>40</sub>	-
алкилтетранафтобензолы	-	C <sub>53</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>34</sub> -C <sub>52</sub>	C <sub>22</sub> -C <sub>33</sub>
алкилпентанафтобензолы	-	C <sub>67</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>46</sub> -C <sub>66</sub>	C <sub>26</sub> -C <sub>45</sub>
алкилтиофены	C <sub>43</sub> -C <sub>75</sub>	-	-	-
Бициклические				
алкилнафталины	C <sub>63</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>36</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>33</sub> -C <sub>35</sub>	-
алкилнафтонафталины	-	C <sub>49</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>28</sub> -C <sub>48</sub>	-
алкилдинафтонафталины	-	C <sub>62</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>42</sub> -C <sub>61</sub>	C <sub>25</sub> -C <sub>27</sub>
алкилтринафтонафталины	-	-	C <sub>54</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>22</sub> -C <sub>41</sub>
алкилтетранафтонафталины	-	C <sub>36</sub> -C <sub>54</sub>	-	C <sub>26</sub> -C <sub>53</sub>
алкилбензтиофены	C <sub>55</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>39</sub> -C <sub>75</sub>	-	-
алкилдифенилы	-	C <sub>45</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>30</sub> -C <sub>44</sub>	-
Трициклические				
алкилфенантрены	-	C <sub>58</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>36</sub> -C <sub>57</sub>	-
алкилнафтофенантрены	-	C <sub>70</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>50</sub> -C <sub>69</sub>	C <sub>23</sub> -C <sub>35</sub>
алкилдинафтофенантрены	-	-	C <sub>52</sub> -C <sub>65</sub>	C <sub>22</sub> -C <sub>49</sub>
алкилтринафтофенантрены	-	C <sub>32</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>28</sub> -C <sub>31</sub>	C <sub>26</sub> -C <sub>61</sub>
алкилдибензтиофены	C <sub>69</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>64</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>45</sub> -C <sub>63</sub>	-
Полициклические				
алкилтетрацены	-	-	C <sub>58</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>21</sub> -C <sub>44</sub>
алкилнафготетрацены	-	-	C <sub>70</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>22</sub> -C <sub>57</sub>
алкилдинафготетрацены	-	C <sub>46</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>26</sub> -C <sub>45</sub>	C <sub>26</sub> -C <sub>69</sub>
алкилтрибензтиофены	-	C <sub>60</sub> -C <sub>75</sub>	C <sub>39</sub> -C <sub>59</sub>	C <sub>20</sub> -C <sub>25</sub>
алкилтетрабензтиофены	-	-	-	C <sub>20</sub> -C <sub>38</sub>

Повышенная склонность аренов, особенно полициклических, к молекулярным взаимодействиям обусловлена низкой энергией возбуждения в процессе гомолитической диссоциации. Для соединений типа антрацена, пирена, хризена и т. п. характерна низкая степень обменной корреляции  $\pi$ -орбиталей и повышенная потенциальная энергия ММВ из-за возникновения обменной корреляции электронов между молекулами. С некоторыми полярными соединениями арены образуют достаточно устойчивые молекулярные комплексы.

Взаимодействие  $\pi$ -электронов в бензольном ядре приводит к сопряжению углерод-углеродных связей. Следствием эффекта сопряжения являются следующие свойства аренов:

- плоское строение цикла с длиной С-С-связи (0,139 нм), занимающей промежуточное значение между простой и двойной С-С-связью;
- эквивалентность всех С-С-связей в незамещенных бензолах;
- склонность к реакциям электрофильного замещения протона на различные группы по сравнению с участием в реакциях присоединения по кратным связям.

Гибридные углеводороды (церезины) – углеводороды смешанного строения: парафино–нафтенового, парафино–ароматического, нафтено–ароматического. В основном, это твёрдые алканы с примесью длинноцепочечных УВ, содержащих циклановое или ароматическое ядро. Они являются основной составной частью парафиновых отложений в процессах добычи и подготовки нефтей.

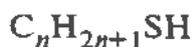
## 4.2. Гетероорганические соединения

Гетероорганические соединения (серо-, кислород- и азотсодержащие) различного строения и молекулярной массы присутствуют в разнообразных пропорциях в дистиллятных и остаточных фракциях нефти. Особенно сложно изучение природы и состава высокомолекулярных гетероорганических соединений, основной частью которых являются смолоасфальтеновые вещества. Благодаря неподеленным парам электронов гетероатомы серы, кислорода и азота способны выступать в качестве координирующего центра при образовании ассоциатов в нефтяных системах.

Серосодержащие соединения относятся к наиболее представительной группе гетероатомных компонентов газоконденсатных и нефтяных систем. Общее содержание серы в нефтегазовых системах колеблется в широких пределах: от сотых долей процента до 6-8 % (масс.) и более. Высокое содержание общей серы характерно для газоконденсатов Астраханского [1,2 % (масс.)], Карачаганакского (0,9 %) и др. месторождений. Содержание серосодержащих соединений в некоторых нефтях достигает 40 % (масс.) и выше, в некоторых случаях нефть почти целиком состоит из них. В отличие от других гетероатомов, преимущественно концентрирующихся в САВ, значительная доля серы содержится в дистиллятных фракциях. Как правило, содержание серы в прямогонных фракциях возрастает по мере повышения температуры их кипения и общей сернистости исходной нефти.

В нефтегазовых системах присутствуют незначительные количества неорганических серосодержащих соединений (элементарная сера и сероводород), они также могут образоваться как вторичные продукты разложения других серосодержащих соединений при высоких температурах в процессах перегонки, деструктивной переработки. Среди серосодержащих соединений, найденных в нефти, идентифицированы следующие (по данным Института химии нефти Тф СО РАН).

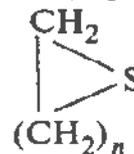
1. Алифатические, алициклические и ароматические тиолы (меркаптаны) R-SH:



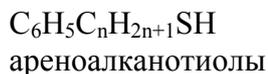
тиолы



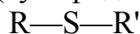
тиофенолы



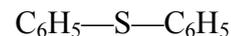
циклоалканотиолы



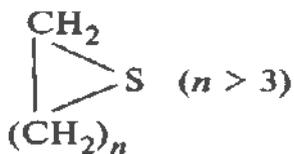
2. Тиоэфиры (сульфиды) следующих основных типов:



тиаалканы, тиаалкены, тиаалкины



диарилсульфиды



тиацклоалканы



алкиларилсульфиды

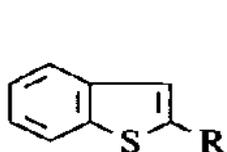


арилтиаалканы

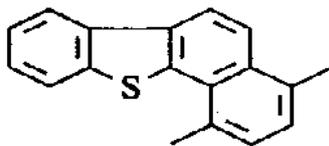
(R, R' - предельные и непредельные алифатические углеводородные заместители).

3. Диалкилдисульфиды  $R-S-S-R'$ , где  $R, R'$  - алкильные, циклоалкильные или арильные заместители.

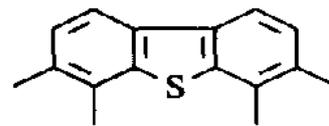
4. Тиофены и их производные, важнейшими из которых являются следующие ареноотиофены:



алкилбензотиофены



алкилбензонафтотиофены



алкилдибензотиофены

Распределение различных групп серосодержащих соединений в нефтях и в нефтяных фракциях подчиняется следующим закономерностям.

Тиолы содержатся практически во всех сырых нефтях обычно в малых концентрациях и составляют 2-10 % (масс.) от общего содержания серосодержащих соединений. В газоконденсатах присутствуют в основном алифатические меркаптаны  $C_1-C_3$ . Некоторые нефти и газоконденсаты и их фракции представляют собой естественные концентраты меркаптанов, примерами которых могут служить бензиновые фракции супергигантского месторождения Прикаспия; фракция 40-200°C газоконденсата Оренбургского месторождения, содержащая 1,24 % (масс.) общей серы, в том числе 0,97 % меркаптановой; легкая керосиновая фракция 120-280°C нефти месторождения Тенгиз, содержащая 45-70 % меркаптановой серы от общего содержания серосодержащих соединений. При этом запасы природных тиолов в углеводородном сырье Прикаспийского региона соответствуют уровню их общемирового получения синтетическим путем. Природные тиолы - перспективное сырье для синтеза пестицидов (на основе симметричных триазинов) и одоризации сжиженных газов. Перспективная потребность России в тиолах для одоризации в настоящее время составляет 6 тыс. тонн /год.

Тиоэфиры составляют до 27 % от суммы серосодержащих соединений в сырых нефтях и до 50 % - в средних фракциях, в тяжелых вакуумных газойлях содержание сульфидов меньше. Методы выделения нефтяных сульфидов основаны на их способности образовывать комплексные соединения донорно-акцепторного типа за счет передачи неподеленной пары электронов атома серы на свободную орбиталь акцептора. В качестве акцептора электронов могут выступать галогениды металлов, галогеналкилы, галогены. Реакции комплексообразования с нефтяными сульфидами протекают, к сожалению, не селективно; в образовании комплексов могут принимать участие и другие гетероатомные компоненты нефти.

Диалкилдисульфиды в сырых нефтях не обнаружены, они обычно образуются при окислении меркаптанов в мягких условиях и поэтому присутствуют в бензинах (до 15 %). Основная доля серосодержащих соединений нефтей приходится на так называемую "остаточную" серу, не определяемую стандартными методами. В ее составе преобладают тиофены и их производные, поэтому раньше "остаточную" серу называли "тиофеновой", однако с помощью масс-спектрометрии отрицательных ионов в ней обнаружены ранее не определявшиеся сульфоксиды, сульфоны и дисульфиды. В бензиновых фракциях содержание производных тиофена мало, в средних и особенно высококипящих фракциях оно достигает 50-80 % от суммы серосодержащих соединений. Относительное содержание тиофеновых производных, как правило, совпадает со степенью ароматичности нефтяной системы. Трудности, возникающие при выделении серосодержащих соединений (особенно из высококипящих фракций), вызваны близостью химических свойств аренов и тиофенов. Схожесть их химического поведения обусловлена ароматичностью тиофенов, возникающей как результат включения гетероатома серы в  $\pi$ -электронную систему до ароматического секстета. Следствием этого является повышенная склонность нефтяных тиофенов к интенсивному межмолекулярному взаимодействию.

Кислородсодержащие соединения содержатся в нефтяных системах от 0,1-1,0 до 3,6 % (масс.). С повышением температуры кипения дистиллятных фракций содержание их

возрастает, причем основная часть кислорода сосредоточена в смолоасфальтеновых веществах. В составе нефтей и дистиллятов содержится до 20 % и более кислородсодержащих соединений.

Среди них традиционно выделяют вещества кислого и нейтрального характера. К кислым компонентам относятся карбоновые кислоты и фенолы. Нейтральные кислородсодержащие соединения представлены кетонами, ангидридами и амидами кислот, сложными эфирами, фурановыми производными, спиртами и лактонами.

Присутствие в нефтях кислот было обнаружено очень давно из-за высокой химической активности по сравнению с УВ. История обнаружения их в нефти такова. При получении керосина высокого качества для осветительных целей его обрабатывали щелочью (кислотно-щелочная очистка) и при этом наблюдали образование веществ, обладающих высокой эмульгирующей способностью. Впоследствии выяснилось, что эмульгаторами являются натриевые соли кислот, содержащихся в дистиллятных фракциях. Экстракция водными и спиртовыми растворами щелочей является и сегодня классическим приемом извлечения кислых компонентов из нефтей. В настоящее время методы выделения кислот и фенолов также основаны на взаимодействии их функциональных групп (карбоксильной и гидроксильной) с каким-либо реагентом.

Карбоновые кислоты являются наиболее изученным классом кислородсодержащих соединений нефти. Содержание нефтяных кислот по фракциям меняется по экстремальной зависимости, максимум которой приходится, как правило, на легкие и средние масляные фракции. Методом хромато-масс-спектрометрии идентифицированы различные типы нефтяных кислот. Большинство из них относится к одноосновным ( $\text{RCOOH}$ ), где в качестве R может быть практически любой фрагмент углеводородных и гетероорганических соединений нефти. Давно замечено, что групповые составы кислот и нефтей соответствуют друг другу: в метановых нефтях преобладают алифатические кислоты, в нафтеновых - нафтеновые и нафтеноароматические кислоты. Обнаружены алифатические кислоты от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{25}$  линейного строения и некоторые разветвленного строения. При этом у нефтяных кислот соотношение n-алкановых и разветвленных кислот совпадает с соотношением соответствующих углеводородов в нефтях.

Алифатические кислоты представлены, в первую очередь, n-алкановыми кислотами. Из разветвленных кислот более распространены содержащие метильный заместитель в основной цепи. Все низшие изомеры этого типа найдены в нефтях, вплоть до  $\text{C}_7$ . Еще одна важная группа алифатических кислот - кислоты изопреноидного строения, среди которых доминируют пристановая ( $\text{C}_{19}$ ) и фитановая ( $\text{C}_{20}$ ).

Алициклические (нафтеновые) кислоты нефти - это моноциклокарбоновые кислоты - производные циклопентана и циклогексана; полициклические могут содержать до 5 колец (данные для калифорнийской нефти). Группы  $\text{COOH}$  в молекулах моноциклических кислот непосредственно соединены с циклом или находятся на конце алифатических заместителей. В цикле может быть до трех (чаще всего метальных заместителей), наиболее распространенными положениями которых являются 1, 2; 1, 3; 1, 2, 4; 1, 1, 3 и 1, 1, 2, 3.

Содержание бициклических нафтеновых кислот в ряде случаев приближается, а иногда и превышает содержание моноциклических кислот, хотя индивидуальные их представители пока не идентифицированы.

Молекулы три-, тетра- и пентациклических кислот, выделенных из нефтей, построены в основном из сконденсированных между собой циклогексановых колец.

Установлено присутствие в нефтях гексациклических нафтеновых кислот с циклогексановыми кольцами. Ароматические кислоты в нефтях представлены бензойной кислотой и ее производными. В нефтях обнаружено и множество гомологических рядов полициклических нафтеноароматических кислот, а идентифицированы моноароматические стероидные кислоты в самотлорской нефти

Из кислородсодержащих соединений нефтяные кислоты характеризуются наибольшей поверхностной активностью. Установлено, что поверхностная активность как

малосмолистых, так и высокосмолистых нефтей значительно снижается после удаления из них кислых компонентов (кислот и фенолов). Сильные кислоты принимают участие в образовании ассоциатов нефтей, что показано при изучении их реологических свойств.

Гораздо хуже кислот изучены фенолы. Их содержание в нефтях западно-сибирских месторождений колеблется от 40 до 900 мг/л. В западно-сибирских нефтях концентрации фенолов возрастают в ряду  $C_6 < C_7 \ll C_8 < C_9$ . В нефтях обнаружены фенол, все крезолы, ксиленолы и отдельные изомеры  $C_9$ . Установлено, что соотношение между фенолами и алкилфенолами колеблется в пределах от 1: (0,3-0,4) до 1: (350-560) и зависит от глубины залегания и возраста нефти. В некоторых нефтях идентифицирован  $\beta$ -нафтол. Высказано предположение о наличии соединений типа о-фенилфенолов, находящихся в нефтях в связанном состоянии из-за склонности к образованию внутримолекулярных водородных связей. При исследовании антиокислительной способности компонентов гетероорганических соединений нефти установлено, что концентраты фенольных соединений являются наиболее активными природными ингибиторами.

В нейтральных кислородсодержащих соединениях калифорнийских нефтей обнаружены все простейшие алкилкетоны  $C_3$ — $C_6$ , ацетофенон и его нафтен- и аренопроизводные, флуоренон и его ближайшие гомологи. Выход из самотлорской нефти концентрата кетонов, состоящий в основном из диалкилкетонов, составляет 0,36 %, при этом степень извлечения кетонов составляет только 20 %, что свидетельствует о наличии кетонов больших молекулярных масс, не извлекаемых по данной методике. При исследовании кетонов нефтях Западной Сибири установлено, что в них присутствуют кетоны  $C_{19}$ - $C_{32}$ , причем в метановых нефтях преобладают алифатические кетоны, а в нафтеновых нефтях - с циклановыми и ароматическими заместителями.

Можно предполагать наличие в нефтях спиртов в свободном состоянии, в связанном они входят в состав сложных эфиров. Из гетероорганических соединений нефти наиболее изучена склонность кислородсодержащих соединений к интенсивным межмолекулярным взаимодействиям.

Азотсодержащие соединения содержатся в нефтях (по данным для 500 нефтей) в пределах от 0,02-0,40 % (масс.), хотя в некоторых может достигать 0,8-1,5 и даже 10-12 %.

Исследование азотсодержащих соединений возможно двумя путями - непосредственно в сырой нефти и после их выделения и разделения. Первый путь позволяет изучить азотсодержащие соединения в состоянии, близком к природному, однако при этом не исключено возникновение заметных ошибок из-за малой концентрации этих соединений. Второй путь позволяет подобные ошибки уменьшить, но в процессе химического воздействия на нефть при разделении и выделении возможно изменение их структуры. Установлено, что азотсодержащие соединения в нефти представлены преимущественно циклическими соединениями. Алифатические азотсодержащие соединения встречаются лишь в продуктах деструктивной переработки нефти, в которых они образуются в результате разрушения азотистых гетероциклов.

Все азотсодержащие соединения нефти являются, как правило, функциональными производными аренов, в связи с чем имеют сходное с ними молекулярно-массовое распределение. Однако в отличие от аренов азотсодержащие соединения концентрируются в высококипящих фракциях нефти и являются составной частью САВ. До 95 % имеющихся в нефти атомов азота сосредоточены в смолах и асфальтенах. Высказано мнение, что при выделении смол и асфальтенов с ними соосаждаются в виде донорно-акцепторных комплексов даже сравнительно низкомолекулярные азотсодержащие соединения.

В соответствии с общепринятой классификацией по кислотно-основному признаку азотсодержащие соединения делятся на азотистые основания и нейтральные соединения.

Азотсодержащие основания являются, по-видимому, единственными носителями основных свойств среди компонентов нефтяных систем. Доля азотсодержащих оснований в нефти, титруемых хлорной кислотой в уксуснокислой среде, колеблется от 10 до 50 %. В

настоящее время в нефтях и нефтепродуктах идентифицировано более 100 алкил- и ареноконденсированных аналогов пиридина, хинолина и других оснований.

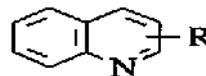
Сильноосновные азотсодержащие соединения представлены пиридинами и их производными:



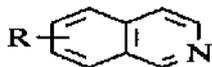
**пиридины**



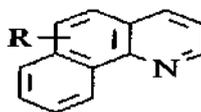
**пиперидины**



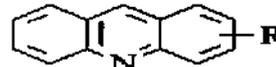
**хинолины**



**изохинолины**

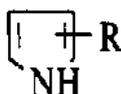


**бензохинолины**



**акридины**

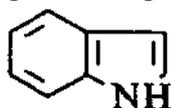
К слабоосновным азотсодержащим соединениям относятся анилины, амиды, имиды и N-циклоалкилпроизводные, имеющие в пиррольном кольце в качестве заместителя алкильные, циклоалкильные и фенильные группы:



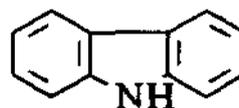
**пирролы**

В составе сырых нефтей и прямогонных дистиллятов чаще всего обнаруживаются производные пиридина. С увеличением температуры кипения фракций обычно возрастает содержание азотсодержащих соединений, при этом изменяется их структура: если в легких и средних фракциях преобладают пиридины, то в более тяжелых - их полиароматические производные, а в продуктах термической переработки при повышенных температурах в большей степени присутствуют анилины. В светлых фракциях доминируют азотистые основания, а в тяжелых фракциях, как правило, - нейтральные азотсодержащие соединения.

К нейтральным азотсодержащим соединениям, не содержащим в молекулах иных гетероатомов, кроме атома азота, и выделенным из нефти, относятся индолы, карбазолы и их нафтеновые и серосодержащие производные:



**индолы (бензпирролы)**

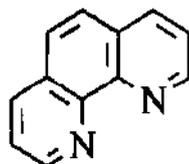


**карбазолы**

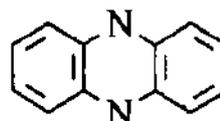
При выделении нейтральные азотсодержащие соединения образуют ассоциаты с кислородсодержащими соединениями и извлекаются попутно с азотсодержащими основаниями.

Наряду с названными монофункциональными в нефтях идентифицированы следующие азотсодержащие соединения:

1. Полиароматические с двумя атомами азота в молекуле:

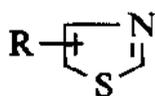


**1,10-фенантролин**

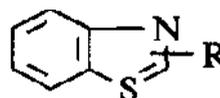


**феназин**

2. Соединения с двумя гетероатомами (азота и серы) в одном цикле – тиазолы и бензтиазолы и их алкил- и нафтеновые гомологи:



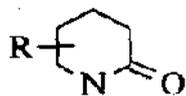
**тиазолы**



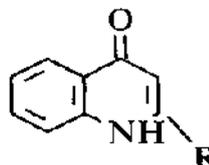
**бензтиазолы**

3. Соединения с двумя гетероатомами азота и серы в разных циклах: тиофенсодержащие алкил-, циклоалкилиндолы и карбазолы.

4. Соединения с карбонильной группой в азотсодержащем гетероцикле, такие как пиперидоны и хинолоны:



**пиперидоны**



**хинолоны**

5. Порфирины. Строение порфиринов, представляющих собой комплексные соединения с ванадием VO, никелем и железом, будет рассмотрено ниже.

Значение азотсодержащих соединений нефти как природных ПАВ очень велико, они во многом наряду с САВ определяют поверхностную активность на жидких границах раздела фаз и смачивающую способность нефти на границах раздела порода - нефть, металл - нефть. Азотсодержащие соединения и их производные - пиридины, гидроксипиридины, хинолины, гидроксихинолины, имидазолины, оксазолины и т. д. - являются природными нефтерастворимыми ПАВ, обладающими ингибирующими свойствами при коррозии металлов в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти. Более слабыми поверхностно-активными свойствами характеризуются такие азотсодержащие соединения нефти, как гомологи пиррола, индола, карбазола, тиазолы и амиды.

Смолоасфальтеновые вещества (САВ). Одной из наиболее представительных групп гетероорганических высокомолекулярных соединений нефти являются САВ. Характерные особенности САВ - значительные молекулярные массы, наличие в их составе различных гетероэлементов, полярность, парамагнетизм, высокая склонность к ММВ и ассоциации, полидисперсность и проявление выраженных коллоидно-дисперсных свойств - способствовали тому, что для их исследования оказались неподходящими методы, обычно применяемые при анализе низкокипящих компонентов. Учитывая специфику изучаемого объекта, Сергиенко С.Р. более 30 лет тому назад выделил химию высокомолекулярных соединений нефти в самостоятельный раздел химии нефти и внес крупный вклад в ее становление своими основополагающими работами.

Таблица 4.4 Характеристики состава и строения смол и асфальтенов

Параметр	Пределы изменения	
	для смол	для асфальтенов
Молекулярная масса	465-1080	1200-3250
Содержание гетероатомов, % (мае.) ;		
азота	0,6-3,2	0,4-2,0
серы	0,7-3,7	0,5-10,3
кислорода	0,2-7,7	0,5-4,9
Распределение углерода, % ;		
Саром	28-46	40-54
Снафт	0-56	9-45
Салк	12-62	6-43
Число ароматических ядер в молекуле	1,3-2,7	2,1-4,7

До 60-70-х годов исследователи определяли физико-химические характеристики САВ (некоторые из них приведены в таблице 4.4) и пытались представить структурную

формулу средней молекулы асфальтенов и смол на основании данных инструментального структурного анализа.

Подобные попытки предпринимают и в настоящее время. Изменяющиеся в значительных пределах величины элементного состава, средних молекулярных масс, плотности, растворимости и т. п. для образцов САВ различных отечественных и зарубежных нефтей отражают разнообразие природных нефтей. В смолах и асфальтенах сосредоточены большая часть присутствующих в нефти гетероэлементов и практически все металлы.

Азот в САВ преимущественно входит в гетероароматические фрагменты пиридинового (основного), пиррольного (нейтрального) и порфиринового (металлокомплексного) типа. Сера входит в состав гетероциклов (тиофеновых, тиациклановых, тиазольных), тиольных групп и сшивающих молекулы сульфидных мостиков. Кислород в смолах и асфальтенах представлен в форме гидроксильных (фенольных, спиртовых), карбоксильных, эфирных (простых, сложных лактонных), карбонильных (кетонных, хинонных) групп и фурановых циклов. Между молекулярной массой асфальтенов и содержанием гетероэлементов есть определенное соответствие (рисунок 4.3).

Охарактеризуем современный уровень представлений о САВ. Йен отмечает универсальный характер асфальтенов как составной части природных углеродных источников, не только каустобиолитов (нефтей и твердых топлив), но также осадочных пород и метеоритов.

Согласно классификации природных ископаемых с углеводородной основой, предложенной Абрахамом, к нефтям относят те, что содержат до 35-40 % (масс.) САВ, а природные асфальты и битумы содержат до 60-75 % (масс.) САВ, по другим данным - до 42-81 %. В отличие от более легких компонентов нефти, признаком отнесения которых к своим группам было сходство их химического строения, критерием объединения соединений в класс под названием САВ служит их близость по растворимости в конкретном растворителе. При действии на нефть и нефтяные остатки больших количеств петролейного эфира, низкокипящих алканов происходит осаждение веществ, называемых асфальтенами, которые растворимы в низших аренах, и сольватирование других компонентов - мальтенов, состоящих из углеводородной части и смол.

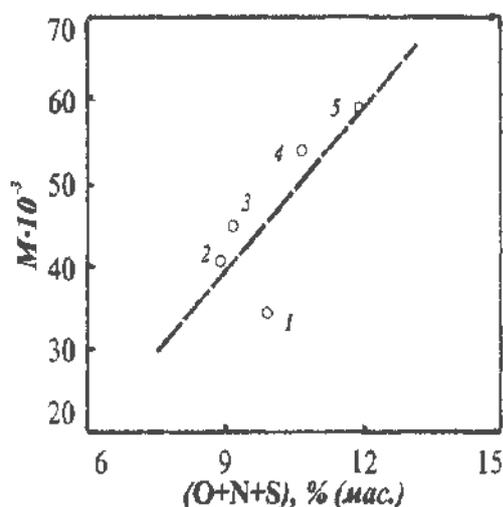


Рисунок 4.3 - Зависимость молекулярной массы асфальтенов (M) от среднего суммарного содержания гетероэлементов (O+N+S) в нефти месторождений Сафья (1), Серро Negro (2), Боскан (4), Батираман (5) и арабской легкой нефти (3)

В основе современных схем разделения тяжелой части нефти лежат классические приемы, впервые предложенные Маркуссоном. Нерастворимые в сероуглероде и других растворителях вещества относят к карбоидам. Вещества, растворимые только в сероуглероде и осаждающиеся четыреххлористым углеродом, называют карбенами. Карбоиды и

карбены, как правило, обнаруживаются в составе тяжелых продуктов деструктивной переработки нефти в количестве нескольких процентов и будут рассмотрены отдельно ниже. В составе сырых нефтей и в остатках первичной переработки нефти их практически нет.

От растворителя зависят и свойства выделенных асфальтенов. Следствием различий природы и свойств растворителей является то, что молекулярная масса асфальтенов из арабских нефтей при растворении в бензоле в среднем выше в 2 раза, чем в тетрагидрофуране. ( таблица 4.5).

ЗАОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Таблица 4.5 Параметры растворителей

Растворитель	Параметр растворимости	Диэлектрическая проницаемость	Дипольный момент, Д
Тетрагидрофуран	9,1	7,58	1,75
Бензол	9,2	2,27	0

В процессе развития представлений о строении и природе нефтяных САВ можно выделить два основных этапа, связанных общей идеей о коллоидно-дисперсном строении, но различающихся методическим подходом к оценке строения единичного элемента коллоидной структуры. На первом этапе - этапе химических представлений о строении молекул САВ - применяли стандартный химический подход для идентификации строения неизвестного соединения. После установления молекулярной массы, элементного состава и брутто-формулы молекул смол и асфальтенов  $C_nH_{2n-z}N_pS_gO_r$ . Затем вычисляли значение  $z$ . Для смол оно составляло 40-50, для асфальтенов - 130-140. Типичный пример результатов таких исследований для образцов САВ различных отечественных и зарубежных нефтей представлен в таблице 4.4. Как видно, асфальтены отличаются от смол из того же источника повышенным содержанием углерода и металлов и пониженной долей водорода, более значительными размерами полиароматических ядер, а также меньшей средней длиной крупных алифатических заместителей и меньшим числом ациклических фрагментов, непосредственно сконденсированных с ароматическими ядрами.

Второй этап можно характеризовать как этап развития физических представлений о строении асфальтенов и анализа причин, обуславливающих склонность асфальтенов к ассоциации. Действительно, объяснение зависимости молекулярной массы от условий определения (см. таблицу 4.5), а также ее прямолинейной зависимости от размеров частиц асфальтенов (рисунок 4.4) стало возможно в рамках качественно новых представлений о строении асфальтенов.

В 1961 г. Т. Йен предложил так называемую пачечную модель строения асфальтенов типа "platetoplate". В основу модели была положена не необходимость ее соответствия вычисленным структурным параметрам о составе асфальтенов, а принципиальная возможность плоскопараллельной ориентации полиароматических фрагментов разных молекул. Их объединение в результате межмолекулярных ( $\pi$  -  $\pi$ , донорно-акцепторных и др.) взаимодействий происходит с образованием слоистых стэкинг-структур (термин "стэкинг" принят в молекулярной биологии для обозначения стопкообразного расположения молекул одна над другой).

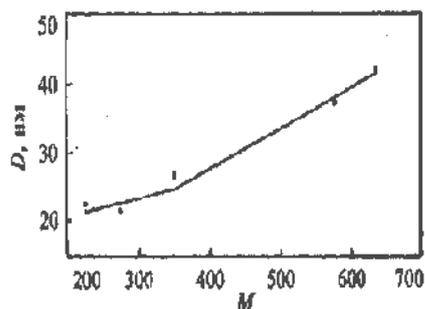


Рисунок 4.4 Корреляция между размером частиц асфальтенов (D) и их молекулярной массой (M)

В соответствии с моделью Йена на основе данных рентгеновской дифракции асфальтены имеют кристаллическую структуру и представляют собой стэкинг-структуры диаметром 0,9-1,7 нм из 4-5 слоев, отстоящих друг от друга на 0,36 нм. Размер стэкинг-структур по нормали к плоскости ароматических пластин составляет 1,6-2,0 нм (рисунок 4.5). Прямолинейными отрезками показаны плоские полиароматические, а ломаными - насыщенные фрагменты молекул. Полиароматические фрагменты представлены сравни-

тельно некрупными, чаще всего не более чем тетрациклическими, ядрами. Из алифатических фрагментов наиболее распространенными являются короткие алкильные группы  $C_1-C_5$ , в первую очередь метильные, но присутствуют и линейные разветвленные алканы, содержащие 10 углеродных атомов и более. Есть в молекулах САВ и полициклические насыщенные структуры с 1-5 конденсированными циклами, преимущественно бицикланы.

В рамках модели Йена отмеченная выше зависимость молекулярной массы асфальтенов от условий выделения и природы растворителя легко объясняется ассоциацией, предполагающей несколько уровней структурной организации асфальтенов: молекулярно-диспергированное состояние (I), в котором асфальтены находятся в виде отдельных слоев; коллоидное состояние (II), являющееся результатом образования стэкинг-структур с характерными размерами; дисперсное кинетически устойчивое состояние (III), возникающее при агрегировании стэкинг-структур, и дисперсное кинетически неустойчивое состояние (IV), сопровождающееся выделением осадка.

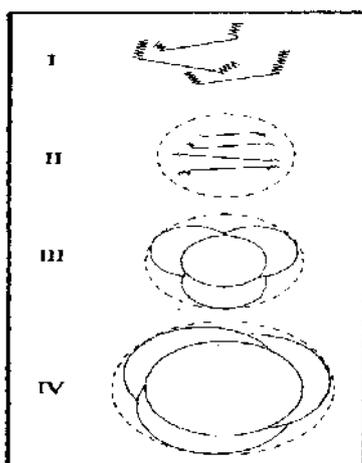


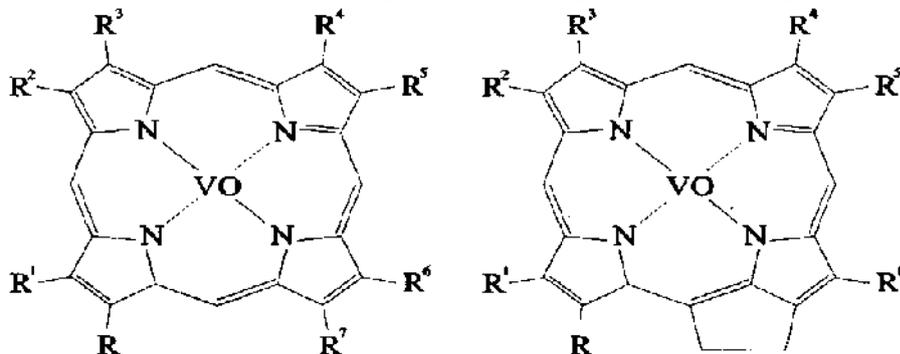
Рисунок 4.5. Модель строения асфальтенов по Йену

Модели пачечной структуры строения асфальтенов придерживаются многие современные исследователи. Унгер Ф.Г. высказал оригинальную точку зрения на процесс возникновения и существования САВ в нефти. Нефти и нефтяные системы, содержащие САВ, по его мнению, - термодинамически лабильные парамагнитные ассоциированные растворы. Ядра ассоциатов таких растворов образованы асфальтенами, в которых локализованы стабильные свободные радикалы, а окружающие ядра сольватные слои состоят из диамагнитных молекул смол. Часть диамагнитных молекул смол способна переходить в возбужденное триплетное состояние и подвергаться гемолизу. Поэтому смолы являются потенциальным источником асфальтенов, что объясняет отмеченную еще Гурвичем Л.Г. легкость превращения смол в асфальтены.

Итак, новизна изложенных представлений связана с утверждением особой роли обменных взаимодействий для объяснения природы САВ. В отличие от пачечной модели развивается идея о центрально-симметричном устройстве частицы САВ. Впервые она была постулирована Д. Пфайфером и Р. Саалем, предложившими статическую модель строения структурной единицы асфальтенов. Согласно ей ядро структурной единицы образовано высокомолекулярными полициклическими углеводородами и окружено компонентами с постепенно снижающейся степенью ароматичности. Нейман Г. подчеркивал, что энергетически выгодно обращение полярных групп внутрь структурной единицы, а углеводородных радикалов - наружу, что находится в согласии с правилом уравнивания полярности по Ребиндеру.

Порфирины являются типичными примерами нативных нефтяных комплексных соединений. Порфирины с ванадием в качестве координационного центра (в форме ванадила) или никелем (см. 11). Ванадилпорфирины нефти - в основном гомологи двух рядов: алкилзамещенных порфиринов с различным суммарным числом атомов углерода в боко-

вых заместителей порфиринового цикла и порфиринов с дополнительным циклопентеновым кольцом. Металлпорфириновые комплексы присутствуют в природных битумах до 1 мг/100 г, а в высоковязких нефтях - до 20 мг/100 г нефти. При исследовании характера распределения металлпорфириновых комплексов между составными частями НДС в работе методами экстракции и гель-хроматографии установлено, что 40 % ванадилпорфиринов сосредоточено в дисперсных частицах (примерно поровну в составе ядра и сольватного слоя), а оставшаяся их часть и никель-порфирины содержатся в дисперсионной среде.



11

Ванадилпорфирины в составе асфальтенов вносят значительный вклад в поверхностную активность нефтей, при этом собственная поверхностная активность асфальтенов невелика. Так, исследование нефтей Башкирии показало, что поверхностное натяжение нефтей на границе с водой сильно коррелирует с содержанием в них ванадилпорфиринов, в то время как коэффициент корреляции с содержанием в них асфальтенов относительно невысок (рисунок 4.6).

В меньшей степени изучено влияние металлпорфиринов на дисперсное строение нефти и условия протекания фазовых переходов в нефтяных системах. Есть данные об их отрицательном влиянии наряду с другими гетероатомными компонентами на каталитические процессы нефтепереработки. Помимо этого, они должны сильно влиять на кинетику и механизм фазовых переходов в НДС.

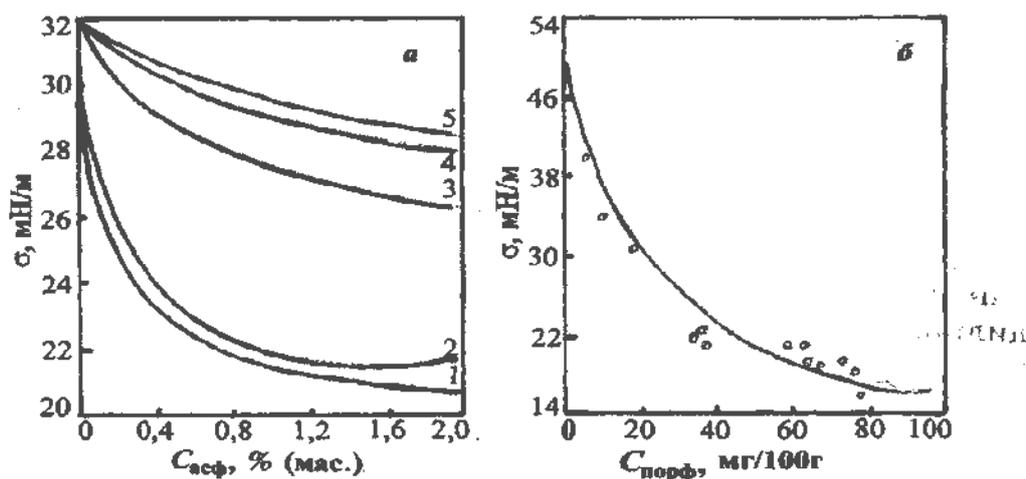


Рисунок 4.6- Изотермы межфазного натяжения а на границе с водой: а - бензольные растворы асфальтенов: 1- асфальтены с порфиринами; 2-5 - асфальтены по мере удаления порфиринов после одной, пяти, семи, тринадцати экстракций соответственно; б - нефтей Башкирии

### 4.3 Микроэлементы

Первоначально исследованием микроэлементного состава нефтей занимались геохимики с целью поиска доказательств различных теорий происхождения нефти и изучения закономерностей миграции нефтяных месторождений. Ими накоплен обширный массив экспериментальных данных о количественном и качественном распределении элементов в нефтях, к сожалению, с трудом поддающихся систематизации. Позже интерес к подобным исследованиям проявили химики-технологи, поскольку было установлено неблагоприятное влияние металлов на процессы нефтепереработки и эксплуатационные свойства нефтепродуктов, а извлечение некоторых элементов, в частности ванадия, из нефти стало промышленно важным. Так, содержание ванадия и никеля в ряде образцов битумов восточной части Прикаспийской впадины и природных высоковязких нефтей достигает 50 г/т, при этом преобладает ванадий. Современный качественно новый уровень научных исследований в области изучения микроэлементного состава и связи с компонентами нефти обусловлен выявлением особой роли металлпорфиринов в строении САВ, в которых металл выступает в качестве их координационного центра.

В настоящее время установлено, что в нефтях разного происхождения присутствует более 60 элементов, из которых около 30 относятся к металлам. В нефти присутствуют - железо, магний, алюминий, медь, олово, натрий, кобальт, хром, германий, ванадий, никель, ртуть, золото и другие. Однако, содержание их менее 1 %. Среди отдельных металлов, содержание которых в нефтях превышает  $10^{-5}$  %, доминируют: V –  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  %; Ni –  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  %; Fe –  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  %; Zn –  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  %; Hg - около  $10^{-5}$  %; B –  $10^{-3}$ -0,3 %; Na, K, Ca, Mg –  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  %. Суммарное содержание в нефтях металлов в среднем колеблется от 0,01 до 0,04 % (масс.), а в выделенных из них САВ иногда может достигать десятых долей процента.

При изучении распределения тяжелых металлов (ванадия и никеля) по хроматографическим фракциям гудрона западно-сибирской нефти было найдено, что основная масса металлсодержащих соединений сосредоточена в смолах и асфальтенах, а углеводородные фракции содержат до 1-3 ppm металлов (таблица 4.6). Содержание микроэлементов в асфальтенах выше, чем в смолах. Поскольку содержание смол в нефтях и остаточных фракциях значительно больше, чем асфальтенов, то основная масса металлов все же сосредоточена в смолах.

При термолитическом воздействии на нефтяные системы, например, в процессе перегонки, происходят изменения структурных и физических характеристик смол, а также их микроэлементного состава. Основная часть атомов металлов (кроме ванадия) связана в составе смол с серо- и кислородсодержащими функциональными группами (карбоксильными, сульфоксидными и др.), размещающимися в термически мало устойчивых, главным образом неароматических фрагментах молекул.

Таблица 2.6. Распределение металла по хроматографическим фракциям гудрона

Фракция	Содержание, ppm	
	ванадия	никеля
Гудрон	120	46
Фракции:		
парафинафтенновые	0,10	0,10
легкие ароматические	0,13	0,07
средние ароматические	0,12	0,04
тяжелые ароматические	2,6	1,4
смолы I	80	88,4
смолы II	370	57
асфальтены	963	480

Термолитическое разрушение таких фрагментов ведет к удалению соответствующей части атомов металлов из состава смол и повышению доли комплексов металлов с менее полярными и более ароматичными лигандами.

Металлсодержащие соединения нефти и нефтяных систем по своей химической природе - это соли металлов с веществами кислотного характера, элементоорганические соединения, полилигандные комплексы или  $\pi$ -комплексы с ароматическими или гетероорганическими соединениями.

В виде солей с органическими кислотами, фенолами, тиолами в нефти, по-видимому, находится преобладающая часть щелочных и щелочноземельных металлов, что приводит к их легкому гидролизу и удалению из нефти в процессе водной промывки.

Присутствие в нефти металлоорганических соединений со связью углерод - металл не доказано, хотя вероятность их обнаружения достаточно высока.

Наиболее распространенный тип металлсодержащих соединений нефти относится к полилигандным комплексам, где в качестве лиганда могут быть любые молекулы из широкой гаммы гетероорганических соединений. Такие комплексы образуются при координации атома металлов Fe, Co, V, Ni, Cr, Zn и др. с атомами N, S, O гетероорганических соединений. Прочность комплексов определяется природой гетероатома и металла. В связи со специфичностью донорно-акцепторных взаимодействий соли двухвалентной ртути предпочитают образовать комплекс с насыщенными сульфидами, а одновалентной - с арилсульфидами; титан селективно взаимодействует с основными азотистыми соединениями и гораздо слабее - с многими другими гетеросоединениями.

В "сырых" нефтях содержатся так же в малых количествах минеральные вещества, вода и механические примеси.

## 5 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

Физико–химические свойства нефтей в пластовых условиях значительно отличаются от свойств дегазированных нефтей. Отличия обусловлены влиянием высоких пластовых давлений, температур и содержанием растворенного газа, количество которого может достигать до 400  $\text{м}^3$  на 1  $\text{м}^3$  нефти.

При проектировании систем разработки нефтяных месторождений, подсчете запасов нефти и попутного газа, подборе технологий и техники извлечения нефти из пласта, а также выборе и обосновании оборудования для сбора нефти на промыслах определен перечень основных свойств нефтей пластовых и дегазированных, которые обычно изучаются по глубинным пробам, отбираемым с забоя скважины. Разберем их подробнее.

### 5.1 Плотность нефти

Плотность характеризует количества покоящейся массы, выраженной в единице объема,  $[\text{г}/\text{см}^3; \text{кг}/\text{м}^3]$ :

$$\rho = m / v. \quad (5.1)$$

Для определения плотности используют специальные приборы плотнометры (нефтенсиметр, ареометр), принцип действия которых основан на законе Архимеда.

Под относительной плотностью ( $\rho^0$ ) понимают отношение величин абсолютной плотности нефти ( $\rho_n$ ) к плотности воды ( $\rho_B$ ), определенной при 4°C:

$$\rho^0 = \rho_n / \rho_B. \quad (5.2)$$

Величины плотность нефти ( $\rho_n$ ) и удельный вес нефти ( $d_n$ ) не всегда совпадают. Под удельным весом понимается отношение веса нефти к весу воды того же объема.

Обычно плотность сепарированных нефтей колеблется в пределах 820-950  $\text{кг}/\text{м}^3$ . По величине плотности нефти условно разделяют на три группы: легкие (820-860), средние (860-900) и тяжелые с плотность 900-950  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Цифры в скобках характеризуют интервалы распределения функции плотности для нефтей месторождений Западной Сибири.

Чем меньше плотность нефти, тем выше выход светлых фракций. С возрастанием температуры плотность нефтей дегазированных (сепарированных) уменьшается. Зависимость плотности нефти ( $\rho$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) от температуры ( $T$ , °C) оценивается выражением:

$$\rho(T) = \rho_{20} \cdot [1 + \zeta (20 - T)], \quad (5.3)$$

где  $\rho_{20}$  – плотность нефти при 20°C;

$\zeta$  – коэффициент объемного расширения (таблица 5.1).

Таблица 5.1 Значения коэффициента объемного расширения

$\rho$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	$\zeta$ , 1/°C	$\rho$ , $\text{кг}/\text{м}^3$	$\zeta$ , 1/°C
800-819	0,000937	900-919	0,000693
820-839	0,000882	920-939	0,000650
840-859	0,000831	940-959	0,000607
860-879	0,000782	960-979	0,000568
880-899	0,000738	980-999	0,000527

Несмотря на то, что все нефти являются слабо сжимаемыми жидкостями, при увеличении давления плотности нефтей возрастают, а при уменьшении – уменьшаются, хотя эти изменения малы по сравнению с их номинальными значениями.

Изменение плотности нефти при изменении давления можно оценить, используя

зависимости:

$$\rho(P) = \rho_{20} \cdot [1 + \beta \cdot (P - 1)] \quad (5.4)$$

или

$$\rho(P) = \rho_{20} \cdot [1 + (P - 1) / K], \quad (5.5)$$

где  $\rho_{20}$  – плотность нефти при стандартных условиях;

$\beta$  – коэффициент сжимаемости нефти, 1/Па;

$K$  – модуль упругости нефти, Па.

Среднее значение коэффициента сжимаемости нефти ( $\beta$ ) составляет 0,00078 МПа<sup>-1</sup>, среднее значение модуля упругости нефти ( $K = 1/\beta$ ) составляет  $\approx 1,3 \cdot 10^9$  Па.

Рассмотрим пример. Плотность нефти при давлении 0,1 МПа равна 870 кг/м<sup>3</sup>. Какова будет плотность этой же нефти при давлении 6,0 МПа, если температура не изменится?

**Решение.** Воспользуемся формулой (4.5) и получим:

$$\rho_{6,0} = 870 \cdot [1 + (6,0 - 0,1) \cdot 10^6 / 1,3 \cdot 10^9] \approx 874 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность пластовой нефти зависит от состава нефти, пластовых давлений (рисунок 5.1) и температуры, количества растворённого газа.

С увеличением пластового давления плотность нефтей уменьшается до давления равного давлению насыщения, за счет увеличения количества растворенного в ней газа. Эта закономерность значительна при насыщении нефти углеводородными газами.

С увеличением количества растворенного углеводородного газа величина плотности уменьшается. Однако, не все газы, растворяясь в нефти, одинаково влияют на величину её плотности. Плотность нефтей при насыщении азотом или углекислым газом несколько возрастает с увеличением давления.

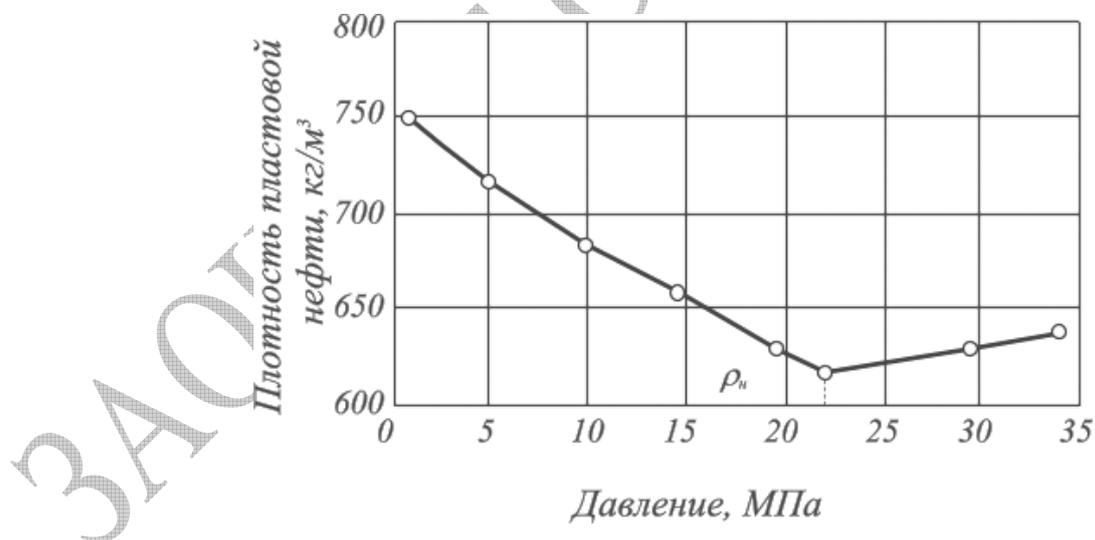


Рисунок 5.1 - Изменение плотности пластовой нефти в зависимости от давления

С повышением температуры в области давлений меньше давления насыщения плотность пластовых нефтей будет возрастать.

В залежи величина плотности возрастает от купола к крыльям и к подошве, что объясняется функцией распределения растворенного газа.

## 5.2 Вязкость нефти

Вязкость – важнейшее технологическое свойство нефтяной системы. Величина вязкости учитывается при оценке скорости фильтрации в пласте, при выборе типа вытесняющего агента, при расчете мощности насоса добычи нефти и др.

Нефть – неидеальная система.

С точки зрения химии углеводороды и гетероатомные соединения взаимодействуют друг с другом, за счет физического, Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия – кулоновское, диполь-дипольное, ориентационное, индукционное, дисперсионное.

С точки зрения математики все наблюдаемые макропараметры нефтяных систем нельзя рассчитывать по принципу аддитивности. Параметр вязкость наиболее тесно отражает эти взаимодействия и коррелирует со степенью их проявления.

**Вязкость (абсолютная, динамическая)** характеризует силу трения (внутреннего сопротивления), возникающую между двумя смежными слоями внутри жидкости или газа на единицу поверхности при их взаимном перемещении (рисунок 5.2).

**Динамическая вязкость** определяется по уравнению Ньютона:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{dv}{dy}, \quad (5.6)$$

где  $A$  – площадь перемещающихся слоёв жидкости или газа (рисунок 5.2);

$F$  – сила, требующаяся для поддержания разницы скоростей движения между слоями на величину  $dv$ ;

$dy$  – расстояние между движущимися слоями жидкости (газа);

$dv$  – разность скоростей движущихся слоёв жидкости (газа).

$\mu$  – коэффициент пропорциональности, абсолютная, динамическая вязкость.

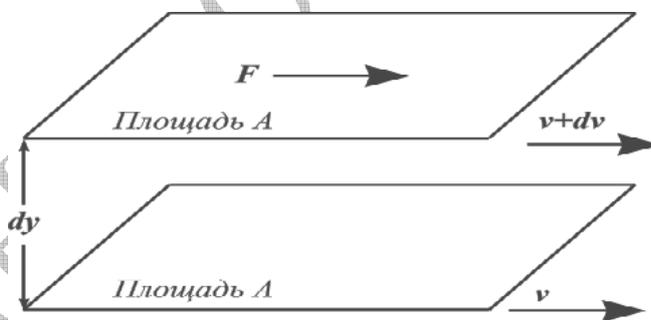


Рисунок 4.2 - Движение двух слоёв жидкости относительно друг друга

Размерность динамической вязкости определяется из уравнения Ньютона:

- система СИ – [Па·с, мПа·с];
- система СГС – [пуаз (пз), сантипуаз (спз)] = [г/ (см·с)].

С вязкостью связан параметр – **текучесть** ( $\varphi$ ) – величина обратная вязкости:

$$\varphi = \frac{1}{\mu}. \quad (5.7)$$

Кроме динамической вязкости для расчётов используют также параметр **кинематическую вязкость** – свойство жидкости оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой с учётом силы тяжести.

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (5.8)$$

Единицы измерения кинематической вязкости:

– система СИ – [м<sup>2</sup>/с, мм<sup>2</sup>/с];

– система СГС – [стокс (ст), сантистокс (сст)]; 1сст = 1·10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup>/с.

**Вязкость сепарированной нефти** с возрастанием температуры уменьшается, а с возрастанием давления увеличивается.

С увеличением молекулярного веса фракции, температурного интервала выкипания фракции, плотности величина вязкости возрастает.

Вязкость нефти уменьшается с повышением количества углеводородного газа растворенного в ней, и тем больше, чем выше молекулярная масса газа (рисунок 5.3).

При увеличении молекулярной массы углеводородного компонента от СН<sub>4</sub> к С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>, растворенного в нефти вязкость нефтей будет уменьшаться, за счет увеличения доли неполярных соединений (газ идеальная система).

Однако не все компоненты газа подчиняются такой закономерности. С увеличением количества азота растворенного в нефти вязкость нефтей в пластовых условиях будет возрастать.

С увеличением молекулярной массы жидкого углеводородного компонента от С<sub>5</sub>Н<sub>12</sub> и выше, растворенного в нефти вязкость нефтей будет возрастать, за счет увеличения доли полярных компонентов (нефть неидеальная система).

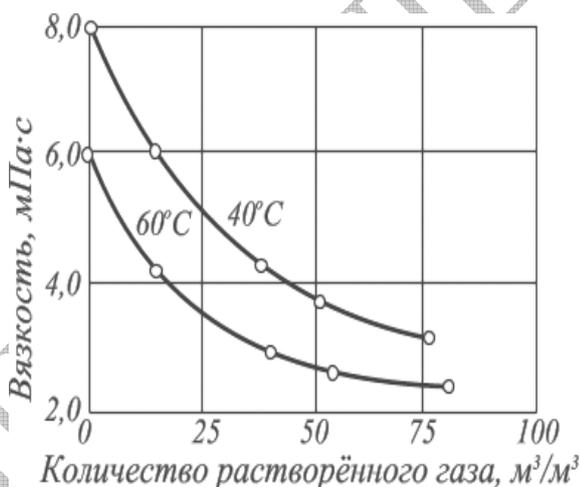


Рисунок 5.3 - Изменение вязкости нефти Балаханского месторождения при насыщении ее газом

Вязкость смесей аренов больше вязкости смесей алканов. Поэтому, нефти с высоким содержанием ароматических углеводородов более вязкие чем нефти парафинового основания

Чем больше в нефти содержится смол и асфальтенов (больше полярных компонентов), тем выше вязкость.

Вязкость "сырых" нефтей больше вязкости сепарированных.

Как правила, величина вязкости нефти коррелирует с величиной плотностью или удельным весом нефти.

**Вязкость пластовой нефти** всегда значительно отличается от вязкости сепарированной нефти, вследствие большого количества растворенного газа, содержащегося в ней, пластовых температур.

Повышение температуры вызывает уменьшение вязкости нефти (рисунок 5.4а). Повышение давления, ниже давления насыщения приводит к увеличению газового фактора и, как следствие, к уменьшению вязкости. Повышение давления выше давления насы-

щения для пластовой нефти приводит к увеличению величины вязкости (рисунок 5.4 б).

Минимальная величина вязкости имеет место, когда давление в пласте становится равным пластовому давлению насыщения (рисунок 5.4б).

По данным Г.Ф. Требина вязкость нефти в пластовых условиях различных месторождений изменяется от сотен мПа·с до десятых долей мПа·с (около 25 % залежей), от 1 до 7 мПа·с (около 50 % залежей) и от 5 до 30 мПа·с (около 25 %).

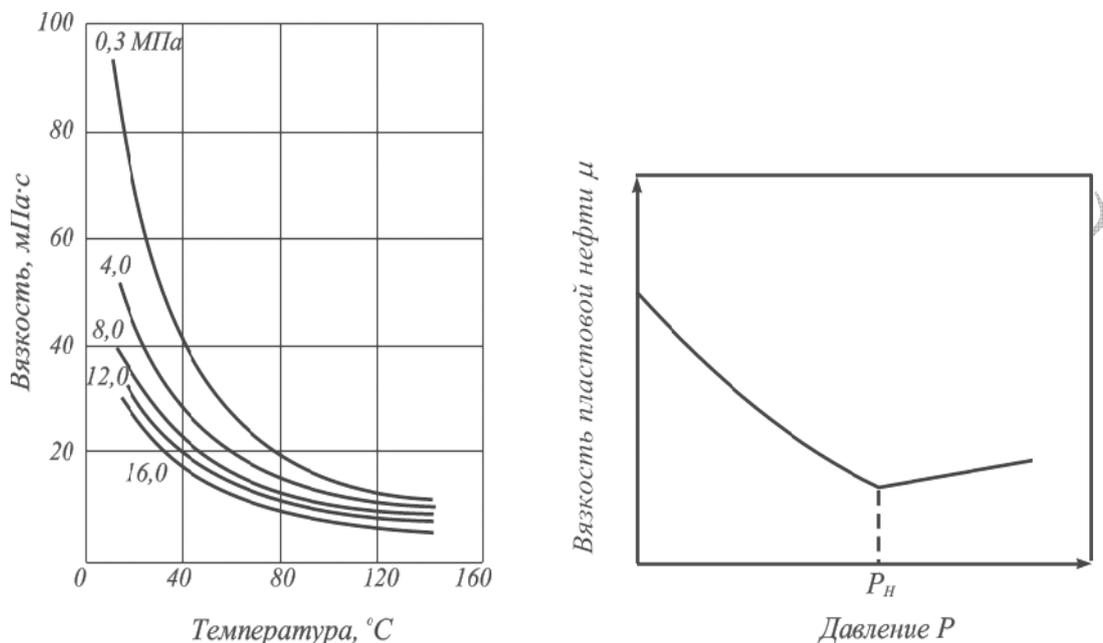


Рисунок 5.4 - Изменение вязкости пластовой нефти от температуры (а) и давления (б)

Однако известны месторождения нефти, вязкость которых в пластовых условиях достигает значительной величины: Русское месторождение Тюменской области ( $\mu \approx 700\text{--}800$  мПа·с), залежи Ухтинского месторождения Коми ( $\mu \approx 2300$  мПа·с), пески оз. Атабаска в Канаде.

В пластовых условиях вязкость нефти может быть в десятки раз меньше вязкости сепарированной нефти.

### 5.3 Газосодержание нефтей

От количества растворенного в нефти газа зависят многие ее свойства: плотность, вязкость и др. Свойства нефти в пластовых условиях будут существенно изменяться за счет растворения в ней нефтяного газа ( $\Gamma^0$ ):

$$\text{Свойства нефти} = f(\Gamma^0), \quad \Gamma^0 = f(T_{\text{пл}}, P_{\text{пл}}, P_{\text{нас}}). \quad (5.9)$$

Количество, которого зависит от пластовых температур ( $T_{\text{пл}}$ ), давлений ( $P_{\text{пл}}$ ) и от давления насыщения газонефтяных залежей.

Этот показатель в технологическом смысле называют газовым фактором:

$$\Gamma^0 = V_{\text{г}}/V_{\text{н}}, \quad (5.10)$$

где  $V_{\text{г}}$  – объём выделившегося газа из объёма нефти ( $V_{\text{н}}$ ) при н.у.

Соотношение (5.10) описывает величину полного газосодержания ( $\Gamma^0$ ). Величина газового фактора ( $\Gamma^0$ ) характеризует количество газа (в  $\text{м}^3$ ), содержащееся в 1 тонне нефти (в  $\text{м}^3$ ). Различают газовый фактор объёмный [ $\text{м}^3/\text{м}^3$ ] и весовой [ $\text{м}^3/\text{т}$ ]. Величина его опре-

деляет запасы попутного газа нефтяной залежи. Газовый фактор определяют по результатам разгазирования глубинных проб нефти.

В газонефтяных залежах может на 1 м<sup>3</sup> нефти содержаться до 1000 м<sup>3</sup> газа. Для газоконденсатных залежей на 1 м<sup>3</sup> конденсата может приходиться до 900-1100 м<sup>3</sup> газа (газоконденсатный фактор).

По данным Требина Г.Ф. около 50 % залежей из 1200 имеют газовый фактор от 25 до 82 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. То есть в 1 м<sup>3</sup> нефти в пластовых условиях растворено от 25 до 82 м<sup>3</sup> газа.

Для нефтяных месторождений Западной Сибири величина газового фактора изменяется в диапазоне от 35 до 100 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, для нефтегазовых залежей величина газового фактора может доходить до 250 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

## 5.4 Давление насыщения нефти газом

Давление, при котором весь газ растворяется в жидкости (т.е. переходит в жидкое состояние), называется **давлением насыщения** нефти газом.

Если пластовое давление меньше давления насыщения, то часть газа находится в свободном состоянии, залежь имеет "газовую" шапку. Если пластовое давление больше давления насыщения, то говорят, что нефть "недонасыщена" газом и весь газ растворён в нефти. Давление насыщения может соответствовать пластовому давлению, при этом нефть будет полностью насыщена газом.

**Давлением насыщения** пластовой нефти называют максимальное давление, при котором газ начинает выделяться из нефти при изотермическом ее расширении в условиях термодинамического равновесия. Давление насыщения зависит от соотношения объёмов нефти и растворенного газа, их состава и пластовой температуры. С увеличением молекулярной массы нефти (плотности) этот параметр увеличивается, при всех прочих равных условиях. С увеличением в составе газа количества компонентов, относительно плохо растворимых в нефти, давление насыщения увеличивается. Особенно высоким давлением насыщения характеризуются нефти, в которых растворено значительное количество азота.

В пластовых условиях давление насыщения может соответствовать пластовому давлению (нефть полностью насыщена газом) или быть меньше его (нефть недонасыщена газом). Большинство месторождений Томской области и в целом Западной Сибири являются недонасыщенными залежами.

Пробы нефти, отобранные на одной и той же залежи, показывают часто разное давление насыщения. Это объясняется изменением свойств и состава нефти и газа в пределах залежи.

## 5.5 Сжимаемость нефти

Нефть, как и все жидкости, обладает упругостью, т.е. способностью изменять свой объём под действием внешнего давления. Уменьшение объёма характеризуется **коэффициентом сжимаемости ( $\beta$ )** или **объёмной упругости**:

$$\beta_n = -\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta P} \quad (5.11)$$

Коэффициент сжимаемости зависит от температуры и давления (рисунок 5.5) состава нефти и газового фактора.

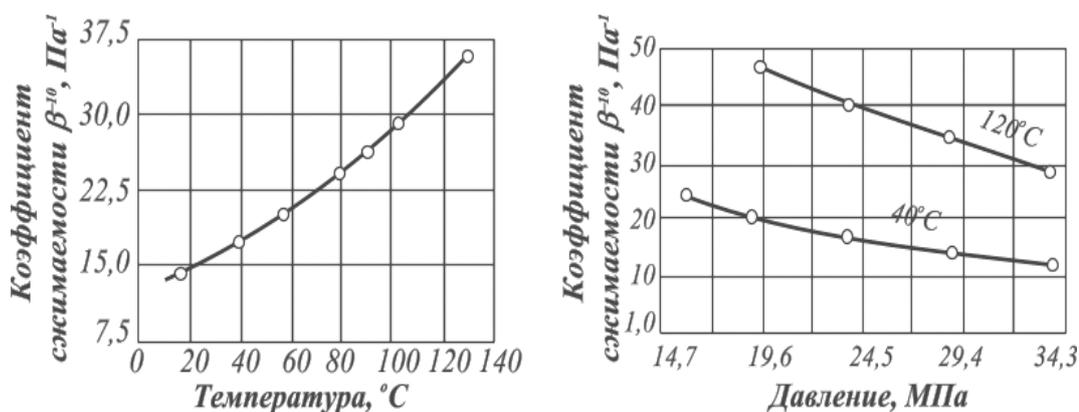


Рисунок 5.5 - Зависимость коэффициента сжимаемости от давления и температуры для нефти плотностью 800 кг/м<sup>3</sup> Новодмитриевского месторождения

Нефти, не содержащие растворённого газа, обладают сравнительно низким коэффициентом сжимаемости ( $\beta \approx 0,4-0,7 \text{ ГПа}^{-1}$ ), а лёгкие нефти со значительным содержанием растворённого газа – повышенным коэффициентом сжимаемости (до  $14 \text{ ГПа}^{-1}$ ). Следовательно, с увеличением плотности нефти коэффициент сжимаемости уменьшается, а с увеличением количества растворенного углеводородного газа коэффициент сжимаемости нефти возрастает. Высокие коэффициенты сжимаемости свойственны нефтям, которые находятся в пластовых условиях, близких к критическим. Возрастание пластовой температуры вызывает увеличение коэффициентом сжимаемости.

## 5.6 Объёмный коэффициент нефти

С количеством растворённого газа в нефти также связан **объёмный коэффициент  $b$** , характеризующий соотношение объёмов нефти в пластовых условиях и после отделения газа на поверхности при дегазации:

$$b = \frac{V_{\text{пл}}}{V_{\text{дег}}}, \quad (5.12)$$

где  $V_{\text{пл}}$  – объём нефти в пластовых условиях;

$V_{\text{дег}}$  – объём нефти при стандартных условиях после дегазации.

Увеличение пластового давления до давления насыщения приводит к увеличению количества растворенного в нефти газа и как следствие к увеличению величины объёмного коэффициента (рисунок 5.7).

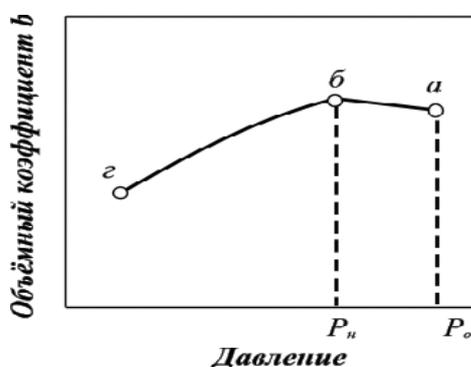


Рисунок 5.7 - Изменение объемного коэффициента нефти при изменении пластового давления

Дальнейшее увеличение пластового давления, выше давления насыщения будет влиять на уменьшение объёма нефти в пластовых условиях за счет ее сжимаемости, что приводит к уменьшению коэффициента сжимаемости. Точка б (рисунок 5.7) отвечает состоянию, когда весь газ, находящийся в залежи сконденсировался и перешел в жидкое состояние и началу выделения газа из нефти и отвечает максимальному значению объёмного коэффициента нефти.

Объёмный коэффициент определяется по глубинным пробам. Для большинства месторождений величина  $b$  изменяется в диапазоне 1,07-1,3. Для месторождений Западной Сибири величина  $b$  колеблется от 1,1 до 1,2. Используя объёмный коэффициент, можно определить усадку нефти ( $U$ ), т.е. уменьшение объёма пластовой нефти при извлечении её на поверхность ( $b$  %):

$$U = \frac{b-1}{b} \cdot 100\%, \quad (5.13)$$

Усадка некоторых нефтей достигает 45-50 %.

## 5.7 Тепловые свойства нефтей

Повышение температуры снижает вязкость нефти, увеличивает её текучесть. Количество энергии, которое необходимо затратить для нагревания аномальновязких или высокопарафинистых нефтей, зависит от их теплоёмкости.

Под **теплоёмкостью** понимается количество теплоты, которое необходимо передать единице массы этого вещества, чтобы повысить его температуру на 1° Цельсия или Кельвина. Для большинства нефтей величина теплоёмкости ( $c$ ) лежит в пределах: 1500-2500 Дж/(кг·К)  $\approx$  350-600 кал/(кг·К). Теплоёмкость пресной воды = 4190 Дж/(кг·К)

Для повышения температуры нефти объёма ( $V$ ), с плотность. ( $\rho$ ) от температуры ( $T_1$ ) до значения ( $T_2$ ) необходимо затратить количество ( $Q$ ) энергии, равное:

$$Q = \rho \cdot c \cdot (T_2 - T_1) \cdot V. \quad (5.14)$$

Однако величина теплоёмкости зависит от температуры, поэтому каждое её значение необходимо относит к определенной температуре или к интервалу температур.

**Теплопроводность нефтей** определяет перенос энергии от более нагретых участков неподвижной нефти к более холодным. Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) описывается законом теплопроводности **Фурье** и характеризует количество теплоты ( $dQ$ ), переносимой в веществе через единицу площади ( $S$ ) в единицу времени ( $t$ ) при градиенте температуры ( $dT/dx$ ), равном единице:

$$dQ = \lambda \frac{dT}{dx} S dt. \quad (5.15)$$

Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) для нефтей находится в интервале 0,1-0,2 Вт/(м·К).

**Теплота сгорания** характеризует количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг жидкости. Различают высшую ( $Q_v$ ) и низшую ( $Q_n$ ) теплоту сгорания. Высшая теплота сгорания – это количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг жидкости при наличии в ней влаги. Низшая теплота сгорания – это количество тепла, выделившегося при сгорании 1 кг жидкости за вычетом тепла направленного на испарения воды и влаги. С увеличением молекулярной массы газообразного углеводорода, влажности, молекулярной массы фракций теплота сгорания растет.

## 5.8 Электрические свойства нефтей

Нефть – диэлектрик. Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) показывает, во сколько раз взаимодействие между электрическими зарядами в данном веществе меньше, чем в вакууме, при прочих равных условиях. Теоретически считается, что если у вещества  $\epsilon < 2,5$ , то вещество считается диэлектриком. Величины диэлектрической проницаемости изменяются в следующих диапазонах: для воздуха  $\rightarrow 1 - 1,0006$ ; для нефти  $\rightarrow 1,86 - 2,38$ ; для нефтяного газа  $\rightarrow 1,001 - 1,015$ ; для смол и асфальтенов  $\rightarrow 2,7 - 2,8$ ; для воды  $\rightarrow 80 - 80,1$ .

С увеличением минерализации диэлектрическая проницаемость будет падать. Например, для растворов NaCl в воде при концентрации NaCl равной 5,6 % диэлектрическая проницаемость воды равна – 69,1, а при концентрации NaCl равной 10,7 % диэлектрическая проницаемость уменьшится до 59.

Электрические свойства зависят от содержания асфальто-смолистых веществ в нефти и с увеличением их содержания можно говорить и об электрической проводимости нефти. Величина удельной электропроводности ( $\gamma$ ,  $\text{ом}\cdot\text{м}^{-1}$ ) нефтей изменяется в диапазоне  $\rightarrow 0,5 \cdot 10^{-7} - 0,5 \cdot 10^{-6}$ ; газоконденсатов и светлых нефтепродуктов  $\rightarrow 10^{-10} - 10^{-16} [\text{ом}\cdot\text{м}]^{-1}$ .

## 5.9 Молекулярная масса

Молекулярная масса - важнейшая характеристика нефти. Этот показатель дает среднее значение веществ, входящих в состав той или иной фракций нефти и позволяет сделать заключение о составе нефтепродуктов. Он широко применяется для расчетов аппаратов подготовки и переработки нефтей. Молекулярная масса связана с температурой кипения продуктов и используется для определения молекулярной рефракции, парахора (эмпирическая зависимость, позволяющая охарактеризовать химический состав нефтяных фракций) и др.

Молекулярная масса узких — пятидесятиградусных — фракций различных нефтей с одинаковыми пределами перегонки имеет достаточно близкие значения. Определение молекулярной массы нефтепродуктов, как и индивидуальных веществ, проводят различными методами, что объясняется разнообразием свойств этих продуктов. Очень часто способ, пригодный для определения молекулярной массы одних продуктов, совершенно непригоден для других. В аналитической практике применяют криоскопический, эбуллиоскопический и реже осмометрический методы. Кроме того, существуют приближенные расчетные методы.

Наиболее распространенной эмпирической формулой для определения молекулярной массы нефтепродуктов является зависимость Воинова:

$$M_{\text{cp}} = a + b t_{\text{cp}} + c t_{\text{cp}}^2, \quad (5.16)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — постоянные, различные для каждого класса углеводородов;  
 $t_{\text{cp}}$  — средняя температура кипения нефтепродуктов, определяемая по соответствующим таблицам или номограммам.

Для алканов формула Воинова имеет вид:

$$M_{\text{cp}} = 60 + 0,3 \cdot t_{\text{cp}} + 0,001 \cdot t_{\text{cp}}^2. \quad (5.17)$$

для циклоалканов:

$$M_{\text{cp}} = (7 \cdot K - 21,5) + (0,76 - 0,04 \cdot K) \cdot t_{\text{cp}} + (0,0003 \cdot K - 0,00245) \cdot t_{\text{cp}}^2, \quad (5.18)$$

где  $K$  — характеристический фактор, который колеблется в пределах 10,0— 12,5 (по данным Гурвича И.Л.).

Молекулярная масса связана с температурой кипения и показателем преломления:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 \cdot t_{\text{кип}} + \lg (2,1500 - n_{\text{D}}^{22}), \quad (5.19)$$

где  $t_{\text{кип}}$  — средняя температура кипения фракции.

Расчет по этому уравнению дает довольно точные результаты. Для фракций с молекулярной массой 70—300 (керосин — легкие смазочные масла) можно использовать корреляцию:  $M \sim t_{\text{кип}} \cdot \rho^{20}_4$ . Для более узких тяжелых, фракций (240—590) можно пользоваться зависимостью:  $M \sim n_{\text{D}}^{22} \cdot t_{\text{пл}}$ . Для нахождения молекулярной массы этими методами имеются номограммы.

## 5.10 Температура кристаллизации, помутнения, застывания

Образование пространственной структуры или просто выпадение в осадок отдельных компонентов при охлаждении нефтей и нефтепродуктов (например, кристаллизация парафинов в дизельных топливах и смазочных маслах) крайне нежелательно. Это явление создает серьезные трудности при эксплуатации горюче-смазочных материалов в условиях низких температур, вызывая образование пробок в трубопроводах, забивание фильтров, что приводит к отказам в работе двигателей.

Характер кристаллизации парафинов (церезинов) при охлаждении топлив и масел зависит от скорости зарождения кристаллизационных центров и скорости роста кристаллов. Чем ниже температура, тем выше скорость зарождения центров кристаллизации, но меньше скорость роста кристаллов. Поэтому обычно при относительно высоких температурах образуется небольшое число крупных кристаллов, а при низких температурах — много мелких. Кроме того, на кристаллизацию оказывают влияние свойства кристаллизующихся компонентов (температура и теплота плавления) и среды (вязкость); их растворимость в данной нефтяной фракции; наличие в составе нефтепродукта поверхностно-активных веществ и различных примесей; скорость охлаждения нефтепродукта, степень перемешивания и разность между температурой нефтепродукта и температурой насыщения.

Температура кристаллизации углеводородов, как правило, повышается по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения. Наиболее высокая температура кристаллизации наблюдается у углеводородов с симметричным строением молекул. Сильно разветвленные алканы, а также содержащие несколько алкильных заместителей (моноциклические циклоалканы, арены и гомологи нафталина) не кристаллизуются, а переходят в аморфное состояние.

Обычно кристаллизация парафинов и церезинов наступает при более высоких температурах, чем те, при которых нефтепродукт теряет подвижность. Это объясняется тем, что структура, образуемая кристаллами парафина (церезина) при этих температурах, еще непрочна. Однако уже в этих условиях кристаллы парафина могут забивать топливные фильтры и создавать пробки в трубопроводах. Поэтому для эксплуатационных целей важно знать не только температуру застывания, но и температуру начала кристаллизации парафина.

Кристаллизация парафина сопровождается помутнением нефтепродукта. Появление "облаков" мелких кристаллов в массе нефтепродукта считается моментом помутнения. Температура, зафиксированная при этом, называется температурой помутнения. Это эксплуатационная характеристика. Ее определяют визуально, сопоставляя охлаждаемый нефтепродукт с прозрачным эталоном по ГОСТ 5066—56.

Температурой застывания считается температура, при которой охлаждаемая в пробирке фракция не изменяет уровня при наклоне пробирки на 45°C (ГОСТ 20287—74).

## 5.11 Температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения

**Температурой вспышки** называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в нее внешнего источника воспламенения (пламени, электрической искры и т. п.).

Вспышка представляет собой слабый взрыв, который возможен в строго определенных концентрационных пределах в смеси УВ с воздухом.

Различают **верхний и нижний концентрационный предел** распространения пламени. Верхний предел 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 находится при минимальной концентрации органического вещества в воздухе, ниже которой количество теплоты, выделившееся 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 нефтепродуктов смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника воспламенения. На этом свойстве нефтепродуктов основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания. Температура самовоспламенения выше температуры вспышки на несколько сот градусов. Температура вспышки керосинов, дизельных топлив, смазочных масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов характеризует нижний предел взрываемости. Температура вспышки бензинов, давление паров которых при комнатных температурах значительно, обычно характеризует верхний предел взрываемости. В первом случае определение ведется при нагревании во втором — при охлаждении.

Как всякая условная характеристика, температура вспышки зависит от конструкции прибора и условий определения. Кроме того, на ее значение влияют внешние условия — атмосферное давление и влажность воздуха. Температура вспышки возрастает с увеличением атмосферного давления.

Температура вспышки связана с температурой кипения исследуемого вещества. Для индивидуальных углеводородов эта зависимость по Орманди и Кривину выражается равенством:

$$T_{\text{всп}} = K \cdot T_{\text{кип}}, \quad (5.20)$$

где  $T_{\text{всп}}$  — температура вспышки, К;  $K$  — коэффициент, равный 0,736;  $T_{\text{кип}}$  — температура кипения, К.

Температура вспышки — величина неаддитивная. Опытное ее значение всегда ниже рассчитанного по правилам аддитивности среднеарифметического значения температур вспышек компонентов, входящих в состав смеси. Это объясняется тем, что температура вспышки зависит главным образом от давления пара низкокипящего компонента, а высококипящий компонент служит передатчиком тепла. В качестве примера можно указать, что попадание даже 1 % бензина в смазочное масло снижает температуру вспышки от 200 до 170°С, а 6 % бензина снижают её почти вдвое.

Существуют два метода определения температуры вспышки — в приборах закрытого и открытого типа. Значения температуры вспышки одного и того же нефтепродукта, определенные в приборах различного типа, заметно различаются. Для высоковязких про-

дуктов это различие достигает 50, для менее вязких 3—8°C. В зависимости от состава топлива значительно изменяются условия его самовоспламенения. С этими условиями, в свою очередь, связаны моторные свойства топлив, в частности, детонационная стойкость.

## 5.12 Оптические свойства

На практике для быстрого определения состава нефтепродуктов, а также для контроля за качеством продуктов при их производстве часто используют такие оптические свойства, как коэффициент (показатель) преломления, молекулярная рефракция и дисперсия. Эти показатели внесены во многие ГОСТы на нефтепродукты и приводятся в справочной литературе.

Показатель преломления — очень важная константа не только для индивидуальных веществ, но и для нефтепродуктов, являющихся сложной смесью различных соединений. Известно, что показатель преломления углеводородов тем меньше, чем больше в них относительное содержание водорода. Показатель преломления циклических соединений больше, чем алифатических. Циклоалканы занимают промежуточное положение между аренами и алканами (гексан 1,3749, циклогексан 1,4262, бензол 1,5011). В гомологических рядах показатель преломления возрастает с удлинением цепи. Наиболее заметные изменения наблюдаются у первых членов гомологического ряда, затем изменения постепенно сглаживаются. Однако имеются исключения из этого правила. Для циклоалканов (циклопентана, циклогексана и циклогептана) и аренов (бензола и его гомологов) наблюдается сначала уменьшение, а затем увеличение показателя преломления с возрастанием длины или числа алкильных заместителей. Например, показатель преломления бензола 1,5011, толуола 1,4969, этилбензола 1,4958, ксилолов 1,4958—1,5054.

В гомологических рядах углеводородов наблюдается линейная зависимость между плотностью и показателем преломления. Для фракций циклоалканов существует симбатность изменения температуры кипения (молекулярной массы) и показателя преломления; чем выше температура кипения, тем выше показатель преломления. Кроме показателя преломления весьма важными характеристиками являются некоторые его производные, например, удельная рефракция:

$$R_1 = (n_D - 1)/\rho = \text{const} \quad (\text{формула Гладстона — Даля}), \quad (5.21)$$

$$R_2 = [(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)] \cdot 1/\rho = \text{const} \quad (\text{формула Лорентца — Лоренца}), \quad (5.22)$$

где  $\rho$  — плотность продукта, измеренная при той же температуре, что и показатель преломления.

Произведение удельной рефракции на молекулярную массу называется молекулярной рефракцией. Молекулярная рефракция обладает аддитивностью для индивидуальных веществ. Кроме того, молекулярная рефракция равна сумме атомных рефракций. На основании большого числа экспериментальных данных было установлено, что удлинение молекулы на одну метиленовую группу ( $\text{CH}_2$ ) вызывает увеличение молекулярной рефракции на 4,6.

Показатель преломления исследуемого вещества зависит от длины волны падающего света. Наибольшее значение показатель преломления имеет для света с меньшей длиной волны и наоборот. Зависимость показателя преломления света от длины его волны для данного вещества характеризуется дисперсией (рассеянием) света.

Дисперсия, характерная для данного вещества, определяется разностью показателей преломления для двух лучей определенных длин волн:  $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$ . Обычно для этого берут лучи, отвечающие по длине волны наиболее ярким линиям атомных спектров некоторых элементов (таблица 5.2). В лабораторной практике чаще всего используют источник

света с желтой натриевой линией D, а также водородные линии F и G. Разность  $n_F - n_G$  называется средней дисперсией, а отношение

$$[(n_p - n_G)/(n_D - 1)] \cdot 10^3 \quad (5.23)$$

*относительной дисперсией.*

Наконец, отношение

$$(n_p - n_G)/\rho \cdot 10^4 \quad (5.24)$$

называется *удельной дисперсией.* Удельные дисперсии аренов намного выше, чем насыщенных алканов и циклоалканов. Удельные дисперсии могут быть вычислены по правилу аддитивности. Это позволяет определять содержание аренов в бензине.

Таблица 5.2 Длины волн некоторых линий атомных спектров

Источник света	Обозначение линии	Цвет линии	Длина волны, нм
Водородная трубка	C	Красный	656,3
Натриевая лампа	D	Желтый	589,3
Железная лампа	E	Зелёный	527,0
Водородная трубка	F	Голубой	486,1
	G	Фиолетовый	434,1

Ниже приведены значения удельной дисперсии УВ различных гомологических рядов:

Насыщенные углеводороды	99
Арены:	
бензол	190,5
толуол	184,9
этилбензол, ксилолы	179,2
моноциклические	до 200
полициклические высококипящие	до 465

### 5.13 Различие свойств нефти в пределах нефтеносной залежи

Физические свойства и состав нефти в пределах одного и того же пласта не всегда остаются постоянными. Изменение свойств нефти зависит, в основном, от глубины залегания пласта.

В залежах, не имеющих выхода на поверхность и окруженных краевыми водами, плотность нефти и количество смол увеличиваются с глубиной залегания. Плотность нефти увеличивается от свода к крыльям залежи. В сводовой части залежи всегда больше газа. Ближе к зонам водонефтяного контакта происходят окислительные процессы, что увеличивает плотность нефти в приконтурных зонах.

Вязкость нефти увеличивается от купола свода к крыльям. Давление насыщения нефти газом и количество растворенного газа в единице объема нефти уменьшается по направлению к водонефтяному контакту, а, следовательно, и объёмный коэффициент нефти уменьшается к крыльям складки.

Состав газа в куполе складки имеет больше азота, метана, этана, пропана приблизительно на 2 %, чем в крыльях. Бутановых углеводородов больше находится в крыльях.

Каждая залежь имеет свой комплекс причин изменения свойств нефти по пласту. Одним из методов исследования изменения свойств нефти по залежи является фотоколориметрия. В основе метода лежит способность раствора поглощать световой поток. Степень поглощения светового потока (колориметрические свойства нефти) зависят от содержания асфальто-смолистых веществ. Вместе с изменением содержания последних, в нефти изменяются ее вязкость, плотность и другие свойства. Поэтому по изменению колориметрических свойств нефти можно судить и об изменении других ее параметров. Зная

начальное распределение свойств нефти по залежи и динамику изменения состава и свойств нефти, добываемых из скважин, можно, например, судить о направлениях движения нефти в пласте, устанавливать взаимосвязи нефтяных и нагнетательных скважин, оценивать продуктивность отдельных пропластков.

### 5.14 Свойства нефтяного газа

Нефтяной газ – это идеальная система. С точки зрения химии – идеальным называется газ силами взаимодействия между молекулами которого можно пренебречь.

С точки зрения термодинамики идеальным называется газ, для которого справедливы равенства:

$$(\partial E / \partial V)_T = 0, \quad z = P \cdot V / Q \cdot R \cdot T = 1, \quad (5.24)$$

где  $E$  – внутренняя энергия парообразования, Дж/моль;

$z$  – коэффициент сжимаемости, характеризующий степень отклонения реального газа от закона идеального газа.

С точки зрения математики – это аддитивная система. Следовательно, для оценки свойств нефтяного газа (при нормальных или стандартных условиях) применимы аддитивные методы расчётов физико-химических и технологических параметров ( $\Pi_{\text{смеси}}$ ):

$$\Pi_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n \Pi_i \cdot N_i(g_i, V_i), \quad (5.25)$$

Как аддитивную величину рассчитывают и **плотность** смеси газов:

$$\rho_{\text{см}} = \sum \rho_i \cdot N_i, \quad (5.26)$$

где  $\rho_i$  – плотность  $i$ -го компонента;  $N_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента.

**Относительная плотность** газов рассчитывается по отношению к плотности воздуха, определенного при тех же условиях:

$$\rho_{\text{см}}^o = \frac{\rho_{\text{см}}}{\rho_{\text{возд}}}. \quad (5.27)$$

При нормальных условий (н.у.) плотность воздуха ( $\rho_{\text{возд}}$ )  $\approx 1,293$ ; при стандартных условий (с.у.) -  $\rho_{\text{возд}} \approx 1,205$ .

Если плотность газа ( $\rho_o$ ) задана при атмосферном давлении = 0,1013 МПа, то пересчёт её на другое давление ( $P$ ) при той же температуре для идеального газа производится по формуле:

$$\rho = \frac{\rho_o P}{P_{\text{атм}}}. \quad (5.28)$$

**Молекулярная масса** смеси рассчитывается по принципу аддитивности для смесей, состав которых выражен в мольных или объёмных долях по формуле 5.29 (левое выражение). Для смесей, состав которых выражен в массовых процентах по формуле 5.29 (правое выражение):

$$M_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n M_i \cdot N_i, \quad M_{\text{см}} = \frac{100}{\sum g_i / M_i}. \quad (5.29)$$

**Вязкость газа** характеризует способность газа оказывать сопротивление перемещению одной части газа относительно другой.

Различают **динамическую вязкость** ( $\mu$ ) и **кинематическую вязкость** ( $\nu$ ) газов. Кинематическая вязкость учитывает влияние силы тяжести. Вязкость углеводородного газа при нормальных условиях невелика и не превышает 0,01 сантипуаза (спз)  $\approx 10$

мкПа·с.

1 пуаз = 0,1 н·сек/м<sup>2</sup> = 0,1 Па·с; 1 спз = 1 мПа·сек. = 1·10<sup>3</sup> мкПа·с.

Неуглеводородные компоненты природного газа: гелий, азот, углекислый газ, сероводород, воздух - более вязкие составляющие. Величина вязкости для них изменяется от 0,01 до 0,025 спз. При низких давлениях и температурах динамическая вязкость газа зависит от средней длины пробега молекул газа ( $\bar{\lambda}$ ), от средней скорости движения молекул ( $\bar{v}$ ) компонентов газа и от плотности газа:

$$\mu = \frac{\rho \bar{v} \bar{\lambda}}{3}, \quad (5.30)$$

где  $\rho$  – плотность газа;  $\bar{\lambda}$  – средняя длина пробега молекулы;  $\bar{v}$  – средняя скорость молекул.

С возрастанием температуры средняя длина свободного пробега молекулы и средняя скорость движения молекулы увеличиваются, а, следовательно, и вязкость газа возрастает, несмотря на уменьшение плотности (рисунок 5.8).

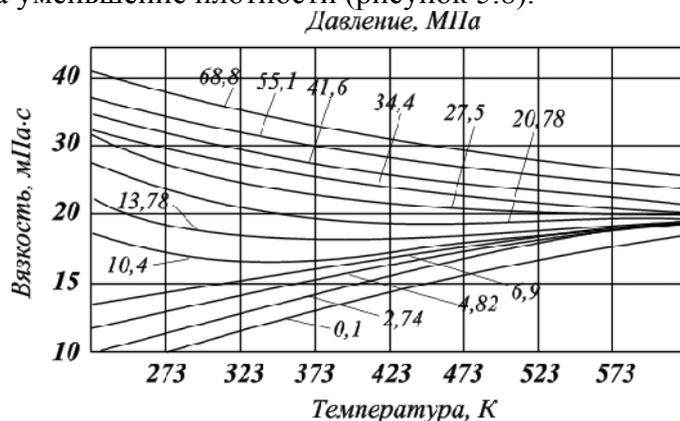


Рисунок 5.8 - Зависимость коэффициента динамической вязкости нефтяного газа плотности 0,6 от температуры при различных давлениях

Повышение давления от 0,1 до 1 МПа (рисунок 5.9) не влияет на величину вязкости газа, поскольку уменьшение средней длины пробега молекулы и средней скорости движения молекулы компенсируется увеличением плотности. Однако эти закономерности при давлениях выше 3,0 МПа (более 30 атм) изменяются.

Газ приближается к области критических давлений и температур и переходит в жидкое состояние. Вязкость жидких систем описывается законом Ньютона и для нее характерны свои закономерности.

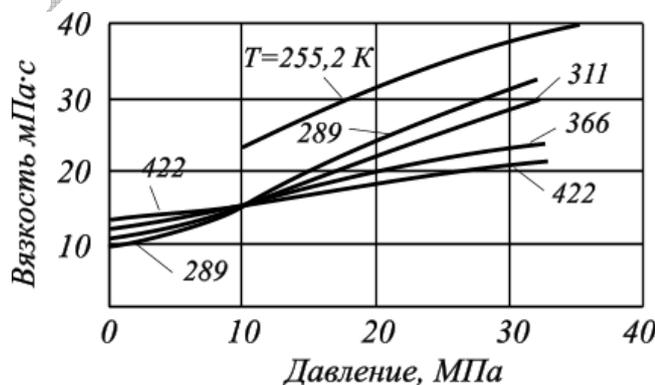


Рисунок 5.9 - Зависимость вязкости газов от давления при различных температурах

## 6 КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ

### 6.1 Фракционный состав нефти

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений. В ее составе обнаружены сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероорганические соединения. Полностью разделить такую смесь на индивидуальные соединения невозможно, но это и не требуется ни для технической характеристики нефтяного сырья, ни для его промышленного использования.

Важным показателем качества нефти является фракционный состав. Фракционный состав определяется при лабораторной перегонке, в процессе которой при постепенно повышающейся температуре из нефти отгоняют части — фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания. Каждая из фракций характеризуется температурами начала и конца кипения.

При промышленной перегонке нефти используют не лабораторный метод постепенного испарения, а схемой с так называемым однократным испарением и дальнейшей ректификацией. Фракции, выкипающие до 350 °С, отбирают при давлении, несколько превышающем атмосферное; они носят название светлых дистиллятов (фракций). Обычно при атмосферной перегонке получают следующие фракции, название которым присвоено в зависимости от направления их дальнейшего использования:

н. к. (начало кипения)—140 °С	бензиновая фракция
140—180 °С	лигроиновая фракция (тяжелая нефть)
140—220 °С (180—240 °С)	керосиновая фракция
180—350 °С (220—350 °С, 240—350 °С)	дизельная фракция (легкий или атмосферный газойль, соляровый дистиллят)

Остаток после отбора **светлых дистиллятов** (фракция, выкипающая выше 350 °С) называется **мазутом**. Мазут разгоняют под вакуумом, при этом в зависимости от направления переработки нефти получают следующие фракции:

<i>Для получения топлив</i>	
350—500 °С	вакуумный газойль (вакуумный дистиллят)
> 500 °С	вакуумный остаток (гудрон)
<i>Для получения масел</i>	
300—400 °С (350—420 °С) дистиллят)	легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)
400—450 °С (420—490 °С) дистиллят)	средняя масляная фракция (машинный дистиллят)
450—490 °С дистиллят)	тяжелая масляная фракция (цилиндровый дистиллят)
> 490 °С	гудрон

Мазут и полученные из него фракции называют **темными**. Продукты, получаемые при вторичных процессах переработки нефти, так же, как и при первичной перегонке, относят к светлым, если они выкипают до 350 °С, и к темным, если пределы выкипания 350 °С и выше.

Нефти различных месторождений заметно различаются по фракционному составу, содержанию светлых и темных фракций. Так, в Ярегской нефти (республика Коми) содержится 18,8% светлых фракций, а в Самотлорской (Западная Сибирь) -58,8%.

## 6.2 Химические классификации нефти

Горным бюро США была предложена так называемая химическая классификация нефтей, в основу которой положена связь между плотностью и углеводородным составом нефтей. Исследованию подвергают фракцию, перегоняющуюся при атмосферном давлении в интервале 250—275 °С (характерная фракция легкой части нефти), и фракцию, перегоняющуюся при остаточном давлении 5,3 кПа в пределах 275—300 °С (характерная фракция тяжелой части нефти). Определив плотность обеих характерных фракций, легкую и тяжелую части нефти относят к одному из трех классов соответственно границам, установленным для нефтей различных типов (таблица 6.1). Затем на основе данных о характерных фракциях определяют, к какому из семи классов должна быть отнесена нефть (таблица 6.2). Недостатки этой классификации — в известной условности границ плотностей характерных фракций и в том, что обозначения отдельных классов не отражают действительного состава нефти.

Таблица 6.1. Нормы для классификации нефтей, предложенной Горным бюро США

Фракция	Плотность		
	парафинового основания	промежуточного основания	нафтенового основания
250—275 °С (при атмосферном давлении)	< 0,8251	0,8251—0,8597	>0,8597
275—300 °С (при 5,3 кПа)	<0,8762	0,8762—0,9334	>0,9334

Классификация, отражающая химический состав нефти, предложена Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ). В основу этой классификации положено преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов углеводородов. Различают нефти: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические.

**В парафиновых нефтях** все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые - не менее 50%, масляные -20% и более. Наиболее типичными парафиновыми нефтями являются нефти полуострова Мангышлак (узеньская, жетыбайская).

Таблица 2.2. Химическая классификация нефтей, предложенная Горным бюро США

Номер класса	Название класса	Основание легкой части нефти	Основание тяжелой части нефти
1	Парафиновый	Парафиновое	Парафиновое
2	Парафино-промежуточный	»	Промежуточное
3	Промежуточно-парафиновый	Промежуточное	Парафиновое
4	Промежуточный	»	Промежуточное
5	Промежуточно-нафтеновый	»	Нафтеновое
6	Нафтено-промежуточный	Нафтеновое	Промежуточное
7	Нафтеновый	»	Нафтеновое

**В парафино-нафтеновых нефтях** содержатся наряду с алканами в заметных количествах циклоалканы, содержание аренов невелико. Как и в чисто парафиновых, в нефтях этой группы мало смол и асфальтенов. К группе парафино-нафтеновых относятся нефти наиболее крупных месторождений Волго-Уральского бассейна и Западной Сибири. Для нафтеновых нефтей характерно высокое (до 60% и более) содержание циклоалканов

во всех фракциях; алканов в этих нефтях мало, смолы и асфальтены имеются также в ограниченном количестве. К нафтеновым относятся нефти, добываемые в Баку (балаханская и сураханская), на Эмбе (доссорская и макатская), в Майкопе.

**В парафино-нафтено-ароматических нефтях** углеводороды всех трех классов содержатся примерно в равных количествах, твердых парафинов мало (не более 1,5 %), а количество смол и асфальтенов достигает 10%.

**Нафтено-ароматические нефти** характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, в особенности в тяжелых фракциях. Алканы имеются только в легких фракциях, причем в небольшом количестве. Содержание твердого парафина в нефти не превышает 0,3 %, а смол и асфальтенов - 15-20 %.

**Ароматические нефти** характеризуются высокой плотностью; во всех фракциях этих нефтей содержится много аренов. К ароматическим нефтям относятся прорвинская в Казахстане, бугурусланская в Поволжье.

Ал. А. Петров исследовал (методами газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии) около 400 нефтей практически всех крупных нефтегазоносных бассейнов Советского Союза. Все исследованные нефти (таблица 6.3) были отнесены к категориям А и Б. К категории А относят нефть в том случае, если на хроматограммах фракции 200-430 °С проявляются в аналитических количествах пики н-алканов. На хроматограммах этой фракции нефтей категории Б пики н-алканов отсутствуют. В свою очередь, в зависимости от относительного содержания нормальных и изопреноидных углеводородов в нефтях категории А и от наличия или отсутствия изопреноидных углеводородов в нефтях категории Б, нефти каждой категории разделяют на два подтипа: А<sup>1</sup>, А<sup>2</sup>, Б<sup>1</sup>, Б<sup>2</sup>.

**Нефти типа А<sup>1</sup>** соответствуют нефтям парафинового и наф-тено-парафинового основания. Содержание суммы алканов во фракции 200-430 °С 15-60 %. Для этого типа характерно высокое содержание н-алканов (5-25 % на исследуемую фракцию). Общее содержание циклоалканов в нефтях типа А<sup>1</sup> несколько меньше, чем алканов. Циклоалканы в основном представлены моно- и бициклическими соединениями, причем содержание моноциклоалканов часто равно или больше содержания бицикланов. Нефти этого типа наиболее распространены в природе и встречаются во всех нефтегазоносных бассейнах в отложениях любого геологического возраста, чаще всего на глубине более 1500 м (Ромашкино, Самотлор).

Таблица 6.3. Групповой состав нефтей различных химических типов (фракция 200—430 °С), % (Цифры в скобках означают преимущественно встречающееся содержание углеводородов)

Тип	Алканы			Циклоалканы	Арены
	сумма	нормальные	разветвленные		
А <sup>1</sup>	15-60 (25-50)	5-25 (8-12)	0,05-6,0 (0,5-3)	15-45 (20-40)	10-70 (20-40)
А <sup>2</sup>	10-30 (15-25)	0,5-5 (1-3)	1,0-6,0 (1,5-3)	20-60 (35-55)	15-70 (20-40)
Б <sup>1</sup>	4-10 (6-10)	-	-	20-70 (50-65)	25-80 (20-50)
Б <sup>2</sup>	5-30 (10-25)	0,5 -	0,5-6,0 (0,2-3,0)	20-70 (30-55)	20-80 (25-45)

**Нефти типа А<sup>2</sup>** по групповому составу соответствуют наф-тено-парафиновым и парафино-нафтеновым. Содержание алканов по сравнению с нефтями типа А<sup>1</sup> несколько ниже и достигает значений 25-40 %. Содержание алканов колеблется в пределах 0,5-5 %, а изопреноидов- 1-6 %.

Отличительная черта большинства нефтей типа А<sup>2</sup>-преобладание разветвленных алканов над нормальными. Общее содержание циклоалканов достигает 60%. Среди циклоалканов преобладают моно- и бициклические углеводороды, хотя содержание трицикланов несколько выше, чем и нефтях А<sup>1</sup>. К типу А<sup>2</sup> относятся нефти Южного Каспия (Сураханы, Нефтяные Камни, Дуванный-море), Западной Сибири (Соленинское), Прикаспия (Кошкар, Каламкас, Кара-Тюбе).

**Нефти типа Б<sup>2</sup>** соответствуют нефтям парафино-нафтенового и особенно нафтенового оснований. Среди насыщенных углеводородов преобладают циклоалканы (60-75%), а среди них - моно-, би- и трициклические углеводороды. Алкановые углеводороды (5-30%) представлены в основном разветвленными структурами. Отличительная черта нефтей типа Б<sup>2</sup>--отсутствие на хроматограммах пиков монометилзамещенных алканов.

Нефти типа Б<sup>2</sup> встречаются чаще, чем типа А<sup>2</sup>, и распространены в основном в кайнозойских отложениях на глубинах 1000-1500 м. Тип Б<sup>2</sup> представлен, например, нефтями Северного Кавказа (Старо-Грозненское, Троицко-Аиастасиевское), Грузии (Норио, Мирзаани) и др.

**Нефти типа Б<sup>1</sup>** по групповому составу относятся к нефтям нафтенового или нафтено-ароматического основания. Они содержат мало легких фракций. Характерная черта нефтей этого типа - полное отсутствие нормальных и изопреноидных алканов и малое содержание других разветвленных алканов (4-10%)- Среди циклоалкаиов наблюдается преобладание бициклических углеводородов над моноциклическими. Нефти типа Б<sup>1</sup> чаще распространены в кайнозойских отложениях многих нефтегазоносных бассейнов на глубинах 500-1000 м (нефти Южного Каспия и севера Западной Сибири - Грязевая Сопка, Сураханы, Балаханы, Русское и др.).

### 6.3 Технологическая классификация нефтей

В соответствии с технологической классификацией нефти подразделяют на классы - по содержанию серы в нефти, бензине, реактивном и дизельном топливе; типы - по выходу фракций до 350 °С; группы - по потенциальному содержанию базовых масел; подгруппы - по индексу вязкости базовых масел, виды - по содержанию твердых алканов (парафинов) в нефти (таблица 6.4).

Таблица 6.4. Технологическая классификация нефтей

Класс	Содержание серы, %				Тип	Содержание фракций до 350 °С, %	Группа	Потенциальное содержание базовых масел, %	
	в нефти	в бензине (н. к. - 180 °С)	в реактивном топливе (120-240 °С)	в дизельном топливе (240-350 °С)				на нефть	на мазут выше 350 °С
1	<0,50	<0,10	<0,10	<0,20	1	>55,0	1 2	>25,0	>45,0
								15,0- 24,9	<45,0
2	0,51 - 2,00	<0,10	<0,25	<1,00	2	45,0-54,9	3	15,0- 24,9	30- 44,9
3	>2,00	>0,10	>0,25	>1,00	3	<45,0	4	<15,0	<30,0

Продолжение таблицы 6.4

Класс	Под- группа	Индекс вязкости базовых масел	Вид	Содержание парафинов в нефти, %	Депарафнизация	
					не требуется	требуется
1	1	>95	1	<1,50	Для получения ре- активного и дизель- ного топлив, дис- тиллятных базовых масел	-
	2	90-95				
2	3	85-89,9	2	1,51-6,0	Для получения ре- активного и Ди- зельного летнего топлив	Для получения ди- зельного зимнего то- плива и дистил- лятных базовых ма- сел
3	4	<85	3	>6,00		Для получения ре- активного и ди- зельного топлив, дис- тиллятных базовых масел

**Малосернистая нефть** содержит не более 0,5 % серы, при этом бензиновая и реактивно-топливная фракции - не более 0,1 %, дизельная - не более 0,2 %. Если серосодержащие соединения сосредоточены в тяжелых остатках, а дистиллятные топливные фракции содержат серу в количествах, не превышающих нормы, установленные для 1 класса, то нефть относят к малосернистой. Если содержание серы в каком-либо одном или нескольких видах дистиллятных топлив превышает указанные пределы, то нефть не может считаться малосернистой.

**Сернистая нефть** содержит от 0,51 до 2,0% серы, при этом бензиновая фракция - не более 0,10%, реактивно-топливная не более 0,25%, дизельная - не более 1,0%. Если один или несколько видов дистиллятных топлив содержат серу в большем количестве, то нефть относят к высокосернистой.

**Высокосернистая нефть** содержит более 2% серы, содержание серы в дистиллятах из этой нефти составляет: в бензиновом - более 0,1%; реактивно-топливном - более 0,25%, дизельном - более 1,0 %. Если дистиллятные топлива из высокосернистой нефти содержат серу в меньших количествах и по содержанию серы отвечают требованиям, предъявляемым к топливам из сернистой нефти, то даже при содержании серы в нефти более 2 % такую нефть следует отнести к сернистой.

По выходу светлых фракций, перегоняющих до 350 °С, нефти делят на три типа, а по суммарному содержанию дистиллятных и остаточных базовых масел - на четыре группы. В зависимости от значения индекса вязкости базовых масел различают четыре под-группы.

Таблица 6.5. Характеристика некоторых отечественных нефтей и их шифр по технологической классификации

Название нефти	Содержание серы. %				Выход фракций до 350 °С, %	Потенциальное содержание базовых масел, %		Индекс вязкости	Содержание парафинов в нефти, %	Шифр нефти
	нефть	бензин	реактивное топливо	дизельное топливо		на нефть	на мазут*			
Гуймазинская (Башкортостан)	1,44	0,03	0,14	0,96	53,4	15,0	32,0	85-88	4,1	22232
Жирновская (Волгоградская обл.)	0,29	0,10	0,13	0,18	50,8	19,3	89,0	95-99	5,1	22212
Жетыбайская (Казахстан)	0,10	0,005	0,008	0,03	41,2	20,5	34,8	95-100	23,4	12213
С.амотлорская (Тюменская обл.)	0,96	-	0,036	0,50	58,2	27,6	54,0	90-92	2,3	21122
Троицко-Анастасьевская (Краснодарский край)	0,22		0,061	0,08	48,3	28,2	54,8	40-60	1,0	12141

Если в нефти содержится не более 1,5 % парафина и из этой нефти можно без депарафинизации получить реактивное топливо, зимнее дизельное топливо с пределами перегонки 240-350 °С и температурой застывания не выше -45 °С, а также промышленные базовые масла, то такую нефть относят к **малопарафинистым**. Если в нефти содержится 1,5-6,0 % парафинов и из нее можно без депарафинизации получить реактивное топливо и летнее дизельное топливо с пределами кипения 240-350 °С и температурой застывания не выше -10 °С, то нефть относят к **парафинистым**. Для получения дизельного зимнего топлива и базовых дистиллятных масел из этих нефтей требуется депарафинизация. Нефти, в которых содержится более 6,0 % парафина, называют **высокопарафинистыми**. Из них и реактивное, и летнее дизельное топливо получают только после депарафинизации.

Если из парафинистой нефти летнее дизельное топливо можно получить только после депарафинизации, то нефть следует относить к третьему классу. И наоборот, если для выработки летнего дизельного топлива из нефти, содержащей больше 6% парафина, депарафинизации не требуется, то такую нефть относят ко второму классу.

В таблице 6.5 в качестве примера приводится характеристика некоторых отечественных нефтей и их шифр по технологической классификации.

## 7 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

Решение задач оптимизации химико-технологического процесса предусматривает знание термодинамических и кинетических закономерностей, механизма химических реакций при использовании различных инициаторов (теплота, свет, радиация, электрический ток, вещества, генерирующие свободные радикалы, и др.) и катализаторов (гомогенных и гетерогенных). Таким образом, химическая термодинамика и кинетика, включающая рассмотрение механизма реакций и катализ, являются основополагающими при изучении химических процессов и одними из важнейших составных частей научной основы химической технологии.

### 7.1 Общие понятия и определения стехиометрии, механизма и маршрута реакции

Химический процесс представляет собой одну или несколько химических реакций, протекающих во времени и сопровождаемых массо- и теплопереносом. Режим тепло- и массопереноса определяется типом реактора и условиями его работы.

Химическую реакцию принято записывать в виде стехиометрического уравнения, представляющего собой количественное соотношение (в молях, кмольях) между исходными реагентами и продуктами:



При этом соблюдается соотношение:

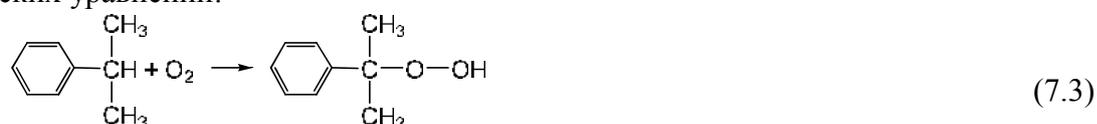
$$\frac{n_{Ai} - n_{Ai_0}}{\nu_{Ai}} = \frac{n_{Bi} - n_{Bi_0}}{\nu_{Bi}} = \left| \frac{\Delta n_i}{\nu_i} \right| = \xi$$
$$\frac{F_{Ai} - F_{Ai_0}}{\nu_{Ai}} = \frac{F_{Bi} - F_{Bi_0}}{\nu_{Bi}} = \left| \frac{\Delta F_i}{\nu_i} \right| = \xi' \quad (7.2)$$

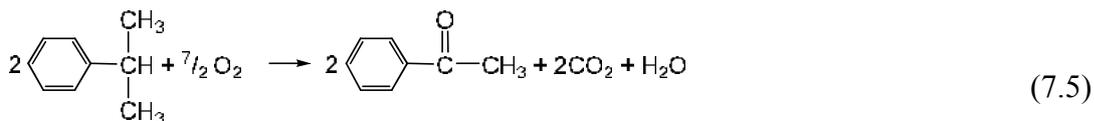
где  $n_{Ai}$  и  $n_{Ai_0}$  – количество в молях (кмольях) исходного  $i$ -компонента в конце и начале реакции соответственно;  $n_{Bi}$  и  $n_{Bi_0}$  – количество в молях (кмольях) продукта  $i$ -компонента в конце и в начале реакции соответственно;  $F_{Ai}$  и  $F_{Ai_0}$  – молярный поток (моль/с(мин), кмоль/мин(ч)) исходного  $i$ -компонента в конце и в начале реакции соответственно;  $F_{Bi}$  и  $F_{Bi_0}$  – молярный поток (моль/с(мин), кмоль/мин(ч))  $i$ -компонента продукта в конце и начале реакции соответственно;  $\nu_{Ai}$  и  $\nu_{Bi}$  – стехиометрические коэффициенты для исходных веществ и продуктов реакции соответственно;  $\xi$ ,  $\xi'$  – глубина (полнота) протекания реакции.

Стехиометрические коэффициенты для исходных веществ берутся со знаком минус, а для продуктов – со знаком плюс; они могут быть целыми и дробными числами.

Продукты реакции в сложном химическом процессе могут быть целевыми или побочными, стабильными или лабильными веществами (активированными молекулами, атомами, ионами, радикалами, ион-радикалами и другими частицами).

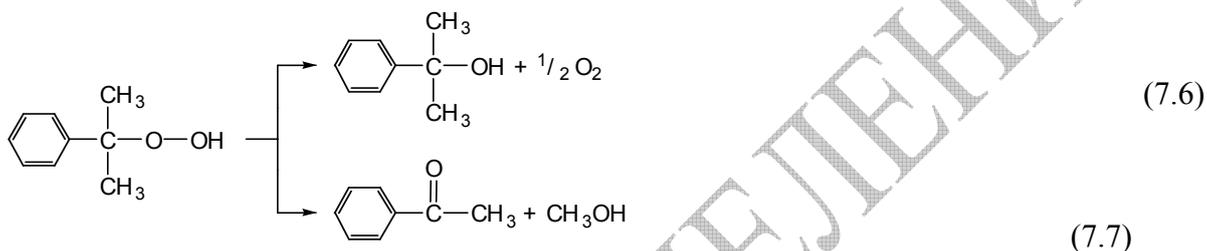
Так, например, химический процесс окисления изопропилбензола молекулярным кислородом в гидропероксид, спирт и кетон можно записать в виде трех итоговых стехиометрических уравнений:





Итоговое стехиометрическое уравнение представляет совокупность элементарных (простых) реакций образования продукта. В него не входят промежуточные лабильные вещества (частицы), так как их количества пренебрежительно малы.

При 100–120 °С окисление изопропилбензола протекает с образованием целевого продукта – гидропероксида изопропилбензола и побочных – спирта и кетона (диметилфенилкарбинола и ацетофенона). При этом гидропероксид изопропилбензола является стабильным промежуточным продуктом, частично разлагающимся на спирт и кетон:

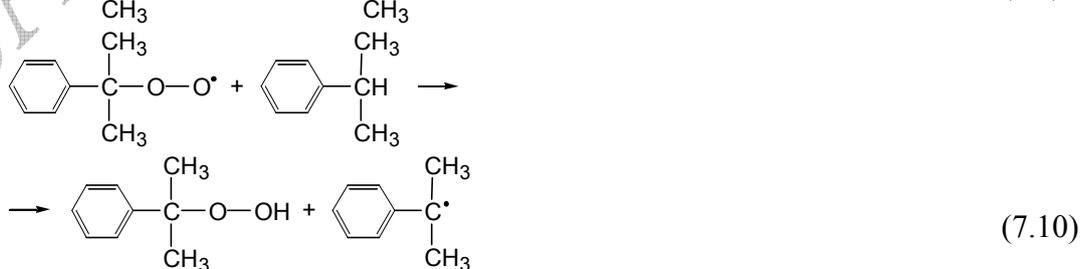


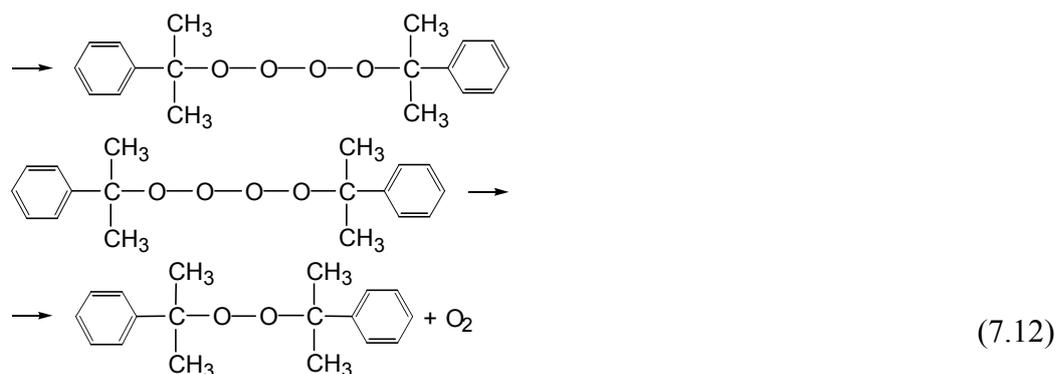
(7.7)

При более высоких температурах окисления гидропероксид изопропилбензола становится лабильным промежуточным продуктом; накапливается в реакционной массе в небольшом количестве и активно превращается в различные органические вещества (спирт, фенол, карбонильные соединения, кислоты).

Химический процесс превращения углеводорода в гидропероксид осуществляется не просто путем прямого перехода исходных веществ в продукты реакции, а состоит из нескольких элементарных реакций (стадий), каждая из которых характеризуется одним переходным состоянием (активированным комплексом).

Изучение кинетики и механизма процесса окисления изопропилбензола показало, что образование гидропероксида изопропилбензола протекает по радикально-цепному механизму с участием промежуточных лабильных частиц – свободных радикалов:





Приведенные в этой схеме пять реакций (7.8–7.12) называются **простыми (элементарными)**, так как каждая из них состоит из однотипных элементарных актов и имеет одно переходное состояние. Элементарный акт происходит за короткий отрезок времени (порядка  $10^{-13}$  с для адиабатических реакций и  $10^{-15}$  с для неадиабатических реакций).

Совокупность связанных друг с другом стадий (элементарных реакций), из которых состоит сложная реакция, называется **механизмом реакции**, точнее кинетическим механизмом реакции.

Механизм сложной реакции, представленный через элементарные реакции, называется **кинетической схемой механизма реакции**, в которой доказана каждая элементарная реакция (стадия) и ее связь с другими стадиями совокупного химического процесса. Совокупность элементарных реакций (стадий), отвечающая итоговому стехиометрическому уравнению, называется **маршрутом реакции**. Маршрут реакции окисления изопропилбензола в гидропероксид состоит из элементарных реакций 7.9 и 7.10, а маршрут реакций образования дикумилпероксида – из реакций 7.8, 7.9, 7.11 и 7.12.

Необходимо заметить, что элементарная реакция (стадия) или совокупность элементарных реакций (стадий) еще не есть истинный механизм реакции. Истинный механизм реакции – это детальный путь, по которому протекает элементарная реакция, характеризующая своим переходным состоянием и соответствующей энергией активации. Информация о расположении атомов в пространстве в процессе образования активированного комплекса, природе их взаимодействия, способах разрыва и образования связей, энергии реакционной системы и скорости, с которой происходят изменения в системе, позволяет составить представление об истинном механизме элементарных реакций (стадий) в частности, а из них – о механизме химического процесса в целом.

Для большинства реакций можно написать общий механизм с достаточной степенью достоверности. В некоторых случаях для одной и той же реакции предложено несколько механизмов, каждый из которых полностью объясняет все имеющиеся данные.

Для характеристики взаимосвязи между отдельными стадиями сложного химического процесса вводятся понятия последовательных, параллельных и последовательно-параллельных стадий.

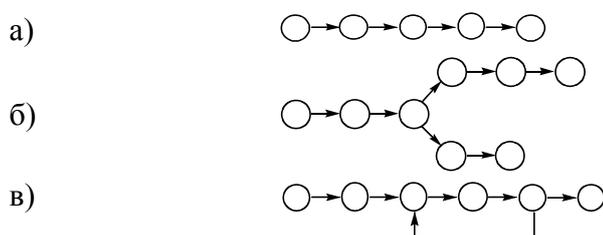
Две стадии называются **последовательными**, если частица, образующаяся в одной стадии, является исходной в другой стадии.

Стадии называются **параллельными**, если одна и та же частица в качестве исходной принимает участие в разных стадиях химического процесса.

Стадии называются **последовательно-параллельными**, если они являются параллельными относительно одних и последовательными относительно других из участвующих в этих стадиях частиц.

Несколько последовательных или последовательно-параллельных стадий могут образовывать цикл, т. е. приводить к образованию на последней из этих стадий какой-либо из частиц, расходуемой в первой стадии. Совокупность таких стадий называется циклическим маршрутом. Циклические маршруты реализуются в каталитических и цепных процессах.

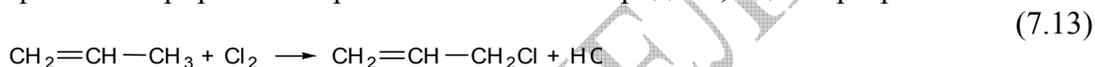
Совокупность стадий сложного химического процесса может отвечать различным типам маршрутов реакций, например линейному (а), разветвленному (б) или циклическому (в).



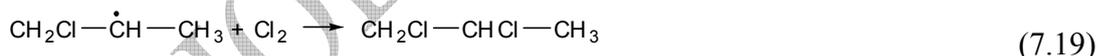
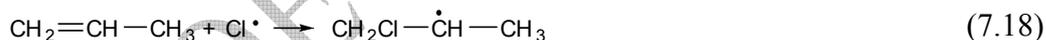
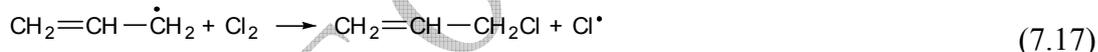
где  $\bigcirc$  – промежуточная активная частица;  $\rightarrow$  – стадия химического процесса.

Химический процесс, представленный несколькими итоговыми стехиометрическими уравнениями, может рассматриваться по аналогии с простыми реакциями (стадиями) как совокупность обратимых, последовательных, параллельных и последовательно-параллельных реакций.

Количественные соотношения между реагентами и продуктами по маршрутам зависят от условий протекания реакции и могут варьировать в широких пределах. Так, например, газофазное хлорирование пропилена в аллилхлорид и 1,2-дихлор-пропан:



протекает по радикально-цепному механизму:

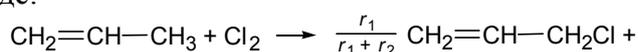


Соотношение продуктов (аллилхлорида и 1,2-дихлорпропана) зависит от условий проведения процесса. При температуре 500 °С практически образуется аллилхлорид, а при 30 °С – 1,2-дихлор-пропан.

В общем случае одному итоговому уравнению могут отвечать несколько маршрутов реакции и ни одно из итоговых стехиометрических уравнений не описывает в целом химический процесс.

Химический процесс, протекающий по нескольким маршрутам, в принципе не может быть записан в виде одного итогового стехиометрического уравнения с не зависящими от условий реакции целочисленными стехиометрическими коэффициентами.

Методом маршрутов можно показать, что при описании химического процесса одним стехиометрическим уравнением суммарного маршрута скорость процесса равна сумме скоростей реакций по всем маршрутам с учетом стехиометрии. Стехиометрические коэффициенты в этом случае представляют вклад скорости превращения каждого из реагентов и скорости образования каждого из продуктов по отдельным маршрутам в скорость суммарного химического процесса. Таким образом, хлорирование пропилена можно описать стехиометрическим уравнением суммарного маршрута, состоящего из маршрутов образования аллил-хлорида со скоростью  $r_1$  и 1,2-дихлорпропана со скоростью  $r_2$ , в следующем виде:





компонентов из отходящих газов и сточных вод и ликвидации опасности загрязнения окружающей среды.

## 7.2 Классификация реакций

Химические процессы органической технологии характеризуются протеканием большого числа химических реакций с участием промежуточных активных частиц (возбужденных молекул, атомов, свободных радикалов, ионов, ион-радикалов и т. д.), которые существенным образом влияют на скорость и направление превращения исходных веществ.

Вследствие огромного разнообразия химических реакций их, как правило, классифицируют по общим признакам. В зависимости от того, какие признаки взяты за основу, существует несколько типов классификации химических реакций.

Применительно к реакциям промышленного органического синтеза в основу могут быть положены следующие признаки.

### 1. Фазовое состояние реагентов и продуктов реакции

Если компоненты реакционной системы находятся в пределах одной фазы (газ, жидкость, твердая фаза), реакция называется *гомофазной*, в противном случае – при существовании двух и более фаз (газ – жидкость, жидкость – жидкость, газ – жидкость – твердая фаза и др.) реакция называется *гетерофазной*.

По зоне протекания химического процесса реакции делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. Гомогенные реакции протекают в объеме какой-либо одной фазы, гетерогенные – на поверхности раздела фаз, например, реагент – гетерогенный катализатор.

### 2. Природа воздействия того или иного физического агента на реакционную систему

При воздействии теплоты на реакционную систему происходит активация реагентов за счет теплового движения молекул и протекает термическая реакция. При этом реакция протекает *изотермически*, если в течение всего процесса температура постоянна, и *неизотермически*, если температура меняется в ходе реакции; при отсутствии теплоотвода реакция протекает *адиабатически*.

В *экзотермических* реакциях происходит выделение теплоты ( $\Delta H < 0$ ), в *эндотермических* – поглощение теплоты ( $\Delta H > 0$ ). В *термонейтральных* реакциях энтальпия равна нулю ( $\Delta H = 0$ ).

При воздействии света и радиации ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  -излучения) протекают *фотохимические* и *радиационно-химические реакции*.

Воздействие света и радиации на субстрат вызывает образование возбужденных частиц (молекул, атомов, ионов), диссоциацию молекул на активные частицы, способные участвовать в химических превращениях.

При пропускании электрического тока через реакционную систему в объеме системы или на поверхности электродов протекают *электрохимические реакции*, связанные с образованием промежуточных активных частиц.

*Механохимические* реакции возникают в твердом теле или при его механическом разрушении и включают образование активных частиц (радикалов, ионов).

### 3. Катализ и ингибирование реакций, ценные реакции

При введении в реакционную систему вещества-катализатора, ускоряющего химический процесс, происходит так называемая *каталитическая химическая реакция*. Катализатор многократно вступает в промежуточные химические реакции и регенерируется к моменту образования конечных продуктов. Если катализатор образуется в процессе химической реакции, то такая реакция называется *автокаталитической*.

Введение в реакционную систему соединения, которое тормозит или останавливает химическую реакцию, называется *ингибированием* химического процесса, а введен-

ное вещество – **ингибитором**. Если ингибитор образуется в ходе реакции, то такой процесс называется **автоингибированным**.

Особое место среди сложных реакций занимают **цепные реакции**, протекающие с участием активных промежуточных частиц (атомов, радикалов, ионов, ион-радикалов, возбужденных молекул и комплексов) в циклически повторяющихся стадиях – циклических маршрутах, например в реакциях окисления органических соединений молекулярным кислородом, крекинге (пиролизе) углеводородов, алкилировании изопарафинов олефинами, диспропорционировании (метатезисе) олефинов и других процессах.

#### 4. Стехиометрия химических реакций

**Стехиометрически простые (однозначные) реакции** – реакции, которые записываются в виде одного стехиометрического уравнения. К ним относятся простые (элементарные) и некоторые сложные по механизму реакции.

**Стехиометрически сложные (многозначные) реакции** – реакции, которые записываются в виде двух и более стехиометрических уравнений.

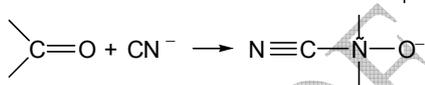
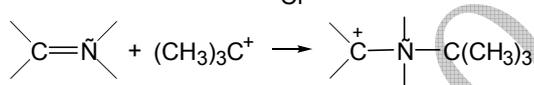
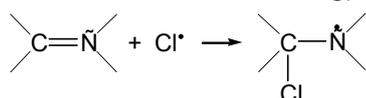
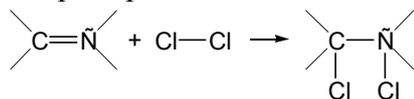
Стехиометрически сложные реакции являются всегда сложными по механизму.

#### 5. Направление протекания реакции (тип реакции)

Реакции простые и сложные по механизму, но простые по стехиометрии, могут протекать по следующим направлениям:

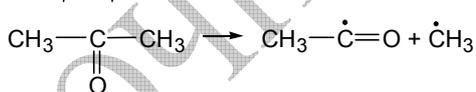
а) Реакции присоединения (символ Ad от англ. *addition*)

Например:



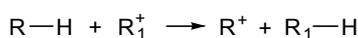
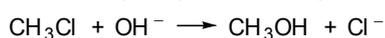
б) Реакции элиминирования (отщепления) (символ E от англ. *elimination*)

Например:



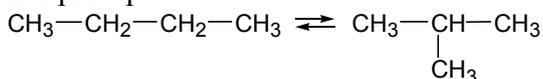
в) Реакции замещения (символ S от англ. *substitution*)

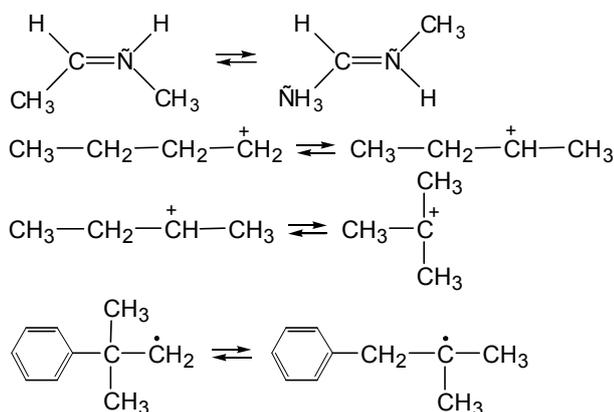
Например:



г) Реакции изомеризации (перегруппировки)

Например:





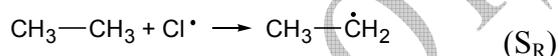
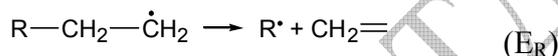
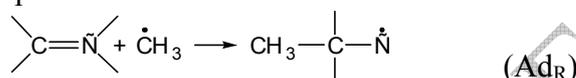
## 6. Характер изменения связей (тип механизма реакций)

### а) Гомолитические (радикальные) реакции

Если в процессе реакции происходит разрушение или образование двухэлектронной связи с образованием или участием частиц с неспаренными электронами – радикалов, то такие реакции называются *гомолитическими (радикальными)*.

Радикальные реакции обозначаются индексом R и могут протекать по различным направлениям (типам реакций).

Например:



### б) Гетеролитические (ионные) реакции

Если в процессе реакции расщепление связи происходит с переходом электронной пары к одному из партнеров по связи, а образование связи – с обобществлением электронной пары одного из реагентов, то такая реакция называется *гетеролитической (ионной)*.

В гетеролитических реакциях химические превращения происходят с участием ионов (катионов и анионов) и могут относиться либо к *нуклеофильным реакциям* (индекс N), либо к *электрофильным реакциям* (индекс E).

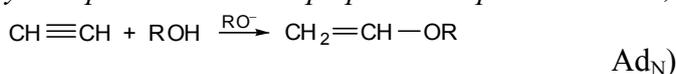
Условно считается, что реакция является нуклеофильной, если атакующий реагент выполняет функцию нуклеофила (донора электронной пары), и что реакция относится к электрофильным, если атакующий реагент – электрофил (акцептор электронной пары).

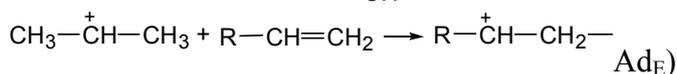
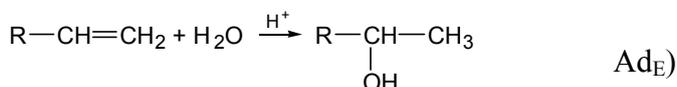
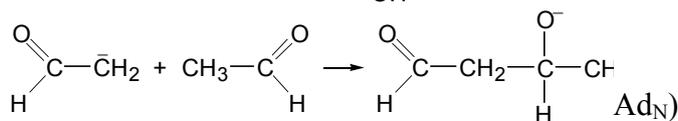
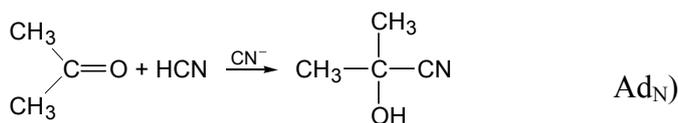
Нуклеофильные реагенты: отрицательные ионы, соединения с неподеленными парами электронов, соединения с этиленовыми двойными связями и ароматические вещества.

Электрофильные реагенты: положительные ионы, кислоты Льюиса, ацетилены, соединения с карбонильными группами, галогены.

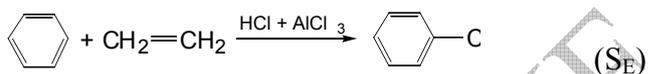
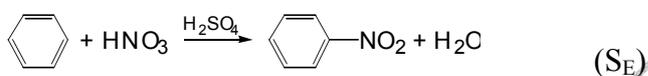
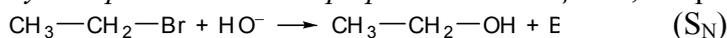
Нуклеофильные и электрофильные реакции по направлениям (типу реакции) могут протекать как реакции присоединения, замещения, изомеризации.

*Нуклеофильное и электрофильное присоединение, например:*

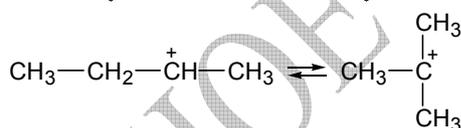
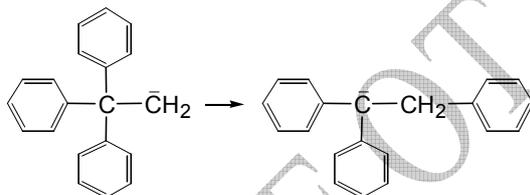




Нуклеофильное и электрофильное замещение, например:



Нуклеофильная и электрофильная изомеризация (перегруппировка), например:



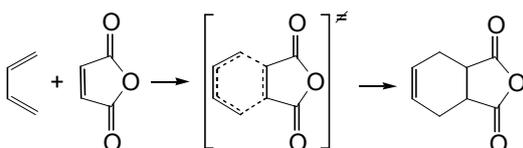
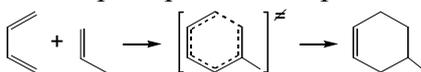
Перегруппировки с участием карбанионов гораздо менее распространены, чем перегруппировки с участием карбокатионов.

в) Синхронные (самосогласованные) реакции

Если в процессе протекания реакции происходит разрыв одних и возникновение других связей без промежуточного образования радикалов или ионов, то такие реакции называются синхронными (самосогласованными).

Реакция протекает через циклическое переходное состояние.

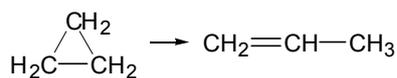
В качестве примера можно привести реакции диенового синтеза:



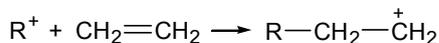
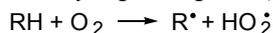
## 7. Число частиц, принимающих участие в элементарной реакции или лимитирующей стадии сложного процесса

а) Мономолекулярные реакции, например:

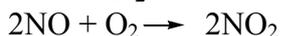
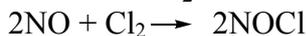
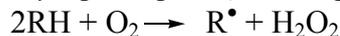




б) *Бимолекулярные реакции*, например:



в) *Тримолекулярные реакции*, например:



Тримолекулярные реакции встречаются очень редко.

Согласно буквенным символам, введенным английской школой, в обозначении реакции указывается направление (тип) реакции, тип реагента (механизм) и молекулярность.

Первым начальной буквой соответствующего английского слова обозначается направление (тип) реакции, затем – в индексе – тип реагента (механизм) и далее цифрой – молекулярность, например:  $S_N1$ ,  $S_N2$ ,  $S_E2$ ,  $Ad_N2$ ,  $Ad_E2$ ,  $S_R2$ ,  $E1$ ,  $E2$  и т. д.

### 7.3. Количественные характеристики химического процесса

Степень превращения (конверсия), интегральная и дифференциальная селективность, выход продукта являются важнейшими характеристиками химической реакции и входят безразмерными величинами в уравнения материального баланса химического процесса.

**Степень превращения (конверсия)** – доля исходного реагента, использованного в химической реакции:

$$X_A = \frac{m_{A_0} - m_A}{m_{A_0}} = \frac{n_{A_0} - n_A}{n_{A_0}} = \frac{F_{A_0} - F_A}{F_{A_0}} \quad (7.21)$$

или:

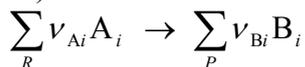
$$n_A = n_{A_0} (1 - X_A) \quad F_A = F_{A_0} (1 - X_A)$$

$$dn_A = -n_{A_0} dX_A \quad dF_A = -F_{A_0} dX_A$$

где  $m_A$  – масса вещества  $A$ , г, кг и т. д.;  $n_A$  – количество вещества  $A$ , моль, кмоль и т. д.;  $F_A$  – молярный поток вещества  $A$ , моль/с, кмоль/ч и т. д.

Степень превращения реагента показывает насколько полно в химической реакции используется сырье и измеряется в долях от 0 до 1 или в процентах от 0 до 100.

Обычно степень превращения определяют по основному реагенту, но ее можно представить и по другим реагентам. Так, для реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (1.1)



можно записать выражение степени превращения исходных реагентов в зависимости от их начальных соотношений.

#### 1. *Стехиометрическое соотношение исходных реагентов*

Степень превращения реагентов  $A_1$  и  $A_i$ , участвующих в реакции, определяется выражениями:

$$X_{A1} = \frac{\Delta n_{A1}}{n_{A1_0}}, \quad X_{Ai} = \frac{\Delta n_{Ai}}{n_{Ai_0}}$$

Так как  $\frac{\Delta n_{A1}}{v_{A1}} = \frac{\Delta n_{Ai}}{v_{Ai}} = \frac{\Delta n_{Bi}}{v_{Bi}}$ , то

$$X_{Ai} = \frac{v_{Ai}}{v_{A1}} \cdot \frac{\Delta n_{A1}}{n_{Ai_0}} = \frac{v_{Ai}}{v_{A1}} \cdot \frac{n_{A1_0}}{n_{Ai_0}} \cdot X_{A1} \quad (7.22)$$

Выражение (1.22) устанавливает связь между конверсиями реагентов  $A_1$  и  $A_i$  и позволяет рассчитать неизвестную степень превращения другого вещества.

Количество образовавшегося продукта связано со степенью превращения исходного реагента соотношением:

$$n_{Bi} = n_{Bi_0} + \left| \frac{v_{Bi}}{v_{Ai}} \right| \cdot n_{Ai_0} X_{Ai} \quad (7.23)$$

По условию

$$\frac{n_{A1_0}}{n_{Ai_0}} = \frac{v_{A1}}{v_{Ai}}$$

Тогда  $X_{A1} = X_{Ai} = X$ , т. е. при стехиометрическом составе исходной смеси степень превращения для всех реагентов одинаковая, равная  $X$ .

## 2. Нестехиометрическое соотношение исходных реагентов

Допустим, что  $\frac{n_{Ai_0}}{n_{A1_0}} = \rho$ ,  $\rho > \frac{v_{Ai}}{v_{A1}}$ , т. е. реагент  $A_1$  взят в недостатке.

В этом случае степень превращения, найденная по недостающему реагенту  $A_1$  по отношению к реагенту  $A_i$ , связана с количеством  $n_{Ai}$  реагента следующим соотношением:

$$n_{Ai} = n_{Ai_0} \cdot \left( \rho - \frac{v_{Ai}}{v_{A1}} \cdot X_{A1} \right) \quad (7.24)$$

где  $X_{A1} = (n_{Ai_0} - n_{Ai}) / \frac{v_{Ai}}{v_{A1}} \cdot n_{A1_0}$

## 3. Обратимые реакции

Для обратимых реакций, описываемых одним обратным стехиометрическим уравнением, предельным состоянием является химическое равновесие. Этому состоянию соответствует и предельно допустимая при данных условиях равновесная степень превращения исходных реагентов ( $\bar{X}_{Ai}$ ), равная:

$$\bar{X}_{Ai} = \frac{n_{Ai_0} - \bar{n}_{Ai}}{n_{Ai_0}} = \frac{\Delta \bar{n}_{Ai}}{n_{Ai_0}} = \frac{\Delta \bar{F}_{Ai}}{F_{Ai_0}} \quad (7.25)$$

где  $\bar{n}_{Ai}$  – количество реагента  $A_i$  в условиях равновесия;  $F_{Ai_0}$  – молярный поток реагента  $A_i$  в условиях равновесия.

При рассмотрении газофазных реакций степень превращения компонента  $A_i$  связана с парциальными давлениями компонентов  $A_1, A_2, \dots, B_i$  соотношениями:

$$P_{A1} = \frac{1 - X_{A1}}{1 + \rho + \delta + \left( \frac{\Delta v}{v_{A1}} \right) \cdot X_{A1}} \cdot P \quad P_{Ai} = \frac{\rho - \left( \frac{v_{Ai}}{v_{A1}} \right) \cdot X_{A1}}{1 + \rho + \delta + \left( \frac{\Delta v}{v_{A1}} \right) \cdot X_{A1}} \cdot P$$

$$P_{Bi} = \frac{\left( \frac{v_{Bi}}{v_{A1}} \right) \cdot X_{A1}}{1 + \rho + \delta + \left( \frac{\Delta v}{v_{A1}} \right) \cdot X_{A1}} \cdot P$$

где  $P$  – общее давление;  $\delta$  – разбавление инертным газом, равное молярному соотношению инертного газа и компонента  $A_1$  в исходной смеси;

$$\Delta v = \sum v_{Bi} - \sum v_{Ai}$$

Для стехиометрически сложных реакций степень превращения показывает лишь долю превращения реагента, но не дает представления о направлениях его расходования, которые определяются также селективностью и выходом.

**Селективность** представляет собой количественную оценку эффективности целевой реакции по сравнению с побочными реакциями. Селективность, как и степень превращения, выражается в долях единицы или в процентах.

**Полная, или интегральная, селективность** – доля (или процент) превращенного исходного реагента (А), израсходованного на накопление продукта (В<sub>і</sub>) в соответствии со стехиометрией:

$$\Phi_{Bi}^A = \frac{n_{Bi} - n_{Bi_0}}{\frac{v_{Bi}}{|v_A|} \cdot n_{A_0} X_A} = \frac{F_{Bi} - F_{Bi_0}}{\frac{v_{Bi}}{|v_A|} \cdot F_{A_0} X_A} \quad (7.26)$$

где  $\Phi_{Bi}^A$  – селективность для продукта В<sub>і</sub> по реагенту А.

Уравнение (1.26) вытекает из соотношения между теоретическим количеством образовавшегося продукта В<sub>і</sub> по суммарной реакции из превращенного исходного вещества А:

$$\frac{n_{Bi} - n_{Bi_0}}{v_{Bi}} = \frac{n_{A_0} - n_A}{|v_A|} = \frac{n_{A_0}}{|v_A|} \cdot X_A$$

где  $v_A$  и  $v_{Bi}$  – стехиометрические коэффициенты, отвечающие суммарной реакции превращения вещества А в В<sub>і</sub>.

Для стехиометрически сложной реакции суммарная интегральная селективность по ключевым веществам равна единице:

$$\sum_i \Phi_i^A = 1$$

**Дифференциальная селективность** – отношение скорости накопления целевого продукта В<sub>і</sub> ( $F_{Bi}$ ) к скорости расходования исходного реагента А ( $F_A$ ) в соответствии со стехиометрией реакции:

$$\varphi_{Bi}^A = \frac{dF_{Bi}}{\frac{v_{Bi}}{v_A} \cdot dF_A} = \frac{dn_{Bi}}{\frac{v_{Bi}}{v_A} \cdot dn_A} \quad (7.27)$$

Интегральная и дифференциальная селективности связаны между собой соотношением:

$$\Phi_{Bi}^A = \frac{1}{X_A} \cdot \int_0^{X_A} \varphi_{Bi}^A dX_A \quad (7.28)$$

которое получается при совместном решении следующих уравнений:

$$\varphi_{Bi}^A = \frac{dn_{Bi}}{\frac{v_{Bi}}{|v_A|} \cdot n_{A_0} dX_A} \quad \text{и} \quad \Phi_{Bi}^A = \frac{\Delta n_{Bi}}{\frac{v_{Bi}}{|v_A|} \cdot n_{A_0} X}$$

**Выход продукта** – отношение реально полученного количества продукта к максимально возможному его количеству, которое могло бы быть получено при данных условиях осуществления химической реакции. Следовательно, выражение для выхода легко получить из уравнения (7.26) при  $X_A = 1$ :

$$x_{Bi}^A = \frac{n_{Bi} - n_{Bi_0}}{\frac{v_{Bi}}{|v_A|} \cdot n_{A_0}} = \frac{F_{Bi} - F_{Bi_0}}{\frac{v_{Bi}}{|v_A|} \cdot F_{A_0}} \quad (7.29)$$

Выход продукта равен произведению селективности на конверсию исходного реагента:

$$x_{Bi}^A = \Phi_{Bi}^A X_A \quad (7.30)$$

Суммарный выход ключевых веществ по основному реагенту равен конверсии этого реагента:

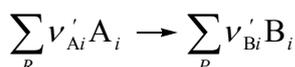
$$\sum_i x_{Bi}^A = \sum_i \Phi_{Bi}^A X_A = X_A \quad (7.31)$$

#### 7.4. Материальный баланс сложных реакций

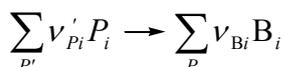
Сложные по стехиометрии и механизму реакции состоят из простых по стехиометрии и механизму (элементарных) реакций соответственно. К ним относятся обратимые реакции:



параллельные реакции:



последовательные реакции:



где  $P_i$  – промежуточный  $i$ -продукт.

Сложные реакции также могут представлять сочетание необратимых, обратимых, параллельных и последовательных реакций.

Для простой необратимой или обратимой реакции уравнение материального баланса вытекает из соотношения (7.2):

$$n_i = n_{i_0} + \nu_i \xi \quad (7.35)$$

или через молярные потоки ( $F_i$ ):

$$F_i = F_{i_0} + \nu_i \xi' \quad (7.36)$$

По известным начальным и конечным значениям  $n_i$  (или  $F_i$ ) для одного из  $i$ -веществ вычисляется глубина (полнота) протекания реакции, а затем по уравнению (7.35) или (7.36) – молярные количества или молярные потоки всех других веществ.

При простых реакциях молярное соотношение образующихся или расходуемых веществ есть величина постоянная и не зависит от глубины протекания реакции:

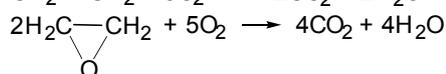
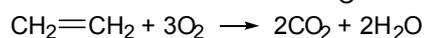
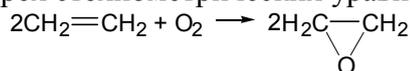
$$\frac{\Delta n_{Bi}}{\Delta n_{Ai}} = \frac{\Delta F_{Bi}}{\Delta F_{Ai}} = \text{const} \quad (7.37)$$

При составлении уравнений материального баланса сложных реакций: параллельных, последовательных, параллельно-последовательных и в случае более сложных систем, – необходимо определить и выбрать стехиометрически независимые реакции – базис реакций и ключевые вещества.

**Ключевое вещество** – вещество, количество которого известно в начале и в ходе химического процесса. В каждой независимой реакции должно участвовать хотя бы одно ключевое вещество.

**Стехиометрически независимая реакция** – реакция, уравнение которой нельзя получить комбинацией других уравнений (сложением или вычитанием уравнений, умно-

жением или делением стехиометрических коэффициентов на постоянное число). Например, процесс окисления этилена кислородом на серебряном катализаторе можно записать в виде трех стехиометрических уравнений:



Анализ этих трех уравнений показывает, что одно из уравнений (любое) является стехиометрически зависимым, так как оно может быть получено комбинацией двух других уравнений. Двум стехиометрически независимым уравнениям – *базису реакций* отвечают два ключевых вещества, например  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  и  $\text{O}_2$ .

После выбора базиса реакций и ключевых веществ проводится материальный расчет по всем компонентам реакционной системы по уравнениям материального баланса:

$$n_i = n_{i,0} + \sum_{S=1}^S v_{S,i} \xi_S \quad (7.38)$$

$$F_i = F_{i,0} + \sum_{S=1}^S v_{S,i} \xi'_S \quad (7.39)$$

где  $v_{S,i}$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -компонента в независимой  $S$ -реакции.

Уравнения материального баланса по компонентам химического процесса можно составить с использованием безразмерных характеристик реакций – конверсии, селективности и выхода продуктов.

Глубина протекания по  $S$ -реакции определяется по ключевому веществу, входящему в данную независимую реакцию.

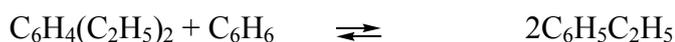
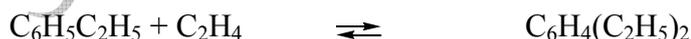
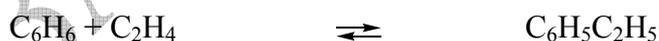
На основании расчета материального баланса по веществам составляется таблица 7.1.

Таблица 7.1. Материальный баланс химического процесса

Вещество	Взято		Получено	
	кмоль	кг	кмоль	кг

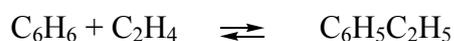
Количество взятых веществ по массе (г, кг, т и т. д.) должно быть равно количеству полученных продуктов по массе (г, кг, т и т. д.). При балансовых опытах или при использовании фактического материального баланса установки необходимо учитывать потери, погрешности в анализе продуктов и возможно другие факторы.

Материальные расчеты удобно проводить по независимым суммарным реакциям образования ключевых веществ. Например, при этилировании бензола протекают следующие реакции:



Ключевыми веществами процесса являются этилбензол и диэтилбензол.

В таком случае процесс алкилирования бензола этиленом записывается двумя независимыми реакциями:



и по ним составляется материальный баланс процесса.

**Пример.** Для приведенной схемы алкилирования бензола этиленом провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток этилена равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $C_2H_4 : C_6H_6 = 1 : 5$ , степень конверсии этилена равна 80 %, селективность образования этилбензола составляет 90 %.

Р е ш е н и е .

Из соотношения (7.30) определим выход этилбензола

$$x_{YA}^{\dot{y}} = 0,8 \cdot 0,9 = 0,72$$

Количество образовавшегося этилбензола равно количеству прореагировавшего по первой реакции этилена и составляет  $100 \cdot 0,72 = 72$  кмоль/ч

Общий расход этилена составляет  $100 \cdot 0,8 = 80$  кмоль/ч. Следовательно, на образование диэтилбензола израсходовалось  $80 - 72 = 8$  кмоль/ч этилена, что отвечает образованию 4 кмоль/ч этилбензола и расходу кмоль/ч бензола по первой реакции.

Количество бензола прореагировавшего по первой реакции составляет 72 кмоль/ч. Следовательно, на выходе имеем  $100 \cdot 5 - 72 \cdot 4 = 424$  кмоль/ч бензола,  $100 - 80 = 20$  кмоль/ч этилена, 72 кмоль/ч этилбензола и 4 кмоль/ч диэтилбензола. Сведем результаты вычислений в таблицу 7.2.

Таблица 7.2 – Результаты вычислений

Вещество	M, кг/кмоль	Взято		Получено	
		кмоль/ч	кг/ч	кмоль/ч	кг/ч
бензол	78	500	39000	424	33072
этилен	28	100	2800	20	560
этилбензол	106	0	0	72	7632
диэтилбензол	134	0	0	4	536
Итого		600	41800	520	41800

## 8 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Использование термодинамических функций и параметров веществ и химических реакций ( $U, H, A, G, S, c_p, c_v, K, T, P, V$  и т. д.) позволяет решить ряд важных задач в химии и химической технологии, а именно:

- 1) определение условий, при которых возможна самопроизвольность химической реакции, направления и предела ее протекания;
- 2) определение теплового эффекта химической реакции или процесса;
- 3) расчет фазового или химического равновесия и, таким образом, определение оптимальных условий (температуры, давления, концентрации реагентов) для получения максимального выхода продукта.

При этом необходимо отметить, что проведение термодинамических расчетов не требует постановки эксперимента, знания механизма и данных по скорости реакций. Для термодинамических расчетов при решении вышеуказанных задач необходимо знать:

- 1) параметры начального и конечного состояний системы (химические реакции, фазовые переходы и т. д.);
- 2) внешние условия, при которых проводится процесс.

Однако не всегда термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности, так как реакционная система при переходе из начального в конечное состояние, как правило, преодолевает энергетический барьер. Величина энергетического барьера определяет скорость реакции. Определение условий, при которых термодинамически возможные реакции будут протекать с заданной скоростью, – одна из основных задач химической кинетики.

Расчеты изменения термодинамических функций при химических реакциях выполняются по их значениям для реагирующих веществ, приводимых в термодинамических таблицах, либо определенных экспериментальным путем. Значения термодинамических функций также могут быть рассчитаны по различным (теоретическим или эмпирическим) формулам и уравнениям.

### 8.1. Стандартное состояние. Стандартные термодинамические функции

Для термодинамического описания химического процесса необходимо иметь значения термодинамических функций (параметров), отвечающих определенным состояниям веществ (реагентов). Составить таблицы с термодинамическими функциями для всех возможных состояний вещества практически невозможно. Поэтому выбирается такое состояние вещества, чтобы термодинамические функции (параметры) вещества в этом состоянии легко можно было определить и использовать для последующих термодинамических расчетов. Это состояние называется стандартным и является удобной начальной точкой отсчета для вычисления термодинамических свойств (параметров) для других состояний вещества.

В литературе по термодинамике приводятся таблицы термодинамических функций (параметров) для стандартного состояния вещества.

Для индивидуальных газов принимается стандартное состояние – состояние идеального газа при стандартном давлении  $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} \approx 0,1 \text{ МПа}$ , иногда – реального газа при стандартном давлении и данной температуре.

Для индивидуальных жидкостей и твердых веществ стандартное состояние – состояние реальной жидкости или твердого вещества при стандартном давлении, как правило при 0,1 МПа, и данной температуре. Если твердое вещество (например, при 298 К) может существовать в нескольких модификациях, стандартное состояние определяют по термодинамической устойчивости. Так, при 298 К термодинамически устойчивым состоянием углерода является графит, который и представляет стандартное состояние углерода, для серы – ромбическая модификация, для ртути – жидкость, для кислорода – двухатомная молекула O<sub>2</sub> и т. д.

Термодинамические функции веществ в стандартном состоянии называют стандартными и отмечают надстрочным символом "°" – H°, S°, c<sub>p</sub>°, c<sub>v</sub>°, G° и т. д. В термодинамических таблицах приводятся термодинамические функции веществ, отвечающие стандартному состоянию (см. таблицу 10.1).

Энтальпия образования вещества в состоянии идеального газа ΔH<sub>г</sub>° связана с энтальпией образования жидкого состояния ΔH<sub>ж</sub>°, испарения ΔH<sub>исп</sub>° и перехода пара в состояние идеального газа ΔH\* соотношением:

$$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ж}}^{\circ} + \Delta H_{\text{исп}}^{\circ} + \Delta H^{*} \quad (8.1)$$

а энтальпия образования жидкого состояния с энтальпией образования твердого вещества ΔH<sub>тв</sub>° выражением:

$$\Delta H_{\text{ж}}^{\circ} = \Delta H_{\text{тв}}^{\circ} + \Delta H_{\text{пл}}^{\circ} \quad (8.2)$$

где ΔH<sub>пл</sub>° – энтальпия плавления.

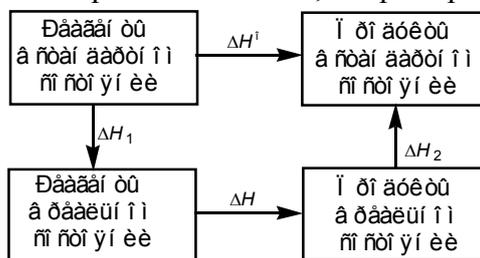
Энтропия вещества в состоянии идеального газа S<sub>г</sub>° связана с энтропией жидкого состояния S<sub>ж</sub>°, энтальпией испарения ΔH<sub>исп</sub>° и давлением насыщенного пара P<sub>нас</sub>° выражением:

$$S_{\text{г}}^{\circ} = S_{\text{ж}}^{\circ} + \frac{\Delta H_{\text{исп}}^{\circ}}{T_{\text{исп}}} + R \ln \frac{P_{\text{нас}}^{\circ}}{P^{\circ}} + \frac{\Delta H^{*}}{T} \quad (8.3)$$

Энергия Гиббса образования газообразного ΔG<sub>г</sub>° и жидкого ΔG<sub>ж</sub>° вещества связана следующим соотношением:

$$\Delta G_{\text{ж}}^{\circ} \approx \Delta G_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln \frac{P_{\text{нас}}^{\circ}}{P^{\circ}} \quad (8.4)$$

Под стандартным изменением термодинамической функции химического процесса понимается ее изменение в результате такой реакции, при которой реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии. В реальном эксперименте нельзя осуществить такой процесс. Поэтому приходится вводить переходы от реальных давлений к стандартным, используя так называемый изотермический цикл, например:



Анализ изотермического цикла показывает, что ΔH° = ΔH<sub>1</sub> + ΔH + ΔH<sub>2</sub>.

ΔH<sub>1</sub>, ΔH<sub>2</sub> и другие термодинамические функции (ΔG, ΔS, Δc<sub>p</sub> и т. д.) при переходе от стандартного состояния (идеального газа) к реальному (при повышенном давлении газа) при постоянной температуре называются *функциями отклонения от идеального состояния*, расчет которых осуществляется по специальным методикам.

Следует подчеркнуть, что в стандартных условиях проведения реакций, в которых принимают участие вещества в газообразном состоянии, не общее давление равно 0,1 МПа, а парциальные давления каждого из газообразных компонентов реакций.

## 8.2 Вычисление функций отклонения от идеального состояния

При проведении газофазных реакций при повышенном давлении реакционная смесь, как правило, заметно отличается от системы идеальных газов. Поэтому в научных исследованиях и инженерных расчетах при определении термодинамических функций при повышенных давлениях ( $H^P_T$ ,  $S^P_T$ ,  $G^P_T$  и др.) проводится вычисление функций отклонения ( $H^\circ - H^P$ )<sub>T</sub>, ( $S^\circ - S^P$ )<sub>T</sub>, ( $G^\circ - G^P$ )<sub>T</sub> и др. от стандартного состояния. Расчет сводится к решению системы двух уравнений:

- 1) уравнения состояния вещества или смеси веществ;
- 2) уравнения, описывающего зависимость термодинамической функции от давления в виде частной производной при постоянной температуре.

Напомним, что уравнение состояния – это функциональная зависимость  $f(P, V, T)$ , которая определяет индивидуальные свойства веществ в различных фазовых состояниях (газ, жидкость и твердое тело). Для газов исходным является уравнение состояния идеального газа.

При использовании уравнения состояния идеального газа ( $PV = RT$  для 1 моля газа) отклонение реальной системы от идеальной при давлении выше 10 МПа может составлять несколько десятков или сотен процентов. Даже при обычной температуре и атмосферном давлении для углеводородов, начиная с пропана, отклонение достигает 2–3 %.

К настоящему времени известно более 150 уравнений состояния реальных газов и их смесей, начиная с уравнения Ван дер Ваальса  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$ , содержащих различное число постоянных.

В инженерных расчетах химических реакций реальных газов широкое применение нашло полуэмпирическое уравнение состояния для моля индивидуального газа:

$$PV = zRT \tag{8.5}$$

или через приведенные параметры  $\pi$ ,  $\varphi$ ,  $\tau$ .

$$\pi\varphi = \frac{z}{z_{кр}} \tau \tag{8.6}$$

для смеси газов:

$$PV = z_{см} RT \sum_i n_i \tag{8.7}$$

или через приведенные параметры:

$$\pi_{см}\varphi_{см} = \frac{z_{см}}{z_{см.кр}} \tau_{см} \tag{8.8}$$

где  $\pi = P/P_{кр}$ ,  $\varphi = V/V_{кр}$ ,  $\tau = T/T_{кр}$  – приведенные давление, объем и температура соответственно;  $P$ ,  $V$ ,  $T$  – давление (МПа), объем ( $m^3$ ) и температура газа соответственно;  $z$  и  $z_{кр}$  – коэффициент сжимаемости и коэффициент сжимаемости в критической точке ( $\tau = 1$ ,  $\pi = 1$ ) соответственно;  $P_{кр}$ ,  $V_{кр}$ ,  $T_{кр}$  – критические давление (МПа), объем ( $m^3$ ) и температура газа соответственно.

Для водорода, гелия, неона и азота приведенные давление и температуру определяют по псевдокритическим параметрам:

$$\pi = \frac{P}{P_{кр} + 0,8} \quad \tau = \frac{T}{T_{кр} + 8} \tag{8.9}$$

Согласно принципу соответственных состояний газа (жидкости) при одинаковых приведенных давлениях и температурах другие приведенные свойства, например коэффициенты сжимаемости и летучести газов (жидкостей), примерно одинаковы.

Из понятия соответственного состояния вытекает, что коэффициент сжимаемости  $z$ , который учитывает степень отклонения реальной системы от идеальной, в критическом состоянии для всех веществ должен быть одинаков:

$$z_{кр} = \frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} \quad (8.10)$$

В действительности же его величина зависит и от природы вещества. По величине  $z_{кр}$  все вещества делятся на четыре группы:

Представительные вещества	$z_{кр}$
Вода	0,23
Ацетон, аммиак, эфиры, спирты	0,24 ÷ 0,26
Большая часть углеводородов, 60 % органических соединений	0,26 ÷ 0,28
Кислород, азот, сероводород, оксид углерода, метан, этан, благородные газы	0,28 ÷ 0,30

Эта классификация позволяет иметь четыре модификации зависимостей  $z = z(\pi, \tau)$ .

В справочниках по термодинамике для ряда смесей можно найти  $z_{см} = z(P, V, T, \text{состав смеси})$ . В случае отсутствия этих данных коэффициент сжимаемости  $z_{см}$  может быть рассчитан по правилу смешения или в отдельных случаях для простейших газов по правилу аддитивности:

$$z_{см} = \sum_i z_i N_i \quad (8.11)$$

где  $z_i$  — коэффициенты сжимаемости для индивидуальных газов при общем давлении смеси;  $N_i$  — молярные доли отдельных компонентов газовой смеси.

Расчет коэффициента сжимаемости  $z_{см}$  можно провести по псевдоприведенным параметрам Кэя, определенным по правилу смешения:

$$\begin{aligned} T'_{кр} &= \sum_i T_{кр,i} N_i \\ P'_{кр} &= \sum_i P_{кр,i} N_i \end{aligned} \quad (8.12)$$

где  $T'_{кр}$ ,  $P'_{кр}$  — псевдокритические температура и давление смеси;  $T_{кр,i}$ ,  $P_{кр,i}$  — критические температуры и давления индивидуальных газов.

Тогда псевдоприведенные параметры будут равны:

$$\pi' = \frac{P}{P'_{кр}} \quad \tau' = \frac{T}{T'_{кр}} \quad (8.13)$$

Определение псевдокритического давления как суммы молярных составляющих критических давлений компонентов дает удовлетворительные результаты, если компоненты имеют близкие критические давления или критические объемы. Надежные результаты дает модифицированное уравнение Праусница и Ганна:

$$P'_{кр} = \frac{RT'_{кр} \sum_i N_i z_{кр,i}}{\sum_i N_i V_{кр,i}} \quad (8.14)$$

Значения коэффициента сжимаемости как функции от приведенных параметров можно найти по справочным таблицам или при помощи эмпирического уравнения:

$$z = 1 + \frac{\pi}{\tau} \left[ 0,144 + 0,073\omega - \frac{0,33 - 0,46\omega}{\tau} - \frac{0,138 + 0,5\omega}{\tau^2} - \frac{0,012 + 0,097\omega}{\tau^3} - \frac{0,0073\omega}{\tau^6} \right] \quad (8.15)$$

где  $\omega$  – ацентрический коэффициент, который описывает отклонение значения данного давления пара для данного вещества от приведенного давления для вещества сравнения.

Величину ацентрического коэффициента можно найти по справочникам или, если известны нормальная температура кипения, давление и температура – рассчитать по уравнению Эдмистера:

$$\omega = \frac{3}{7} \left[ \frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{кр}} - T_{\text{кип}}} \cdot \lg P_{\text{кр}} \right] - 1 \quad (8.16)$$

где  $P_{\text{кр}}$ ,  $T_{\text{кр}}$  – критические давление (атм) и температура (К) соответственно;  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения (К).

Приблизительное значение критического коэффициента сжимаемости, выраженное через ацентрический коэффициент по формуле  $z_{\text{кр}} = 0,291 - 0,08\omega$ , часто подставляют в уравнения, так как величина  $\omega$  определяется более точно.

Из химической термодинамики известно, что частные производные термодинамических функций (энтальпии  $H$ , энтропии  $S$ , теплоемкости  $c_p$  и энергии Гиббса  $G$ ) по давлению при постоянной температуре имеют следующий вид:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \quad (8.17)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (8.18)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (8.19)$$

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (8.20)$$

В качестве примера приведем расчет энтальпии реального газа, используя функцию отклонения по энтальпии.

Из уравнения (8.17) следует, что в состоянии идеального газа (для 1 моля газа  $V = RT/P$ )

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{R}{P} \cdot \frac{\partial T}{\partial T} \right)_P + \frac{RT}{P} = - \frac{RT}{P} + \frac{RT}{P} \quad (8.21)$$

т. е. энтальпия не зависит от давления.

Для реального газа:

$$V = zRT/P \text{ и } \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = - \frac{RT^2}{P} \cdot \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \quad (8.22)$$

Интегрируя данное уравнение в интервале давлений от  $P_1$  до  $P_2$ , получим:

$$\Delta H_T^P = RT^2 \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P d \ln P \quad (8.23)$$

или, переходя к приведенным параметрам:

$$\frac{\Delta H_T^P}{T_{\text{сб}}} = R\tau^2 \int_{\pi_1}^{\pi_2} \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_\pi d \ln \pi \quad (8.24)$$

Величину интеграла в последнем выражении можно вычислить, если получена зависимость  $z = z(\tau, \pi, z_{кр})$  либо  $z = z(\tau, \pi, \omega)$  (например, по уравнению (2.13)). В этом случае интегрирование удобно выполнить, выбрав  $\pi_1 \rightarrow 0$ , когда реальный газ ведет себя как идеальный. Разность энтальпий реального  $H_T^P$  и идеального  $H_T^\circ$  газа находится из уравнения:

$$\frac{H_T^\circ - H_T^P}{T_{\text{сд}}} = R\tau^2 \int_0^\pi \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_\pi d \ln \pi \quad (8.25)$$

Анализ выражения (8.25) показывает, что если коэффициент сжимаемости  $z = z(\tau, \pi, z_{кр})$ , то и величина левой части уравнения (8.25) зависит от приведенных параметров и критического коэффициента сжимаемости:  $(H_T^\circ - H_T^P)T_{кр} = f(\tau, \pi, z_{кр})$ . Эта зависимость приведена на рис. 2.1 для  $z_{кр} = 0,27$ .

При проведении расчетов на ЭВМ следует численно взять интеграл выражения (8.25), предварительно подставив в него уравнение (8.15).

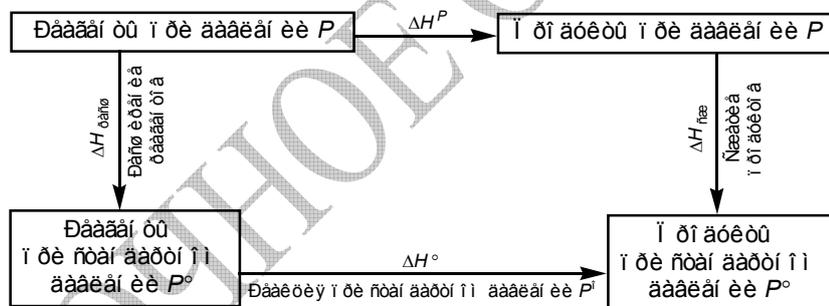
При расчете энтальпии реальных газов можно также воспользоваться уравнением Ли – Кеслера:

$$\frac{H^\circ - H}{RT_{кр}} = \left( \frac{H^\circ - H}{RT_{кр}} \right)^0 + \omega \left( \frac{H^\circ - H}{RT_{кр}} \right)^1 \quad (8.26)$$

где  $\omega$  – ацентрический коэффициент.

Таким образом, на основании стандартных термодинамических таблиц и зависимости  $(H_T^\circ - H_T^P)T_{кр} = f(\tau, \pi, z_{кр})$  можно рассчитать энтальпии образования (сгорания) веществ при повышенном давлении.

Для вещества или химической реакции, описываемой стехиометрическим уравнением (7.1), энтальпию образования вещества или реакции при повышенном давлении определяют по энтальпии образования вещества или реакции при стандартном давлении, например для реакции в соответствии со схемой:



$$\Delta H^P = \Delta H_{\text{расш}} + \Delta H^0 + \Delta H_{\text{сж}} \quad (8.27)$$

Аналогичным образом можно провести расчеты энтропии и теплоемкости газов в зависимости от давления, принимая во внимание, что:

$$\Delta S_T^P = S_T^P - S_T^\circ = -R \int_0^\pi \left[ \frac{z}{\pi} + \frac{\tau}{\pi} \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_\pi \right] d\pi \quad (8.28)$$

$$\Delta c_T^P = c_T^P - c_T^\circ = \int_0^\pi \frac{R\tau}{\pi} \left[ 2 \left( \frac{\partial z}{\partial \pi} \right)_\tau + \tau \left( \frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_\tau \right] d\pi \quad (8.29)$$

### 8.3 Термодинамическая вероятность протекания химического процесса. Температура инверсии

Многие процессы химической технологии протекают при постоянных давлении и температуре, если они проводятся в непрерывных (открытых) аппаратах, или при постоянных объеме и температуре – в периодических (закрытых) реакторах. О направлении химической реакции и ее равновесии при постоянных давлении и температуре судят по изменению энергии Гиббса реакции ( $\Delta G$ ), а при постоянных объеме и температуре – по изменению энергии Гельмгольца реакции ( $\Delta A$ ). Промышленные процессы органической технологии, как правило, проводятся при постоянных давлении и температуре. В этом случае, если в реагирующей системе исходные вещества (реагенты) имеют значение  $\Delta G_{\text{исх}}$  больше значения  $\Delta G_{\text{кон}}$  конечных продуктов, то в реакционной системе будет происходить самопроизвольное превращение реагентов в продукты до тех пор, пока не установится равновесие ( $\Delta G = 0$ ). Таким образом, изменение энергии Гиббса реакции ( $\Delta G = \Delta G_{\text{кон}} - \Delta G_{\text{исх}}$ ) является важнейшим критерием, характеризующим вероятность протекания реакции и ее термодинамическое равновесие: при  $\Delta G < 0$  реакция протекает самопроизвольно, при  $\Delta G = 0$  в реакционной системе устанавливается термодинамическое равновесие.

Для приближенной оценки направления протекания реакции и для предсказания термодинамической возможности ее протекания в данном направлении можно воспользоваться значениями стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ_T$ ), для большинства веществ приводимыми в справочниках. Для органических реакций и нефтехимических процессов можно считать, что при  $\Delta G^\circ_T < -40$  кДж/моль реакция термодинамически возможна, а если  $\Delta G^\circ_T > 40$  кДж/моль – реакция термодинамически запрещена. Если  $\Delta G^\circ_T$  находится в промежутке между указанными значениями, необходимо сделать точный расчет по уравнению изотермы химической реакции.

Согласно химической термодинамике изменение энергии Гиббса реакции связано с изменением энтальпии ( $\Delta H_T$ ) и изменением энтропии ( $\Delta S_T$ ) уравнением:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (8.30)$$

Изменение энтальпии химической реакции является, по существу, разностью энергий связей реагентов и продуктов, включая энергию сопряжения (резонанса), напряжения, например в цикле, сольватации.

Изменение энтропии характеризует разупорядоченность системы. Чем менее упорядочена система, тем больше ее энтропия. Как правило, жидкость имеет более низкую энтропию, чем газ, так как молекулы в газовой фазе менее упорядочены и имеют больше степеней свободы. Молекулы с открытой цепью обладают большей энтропией, чем соответствующие циклические молекулы, например гексан и циклогексан. Для молекулы гексана число возможных конформаций больше, чем для циклогексана. Поэтому раскрытие цикла всегда приводит к выигрышу в энтропии, а замыкание цикла – к ее потере. В реакциях, протекающих с увеличением числа молекул продуктов, наблюдается большой выигрыш в энтропии, так как чем больше молекул, тем больше вариантов различного их расположения в пространстве.

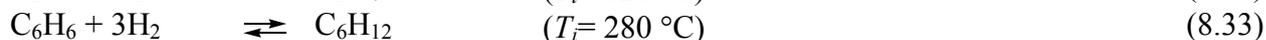
Влияние энтропии на большинство реакций, как правило, незначительно. Возможность самопроизвольного протекания реакции определяется главным образом изменением энтальпии, хотя в некоторых типах реакций доминирующим оказывается влияние энтропии, а не энтальпии.

Парафиновые углеводороды с числом углеродных атомов больше шести при 25 °С термодинамически неустойчивы. При низких температурах термодинамическая стабильность углеводородов разных классов при одинаковом числе атомов углерода в молекуле изменяется в ряду: парафины > циклопарафины > олефины > арены. При высоких температурах порядок в термодинамической устойчивости изменяется на обратный: аре-

ны > олефины > циклопарафины > парафины. Таким образом, в зависимости от температуры углеводороды способны вступать в различные химические превращения.

Температура, при которой стандартная энергия Гиббса реакции равна нулю, называется **температурой инверсии** ( $T_i$ ).

Так, например, в процессах гидрирования – дегидрирования различных углеводородов температура инверсии различна и зависит от природы углеводорода:



При высоких температурах парафиновые углеводороды с числом углеродных атомов выше пяти предпочтительно вступают в дегидроциклизацию с образованием ароматических углеводородов, а не в дегидрирование:



Парафиновые углеводороды при высоких температурах способны также подвергаться гидрокрекингу и крекингу (пиролизу).

Определим, например, температуру инверсии крекинга нормального гексана по реакции:



Принимая во внимание, что зависимость  $\Delta G^\circ_f = f(T)$  примерно до 1500 К имеет линейный характер, т. е.:

$$\Delta G^\circ_f = a + bT \quad (8.36)$$

можно по двум температурам определить коэффициенты  $a$  и  $b$  в уравнении (8.36). Дальнейшее исследование этого уравнения позволяет сделать выводы о влиянии температуры на термодинамическую вероятность реакции, определив температуру инверсии.

Пользуясь данными таблицы 10.1, находим энергию Гиббса крекинга  $n$ -гексана при 300 К и 1000 К:

$$\Delta G_{300}^\circ = \Delta G_{\text{C}_3\text{H}_6}^\circ + \Delta G_{\text{C}_3\text{H}_8}^\circ - \Delta G_{\text{C}_6\text{H}_{14}}^\circ = -23,01 + 62,97 - 0,75 = 39,21 \text{ кДж}$$

$$\text{аналогично } \Delta G_{1000}^\circ = 191,25 + 181,71 - 433,34 = -60,38 \text{ кДж.}$$

При температуре 300 К крекинг не протекает, а при 1000 К – возможен. Находим коэффициенты  $a$  и  $b$  из системы уравнений:

$$\begin{cases} a + 300b = 39,21 \\ a + 1000b = -60,38 \end{cases}$$

$$\text{откуда } a = 81,85; b = -0,142.$$

Принимая  $\Delta G^\circ_f = 0$ , находим температуру инверсии  $T_i = 575,6$  К или  $T_i = 303,6$  °С.

Таким образом, при  $T > 303,6$  °С крекинг термодинамически более вероятен, чем обратная реакция – алкилирование.

При низких температурах термодинамически возможно алкилирование парафиновых (особенно изопарафиновых), ароматических углеводородов олефинами, а также полимеризация, димеризация олефинов.

При высоких температурах предпочтительно протекает крекинг парафиновых, циклопарафиновых и олефиновых углеводородов, деалкилирование алкилароматических и алкилнафтеновых углеводородов. При температуре выше 1200 °С метан превращается в ацетилен:



При высоких температурах в заметной мере протекает реакция образования углерода (сажи) и водорода.

Необходимо отметить, что термические процессы в большинстве случаев характеризуются высокими энергиями активации (200–300 кДж/моль) и, следовательно, низкими скоростями реакций при пониженных температурах. Поэтому возможность проведения тех или иных процессов превращения углеводородов с приемлемыми для практики скоростями тесно связана с созданием высокоактивных и селективных катализаторов, избирательно благоприятствующих одной (или нескольким) из большого числа термодинамически возможных реакций.

## 8.4 Методы расчета стандартной энергии Гиббса реакции

Стандартная энергия Гиббса химической реакции может быть рассчитана одним из следующих методов.

### 1. Определение $\Delta G^\circ_T$ по третьему началу термодинамики

Сущность метода заключается в следующем:

а) определяют молярные теплоемкости и другие термодинамические величины реагирующих веществ в интервале от 298 К и по возможности вплоть до абсолютного нуля;

б) рассчитывают величины энтропий для реагирующих веществ;

в) рассчитывают тепловой эффект (энтальпию) реакции в стандартных условиях;

г) определяют изменение энергии Гиббса по уравнению (8.30) при стандартных условиях:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T + T\Delta S^\circ_T \quad (8.38)$$

Расчет изменения энтропии реакции (7.1) осуществляется по уравнению

$$\Delta S^\circ_T = \sum_P \nu_{Bi} S^\circ_{Bi,T} - \sum_R \nu_{Ai} S^\circ_{Ai,T} \quad (8.39)$$

Абсолютные значения энтропии при стандартных условиях для большинства органических и неорганических веществ приводятся в справочнике или могут быть рассчитаны по формуле:

$$S^\circ_T = \int_0^{T_{пл}} \frac{c^\circ_P(ТВ)}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{исп}} \frac{c^\circ_P(Ж)}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}}{T_{исп}} + \int_{T_{исп}}^T \frac{c^\circ_P(Г)}{T} dT \quad (8.40)$$

где  $c^\circ_P(ТВ)$ ,  $c^\circ_P(Ж)$  и  $c^\circ_P(Г)$  – молярные теплоемкости при  $P = 0,1013$  МПа для кристаллического, жидкого и газообразного состояний вещества.

Выражение изменения энтропии от температуры имеет вид:

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{c^\circ_P}{T} dT \quad (8.41)$$

При отсутствии справочных данных абсолютное значение энтропии при стандартных условиях может быть определено эмпирическими методами.

## 8.5 Методы расчета теплового эффекта (энтальпии) химической реакции

Тепловой эффект процесса представляет собой суммарное количество теплоты, которое поглощается или выделяется при протекании химических реакций и сопровождающих их физико-химических процессов (испарение, плавление, растворение и т. д.).

Тепловой эффект химической реакции – количество теплоты, поглощаемой или выделяемой при необратимой реакции, когда единственным видом работы является работа расширения при одинаковой температуре реагентов и продуктов.

В термодинамике в отличие от термохимии тепловой эффект эндотермических реакций – положительный, а экзотермических – отрицательный.

Тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме ( $Q_V$ ) равен приращению внутренней энергии ( $\Delta U$ ) системы во время реакции и равен теплоте ( $Q$ ):

$$Q_V = \Delta U = Q \quad (8.42)$$

Тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении ( $Q_P$ ) равен приращению энтальпии ( $\Delta H$ ) во время реакции:

$$Q_P = \Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (8.43)$$

где  $\Delta V$  – изменение реакционного объема во время реакции.

Для идеальных газов (уравнение состояния  $PV = \nu RT$ ) между тепловым эффектом реакции, протекающей при постоянном объеме ( $Q_V$ ) и постоянном давлении ( $Q_P$ ), существует связь:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad Q_P = Q_V + P\Delta V$$

или

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT \quad Q_P = Q_V + \Delta \nu RT \quad (8.44)$$

$$\Delta \nu = \sum_P \nu_{Bi} - \sum_R \nu_{Ai}$$

где

При протекании реакции в конденсированных фазах (твердая, жидкость) различиями между  $\Delta U$  и  $\Delta H$  можно пренебречь, так как объем, состоящий из жидкой или твердой фазы, в ходе химической реакции практически не изменяется.

Так как энтальпия ( $H$ ) является функцией состояния, то при написании термодинамического уравнения химической реакции следует указывать агрегатное состояние реагентов и продуктов.

В основе расчета теплоты (энтальпии) химической реакции лежит закон Гесса, а именно: теплота (энтальпия) реакции не зависит от ее химического пути (т. е. от промежуточных стадий), а определяется лишь начальными и конечными условиями.

На основании закона Гесса и его следствий можно использовать следующие методы расчета теплового эффекта (энтальпии) реакции.

### **Расчет энтальпии реакции по теплотам образования участвующих в реакции веществ**

Энтальпия реакции (7.1) равна сумме энтальпий образования продуктов реакции ( $\Delta H_{f,Bi}$ ) минус сумма энтальпий образования исходных реагентов ( $\Delta H_{f,Ai}$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_T = \sum_P \nu_{Bi} \Delta H_{f,Bi,T} - \sum_R \nu_{Ai} \Delta H_{f,Ai,T} \quad (8.45)$$

Энтальпия образования ( $\Delta H_f$ ) – есть тепловой эффект химической реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и др.) при постоянном давлении.

В монографиях и справочниках можно найти сведения по стандартным энтальпиям образования органических и неорганических веществ. Таким образом, на основании

данных по стандартным энтальпиям образования можно рассчитать энтальпию реакции при стандартных условиях.

**Расчет энтальпии реакции по теплотам сгорания участвующих в реакции веществ**

Энтальпия реакции (7.1) равна сумме теплот сгорания исходных веществ ( $\Delta H_{c,Ai}$ ) минус сумма теплот сгорания продуктов реакции ( $\Delta H_{c,Bi}$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_T = \sum_R \nu_{Ai} \Delta H_{c,Ai,T} - \sum_P \nu_{Bi} \Delta H_{c,Bi,T} \quad (8.46)$$

Энтальпия сгорания ( $\Delta H_c$ ) есть тепловой эффект реакции при постоянном давлении окисления кислородом одного моля вещества с образованием продуктов сгорания ( $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{N}_2$  (г),  $\text{SO}_2$  (г),  $\text{HCl}$  (г) и др.).

Используя справочные данные по стандартным энтальпиям сгорания, можно рассчитать энтальпию реакции.

**Расчет энтальпии реакции комбинированием уравнений химических реакций**

Определение энтальпии посредством комбинирования уравнений химических реакций основано на том, что с уравнениями реакций, для которых известны энтальпии, можно производить такие же действия, как и с алгебраическими уравнениями.

**Расчет энтальпии реакции по константам равновесия химической реакции**

Энтальпию химической реакции можно рассчитать с помощью уравнения Вант Гоффа для идеально газовой реакции:

$$\ln K_D^\circ = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R} \quad (8.47)$$

где  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  — изменения стандартных энтальпии и энтропии реакции;  $K_D^\circ$  — стандартная константа равновесия.

Считается, что  $\Delta H_T^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$  являются постоянными величинами в исследуемом интервале температур. Константу равновесия можно определить, измерив равновесные парциальные давления (концентрации) реагентов и продуктов реакции. Построив график зависимости константы равновесия от температуры в координатах  $\ln K_D^\circ - 1/T$ , получим прямую линию, угол наклона которой равен  $-\Delta H_T^\circ/R$ .

Влияние температуры на энтальпию химической реакции при постоянном давлении описывается уравнением Кирхгоффа:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_i \nu_{Bi} c_{P,Bi} - \sum_i \nu_{Ai} c_{P,Ai} = \Delta c_D \quad (8.48)$$

где  $\Delta c_P$  — алгебраическая сумма молярных теплоемкостей продуктов и реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов.

После интегрирования дифференциального уравнения (8.48) получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \tilde{n}_D dT \quad (8.49)$$

При стандартных условиях, приняв  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 0,1013 \text{ МПа}$ , уравнение (8.49) примет вид

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta \tilde{n}_D^\circ dT \quad (8.50)$$

Для расчета энтальпии реакции при температуре  $T$  надо решить уравнение (8.50). Его решают или аналитическим, или графическим методом. Для этого необходимо знать функциональную зависимость молярной теплоемкости от температуры, т. е.  $c_P^\circ = f(T)$  или  $\Delta c_P^\circ = f(T)$ .

В настоящее время имеется большое число достаточно надежных экспериментальных данных о теплоемкости органических веществ. В отдельных случаях стандартная

молярная теплоемкость может быть рассчитана эмпирическими методами, часть из которых уже была рассмотрена ранее.

В справочной литературе зависимость стандартной молярной теплоемкости от температуры для ряда соединений приводится в виде уравнения:

$$c_p^\circ = a + bT + cT^2 \quad (8.51)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – некоторые постоянные, характеризующие данное вещество.

Таким уравнением можно пользоваться в интервале температур 298–1500 К (средняя ошибка 1–3 %) и умеренных давлениях (до 1 МПа).

В результате химической реакции (7.1) изменение стандартной теплоемкости участников реакции равно:

$$\Delta c_p^\circ = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (8.52)$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  – разность сумм соответствующих коэффициентов в зависимости  $c_p^\circ = f(T)$  продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

Подставив (8.52) в (8.50) получим:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - 298^3) \quad (8.53)$$

где  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta H_T^\circ$  – соответственно стандартные энтальпии реакции при 298 К и искомой температуре  $T$ .

При начальной температуре при абсолютном нуле энтальпия реакции равна  $\Delta H_0^\circ$ . Тогда выражение зависимости энтальпии реакции от температуры примет вид

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 \quad (8.54)$$

Для газов в сравнительно нешироком интервале температур, а для твердых и жидких веществ в достаточно широком интервале температур  $\Delta c_p^\circ \approx \text{const}$ .

В этом случае, воспользовавшись средним значением  $\Delta c_p^\circ, T_m$  в интервале  $T_1$ – $T_2$ , получим:

$$\Delta H_{T_2}^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta \tilde{n}_{p, T_m}^\circ (T_2 - T_1) \quad (8.55)$$

Для ряда органических и неорганических веществ составлены таблицы ( $\Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ$ ) в зависимости от температуры. При наличии таких величин для всех реагентов нужно найти их изменения ( $\Delta H_T^\circ - \Delta H_{298}^\circ$ ) и  $\Delta H_{298}^\circ$  с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции, а затем подставить в уравнение:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_{298}^\circ) \quad (8.56)$$

Если требуется рассчитать энтальпию реакции при высоком давлении, то необходимо вводить поправку на изменение энтальпии с давлением:

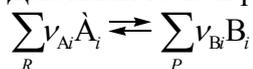
$$\left( \frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P + \Delta V \quad (8.57)$$

Для конденсированных систем (твердое вещество, жидкость) поправка на давление при расчете энтальпии будет незначительна и практически в инженерных расчетах ею можно пренебречь.

## 8.6. Вычисление констант равновесия и состава равновесной смеси органических веществ

### 8.6.1 Уравнение изотермы химической реакции. Константа равновесия

Для химической реакции, описываемой стехиометрическим уравнением:



и протекающей при постоянных давлении ( $P$ ) и температуре ( $T$ ), уравнение изотермы химической реакции может быть получено из дифференциального уравнения энергии Гиббса, полный дифференциал которой при химической реакции можно записать в следующем виде:

$$dG = -SdT + VdP + \sum G_i dn_i \quad (8.58)$$

или

$$dG = -SdT + VdP + \sum G_i \nu_i d\xi \quad (8.59)$$

где  $G_i$  – парциальная молярная энергия Гиббса, равная химическому потенциалу  $\mu_i$   $i$ -компонента;  $n_i$  – число молей  $i$ -компонента;  $\xi$  – глубина протекания химической реакции.

Парциальная молярная энергия Гиббса (химический потенциал)  $i$ -компонента зависит от энергии Гиббса этого компонента в чистом состоянии ( $G_i^\circ$ ) и его фугитивности (летучести):

$$G_i = G_i^\circ + RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^\circ} \right) = G_i^\circ + RT \ln a_i \quad (8.60)$$

где  $f_i$   $f_i^\circ$  – фугитивности  $i$ -компонента при заданных условиях и в стандартном состоянии соответственно;  $a_i$  – активность  $i$ -компонента.

Напомним, что **фугитивностью** называется величина, которую нужно подставить в выражение для химического потенциала (молярной энергии Гиббса) идеального газа, чтобы получить значение, равное химическому потенциалу (молярной энергии Гиббса) для реального газа. Отношение фугитивности к давлению реального газа называется коэффициентом фугитивности (летучести):

$$\gamma = \frac{f}{P} \quad \text{или} \quad f = \gamma P \quad (8.61)$$

Для газовой смеси при давлении ниже порядка 10 МПа в приближении Льюиса и Рендалла принимается, что фугитивность каждого газообразного компонента в смеси равна его фугитивности при общем давлении системы  $P$ , умноженной на его молярную долю, т. е. правило Льюиса – Рендалла имеет вид:

$$f_i = N_i f_{0i} \quad \text{или} \quad f_i = \gamma_{0i} N_i P \quad (8.62)$$

где  $\gamma_{0i}$  – коэффициент фугитивности чистого  $i$ -вещества;  $f_{0i}$  – фугитивность чистого  $i$ -вещества;  $N_i$  – молярная доля  $i$ -компонента.

**Активностью  $a_i$**  называется отношение фугитивности  $i$ -компонента в некотором состоянии (реальная жидкость, реальный газ) к его фугитивности в стандартном состоянии

$$(a_i)_\circ = \left( \frac{f_i}{f_i^\circ} \right)_\circ \quad (8.63)$$

Активность является безразмерной величиной и ее значение зависит от выбранного стандартного состояния.

Отношение активности компонента к его концентрации (в молярных долях, молях, моляльности) называется коэффициентом активности, например:

$$\gamma_i = \frac{\dot{a}_i}{N_i} \quad (8.64)$$

Понятие фугитивности и активности впервые было введено Г. Льюисом в 1901 г.

При постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермические условия) общее выражение изменения энергии Гиббса при химической реакции принимает вид:

$$\Delta G_{P,T} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i G_i \nu_i \quad (8.65)$$

или, опуская  $P$ ,

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{\prod_P \left( \frac{f_{Bi}}{f_{Bi}^\circ} \right)^{\nu_{Bi}}}{\prod_R \left( \frac{f_{Ai}}{f_{Ai}^\circ} \right)^{\nu_{Ai}}} \quad (8.66)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{\prod_P a_{Bi}^{\nu_{Bi}}}{\prod_R a_{Ai}^{\nu_{Ai}}} \quad (8.67)$$

$$\text{где } \Delta G_T^\circ = \sum_P \nu_{Bi} \Delta G_{f,Bi}^\circ - \sum_R \nu_{Ai} \Delta G_{f,Ai}^\circ.$$

При условии равновесия химической реакции ( $\Delta G_T = 0$ ) уравнения (2.69) и (2.70) соответственно имеют вид:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{\prod_P \left( \frac{\bar{f}_{Bi}}{f_{Bi}^\circ} \right)^{\nu_{Bi}}}{\prod_R \left( \frac{\bar{f}_{Ai}}{f_{Ai}^\circ} \right)^{\nu_{Ai}}} = -RT \ln K_f^\circ \quad (8.68)$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{\prod_P \bar{a}_{Bi}^{\nu_{Bi}}}{\prod_R \bar{a}_{Ai}^{\nu_{Ai}}} = -RT \ln K_a \quad (8.69)$$

где  $K_f^\circ$  и  $K_a$  – стандартные константы равновесия химической реакции, выраженные через фугитивность и активность соответственно;  $\bar{f}_{Ai}$  и  $\bar{f}_{Bi}$  – равновесные фугитивности продуктов реакции и реагентов соответственно;  $\bar{a}_{Ai}$  и  $\bar{a}_{Bi}$  – равновесные активности продуктов реакции и реагентов соответственно.

При этом реагенты и продукты находятся в состоянии идеального газа, т. е.  $f_i^\circ = P_i^\circ = 0,1013 \text{ МПа} = 1 \text{ атм}$ . Если  $\Delta G_T^\circ$  в выражении (8.68) или (8.69) заменить на  $-RT \ln K_f^\circ$  или  $-RT \ln K_a$ , то получатся соотношения:

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{\prod_P f_{Bi}^{\nu_{Bi}}}{\prod_R f_{Ai}^{\nu_{Ai}}} - RT \ln K_f^\circ \quad (8.70)$$

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{\prod_P a_{Bi}^{\nu_{Bi}}}{\prod_R a_{Ai}^{\nu_{Ai}}} - RT \ln K_a \quad (8.71)$$

Уравнения (8.70) и (8.71) называются термодинамическими уравнениями изотермы химической реакции.

Стандартная константа равновесия – безразмерная величина – не зависит от общего давления и не меняется при изменении концентраций компонентов реакционной смеси, но зависит от температуры, так как

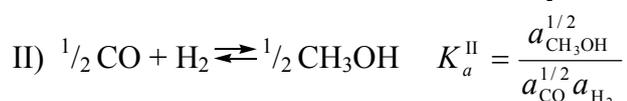
$$K_p^\circ = K_f^\circ = K_a^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}\right) \quad (8.72)$$

или в дифференциальном виде (изобара Вант Гоффа):

$$\left[\frac{\partial \ln K_p^\circ}{\partial T}\right]_P = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad (8.73)$$

По величине константы равновесия химической реакции можно судить о направлении и пределе возможного протекания реакции.

Численное значение константы равновесия зависит от того, как записывается стехиометрическое уравнение реакции. Например, для реакции синтеза метанола константу равновесия можно записать:



в этом случае:

$$K_a^{\text{I}} = (K_a^{\text{II}})^2$$

Для реакции в смеси идеальных газов ( $f_i = P_i$ ) константа равновесия может быть представлена:

1. Через парциальные давления продуктов реакции и реагентов ( $P_i$ ):

$$K_p^\circ = \frac{\prod_P \frac{\bar{P}_{Bi}^{v_{Bi}}}{(P_{Bi}^\circ)^{v_{Bi}}}}{\prod_R \frac{\bar{P}_{Ai}^{v_{Ai}}}{(P_{Ai}^\circ)^{v_{Ai}}}} = K_p (P_i^\circ)^{-\Delta v} \quad (8.74)$$

где  $K_p$  – константа равновесия химической реакции (7.1), равная

$$K_p = \frac{\prod_P \bar{P}_{Bi}^{v_{Bi}}}{\prod_R \bar{P}_{Ai}^{v_{Ai}}} \quad (8.75)$$

Если  $P_i^\circ$  – стандартное парциальное давление  $i$ -компонента – равно 1 атм, тогда  $K_p = K_p^\circ$ , размерность  $[K_p] = \text{атм}^{\Delta v}$ . В системе СИ  $P_i^\circ = 0,1013 \text{ МПа}$ , тогда  $K_p = K_p^\circ \cdot 0,1013^{\Delta v}$ , размерность  $[K_p] = \text{МПа}^{\Delta v}$ ;  $\Delta v$  – изменение числа молей реагирующих газов в реакции, равное:  $\Delta v = \sum_P v_{Bi} - \sum_R v_{Ai}$ .

2. Через молярные концентрации продуктов реакции и реагентов

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v} \quad (8.76)$$

так как  $P_i = C_i RT$

3. Через молярные доли продуктов реакции и реагентов

$$K_N = K_p P^{-\Delta v} \quad (8.77)$$

так как  $N_i$  – молярная доля  $i$ -компонента, равная  $N_i = n_i / \sum_i n_i$ , а  $P_i = N_i P$  (где  $P$  – общее давление в системе).

Для реакции, протекающей в смеси реальных газов, в стандартном состоянии все парциальные fugitivности (летучести) принимаются равными их парциальным давлени-

ям, т. е.  $f_i^\circ = P_i^\circ = 1 \text{ атм} = 0,1013 \text{ МПа}$ , а летучесть  $i$ -компонента равна  $f_i = \gamma_i^\circ N_i P$  при условии выполнения правила Льюиса – Рендалла.

Тогда выражение константы равновесия для реального газа можно записать:

$$K_f = K_{\gamma^\circ} K_N P^{\Delta\nu} \quad (8.78)$$

Для реакций, протекающих в жидкой фазе, фугитивность (летучесть) конденсированных фаз можно выразить через активности и молярные доли, принимая, например, за стандартное состояние состояние чистых конденсированных фаз при  $1 \text{ атм} \approx 0,1 \text{ МПа}$ . Таким образом:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \approx \frac{N_i f_{0i}}{f_i^\circ} \approx \gamma_i N_i \exp\left[\frac{V_{i\text{ж}}(P-1)}{RT}\right] \quad (8.79)$$

где  $f_i$  – летучесть  $i$ -компонента;  $N_i$  – молярная доля  $i$ -компонента в жидкости;  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -компонента;  $V_{i\text{ж}}$  – объем  $i$ -компонента в жидкой фазе.

При небольших давлениях коэффициентом Пойнтинга  $\exp[V_{i\text{ж}}(P-1)/RT]$  можно пренебречь и константа равновесия определяется как

$$K_a = K_\gamma K_N \quad (8.80)$$

Для идеальных растворов  $K_\gamma = 1$  и  $K_a = K_N$ .

Для смеси веществ, находящихся в конденсированной фазе, определение коэффициента активности индивидуального  $i$ -компонента представляется достаточно сложным и трудоемким.

### 8.6.2. Методы расчета констант равновесия химических реакций

Численные значения констант равновесия химических реакций определяют в основном на основе эксперимента, полученного статическим или динамическим методами, измеряя равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов и продуктов реакции.

Константы равновесия можно также определить расчетным путем:

1. По константам равновесия образования индивидуальных соединений из простых веществ.

Константы равновесия образования многих органических веществ из простых веществ для широкого диапазона температур, применительно к состоянию идеального газа, опубликованы в виде таблиц Сталлом, Уэйлесом и др. Константу равновесия реакции получают, объединяя константы равновесия образования отдельных соединений, входящих в стехиометрическое уравнение. В соответствии со стехиометрическим уравнением (1.1) имеем:

$$\lg K_D^\circ = \sum_P (\nu_{Bi} \lg K_{P,Bi}^\circ) - \sum (\nu_{Ai} \lg K_{P,Ai}^\circ) \quad (8.81)$$

где  $K_{P,Bi}^\circ$  и  $K_{P,Ai}^\circ$  – константы равновесия образования продуктов реакции и реагентов из простых веществ.

2. По данным значений стандартной энергии Гиббса химической реакции.

Методы расчета стандартной энергии Гиббса реакции рассмотрены ранее. По определению  $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_P^\circ$ .

Стандартные значения энергии Гиббса образования веществ чаще всего даются в таблицах для газового состояния. Связь между этими значениями и значениями, полученными для жидкого состояния вещества, можно найти суммированием изменений, соответствующих последовательным этапам, начиная с образования газа из элементов и кончая образованием жидкости при той же температуре. В расчетах можно воспользоваться уравнением:

$$\Delta G_{f,ж}^{\circ} \approx \Delta G_{f,г}^{\circ} + RT \ln \frac{P_{\text{нас}}}{P^{\circ}} \quad (8.82)$$

где  $P_{\text{нас}}$  – давление насыщенного пара.

Таким образом, на основании уравнения (2.85) между константами равновесия  $K_{P,г}^{\circ}$ , полученными исходя из предположения, что стандартное состояние каждого компонента – это состояние, соответствующее летучести, равной 1 атм, и  $K_{a,ж}$ , полученными исходя из предположения, что стандартное состояние – это состояние конденсированных фаз чистых компонентов при давлении в 1 атм, выполняется соотношение

$$K_{P,г}^{\circ} = K_{a,ж} K_{P,г}^{\text{нас}} = K_N K_{P,г}^{\text{нас}} \quad (8.83)$$

где

$$K_{P,г}^{\text{нас}} = \frac{\prod (P_{Bi}^{\text{нас}})^{\nu_{Bi}}}{\prod (P_{Ai}^{\text{нас}})^{\nu_{Ai}}} \quad (8.84)$$

При выводе уравнения (8.82) принято, что величина давления паров вещества меньше 0,2–0,3 МПа, а рассматриваемое соединение находится в газовой фазе в неассоциированной форме. При более высоких давлениях или в случае ассоциирующих веществ необходимо вводить соответствующий коэффициент летучести (активности).

3. По значениям приведенной энергии Гиббса и энтальпии веществ.

Константа равновесия реакции может быть рассчитана по уравнению:

$$R \ln K_P^{\circ} = -\Delta \left( \frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} + \frac{\Delta H_0^{\circ}}{T} \right) \quad (8.85)$$

где

$$\Delta \left( \frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right) = \sum_P \nu_{Bi} \left( \frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{Bi} - \sum_R \nu_{Ai} \left( \frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{Ai}$$

$$\Delta H_0^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - \Delta \left( \frac{H_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right) T$$

$$\Delta \left( \frac{H_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right) = \sum_P \nu_{Bi} \left( \frac{H_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{Bi} - \sum_R \nu_{Ai} \left( \frac{H_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{Ai}$$

Значения стандартной приведенной энергии Гиббса  $(G_T - H_0)/T$  и энтальпии  $(H_T - H_0)/T$  органических соединений можно найти в справочниках.

4. По константам равновесия однотипных реакций.

Для ряда органических соединений термодинамические свойства изучены не полностью. В этом случае для определения констант равновесия реакций можно воспользоваться приближенными методами, например методом однотипных реакций – методом Киреева.

Однотипными реакциями Киреев называет такие химические реакции, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует однотипный с ним по структуре компонент другой реакции, находящийся к тому же в одинаковом с ним агрегатном состоянии.

Отмечая индексами  $X$  и  $Y$  величины, относящиеся к двум однотипным реакциям, и принимая, что  $\Delta S^{\circ}_X = \Delta S^{\circ}_Y$ , для двух реакций можно написать:

$$\Delta G^{\circ}_X = \Delta H^{\circ}_X - T \Delta S^{\circ}_X \quad \Delta G^{\circ}_Y = \Delta H^{\circ}_Y - T \Delta S^{\circ}_Y$$

$$\text{Тогда } \Delta G^{\circ}_X - \Delta G^{\circ}_Y = \Delta H^{\circ}_X - \Delta H^{\circ}_Y.$$

Если известна константа равновесия одной реакции и энтальпии реакций, то для другой реакции ее можно вычислить по уравнению:

$$\lg K_Y = \lg K_X + \frac{\Delta H_X^\circ - \Delta H_Y^\circ}{2,303RT} \quad (8.86)$$

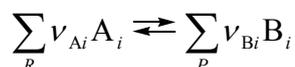
Лучшие результаты применительно к органическим соединениям метод однотипных реакций дает для расчета констант равновесия аналогичных реакций гомологов, если в результате реакции наблюдается одинаковое изменение числа молей реагентов.

### 8.6.3. Расчет состава равновесной смеси при химических реакциях

Состав равновесной смеси, образующейся при протекании одной или нескольких химических реакций, рассчитывается при условии, если известны исходный (начальный) состав реакционной смеси ( $\sum n_{i0}$ ), температура, давление и фазовое состояние системы. При этом также могут быть определены равновесная степень превращения реагентов ( $\bar{X}$ ), выходы  $-(\delta_{Bi}^{Ai})$ , интегральная селективность реакции  $-(\hat{O}_{Bi}^{Ai})$  при достижении равновесия.

*1. Расчет состава равновесной смеси при реакции, описываемой одним стехиометрическим уравнением*

Для идеальных газовых систем, описываемых одним стехиометрическим уравнением



на основании закона действующих масс константа равновесия может быть выражена через парциальные давления соответствующих компонентов в равновесной смеси ( $P_i$ )

$$K_p = \frac{\prod_P \bar{P}_{Bi}^{\nu_{Bi}}}{\prod_R \bar{P}_{Ai}^{\nu_{Ai}}}$$

или через молярные доли соответствующих компонентов в равновесной смеси

$$K_N = \frac{\prod_P \bar{N}_{Bi}^{\nu_{Bi}}}{\prod_R \bar{N}_{Ai}^{\nu_{Ai}}}$$

$$\text{где } \bar{N}_i = \frac{\bar{n}_i}{\sum_i \bar{n}_i}$$

Как уже отмечалось ранее, парциальное давление  $i$ -компонента в идеальном газе связано с его молярной долей по закону Дальтона соотношением  $P_i = N_i P$  (где  $P$  – общее давление в системе) и:

$$K_p = K_N P^{\Delta \nu}$$

Таким образом, решение задачи по расчету состава равновесной смеси сводится к определению молярных долей компонентов смеси, так как общее давление в системе известно.

Общее число молей веществ при достижении равновесия определяется выражением:

$$\bar{n}_i = n_{i0} + \bar{\xi} \Delta \nu$$

где  $n_{i0} = \sum_i (n_{Ai0} + n_{Bi0})$  – число молей компонентов в исходной смеси;  $\bar{\xi}$  – глубина протекания реакции при достижении равновесия, равная:

$$\bar{\xi} = \frac{\bar{n}_{Ai} - n_{Ai0}}{\nu_{Ai}} = \frac{\bar{n}_{Bi} - n_{Bi0}}{\nu_{Bi}}$$

Число молярных долей  $i$ -компонентов при достижении равновесия равно:

$$\bar{N}_{Ai} = \frac{\bar{n}_{Ai_0} + \nu_{Ai} \bar{\xi}}{\bar{n}_i} \quad \bar{N}_{\hat{A}i} = \frac{\bar{n}_{\hat{A}i_0} + \nu_{\hat{A}i} \bar{\xi}}{\bar{n}_i}$$

где  $\bar{n}_i = n_{i_0} + \bar{\xi} \Delta \nu$ .

Тогда константа равновесия реакции, выраженная через молярные доли, будет иметь следующий вид:

$$K_N = \frac{\prod_P (n_{i_0} + \nu_{Bi} \bar{\xi})^{\nu_{Bi}}}{\prod_R (n_{i_0} + \nu_{Ai} \bar{\xi})^{\nu_{Ai}}} \cdot (n_{i_0} + \bar{\xi} \Delta \nu)^{-\Delta \nu} \quad (8.75)$$

Далее уравнение (8.75) можно разрешить относительно  $\bar{\xi}$  и определить равновесный состав реакционной смеси и степень превращения исходного вещества.

В случае расчета состава равновесной смеси реальных газов (например, реакций, проводимых при высоких давлениях) в выражение константы равновесия следует вводить равновесные парциальные фугитивности (летучести)

$$K_f = \frac{\prod_P \bar{f}_{Bi}^{\nu_{Bi}}}{\prod_R \bar{f}_{Ai}^{\nu_{Ai}}} \quad (8.76)$$

Парциальная фугитивность пропорциональна фугитивности данного соединения:

$$f_i = N_i f_{0i} \quad (8.77)$$

где  $f_{0i}$  – фугитивность  $i$ -компонента в чистом виде.

Фугитивность чистого компонента связана с общим давлением соотношением:

$$f_{0i} = \gamma_{0i} P$$

Тогда:

$$f_i = \gamma_{0i} N_i P \quad (8.78)$$

Подставляя выражение (8.78) в уравнение (8.76), получим:

$$K_f = \frac{\prod_P (\gamma_{0,Bi} \bar{N}_{Bi} P)^{\nu_{Bi}}}{\prod_R (\gamma_{0,Ai} \bar{N}_{Ai} P)^{\nu_{Ai}}} = K_{\gamma_0} K_N P^{\Delta \nu} = K_{\gamma_0} K_P \quad (8.79)$$

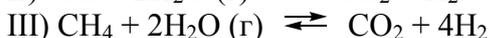
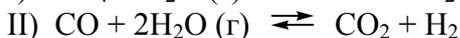
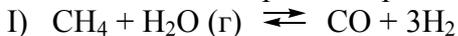
или

$$K_P = \frac{K_f}{K_{\gamma_0}} K_N = \frac{K_P^\circ}{K_{\gamma_0}} \cdot \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^{\Delta \nu}$$

Величину  $K_P^\circ$ , являющуюся функцией только температуры, определяют любым из методов, описанных ранее.  $K_{\gamma_0}$  рассчитывают через значения коэффициентов фугитивности чистых веществ, взятых из справочников, как функцию от приведенных параметров.

**Пример 1.** Рассчитать состав равновесной смеси при конверсии метана водяным паром на Ni-катализаторе при температуре 900 К и атмосферном давлении, если молярное отношение  $[\text{CH}_4]_0 : [\text{H}_2\text{O}]_0 = 1 : 5$ .

**Решение.** При конверсии метана водяным паром протекают следующие реакции:



Нетрудно убедиться, что из трех реакций две реакции являются стехиометрически независимыми. Возьмем в качестве независимых (I) и (II) и для них рассчитаем стандартные

константы равновесия, численно равные константам равновесия реакций  $K_P^I$  и  $K_P^{II}$ , если  $P_i^\circ = 1$  атм.

$$\lg K_P^I = \lg K_{P,CO}^\circ - \lg K_{P,H_2O}^\circ - \lg K_{P,CH_4}^\circ$$

$$\lg K_P^{II} = \lg K_{P,CO_2}^\circ - \lg K_{P,H_2O}^\circ - \lg K_{P,CO}^\circ$$

Значения логарифмов констант образования  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  найдем в справочнике:

$$\lg K_P^I = 11,126 - 11,499 + 0,484 = 0,45$$

$$K_P^I = 1,3$$

$$\lg K_P^{II} = 22,966 - 11,499 - 11,126 = 0,341$$

$$K_P^{II} = 2,2$$

Исходя из стехиометрических уравнений (I) и (II), составим уравнения материального баланса:

$$\bar{n}_{CH_4} = 1 - \bar{\varepsilon}_1; \quad \bar{n}_{H_2O} = 5 - (\bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2); \quad \bar{n}_{CO} = \bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2; \quad \bar{n}_{CO_2} = \bar{\varepsilon}_2;$$

$$\bar{n}_{H_2} = 3\bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2$$

$\sum \bar{n} = 6 + 2\bar{\varepsilon}_2$  - сумма молей смеси в момент равновесия

$$K_P^I = \frac{\bar{n}_{CO} \bar{n}_{H_2}^3}{\bar{n}_{CH_4} \bar{n}_{H_2O}} \left( \frac{P}{\sum \bar{n}} \right) = \frac{(\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2)(3\bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2)^3}{(1 - \bar{\varepsilon}_1)(5 - \bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2)(6 + 2\bar{\varepsilon}_2)^2} = 1,3$$

$$K_P^{II} = \frac{\bar{n}_{CO_2} \bar{n}_{H_2}}{\bar{n}_{CO} \bar{n}_{H_2O}} = \frac{\bar{\varepsilon}_2(3\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2)}{(\bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2)(5 - \bar{\varepsilon}_1 - \bar{\varepsilon}_2)} = 2,3$$

Для определения  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  используем метод решения нелинейных уравнений с помощью ЭВМ. В результате расчетов получим:

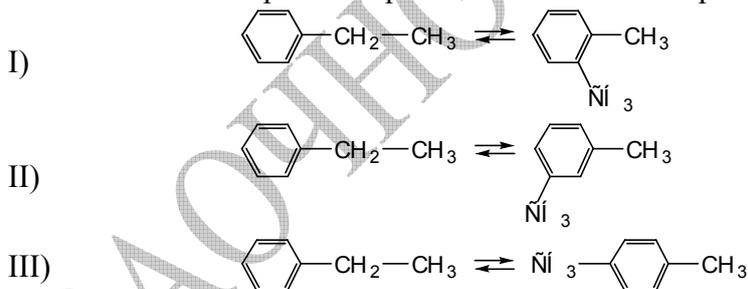
$$\bar{\varepsilon}_1 = 0,854; \quad \bar{\varepsilon}_2 = 0,691$$

Получаем равновесный состав (в молях):

$$CH_4: 0,146; \quad H_2O: 3,455; \quad CO: 0,164; \quad H_2: 3,253; \quad CO_2: 0,691$$

**Пример 2.** Рассчитать состав равновесной смеси, образующейся при изомеризации этилбензола при 600 К и атмосферном давлении на алюмосиликатном катализаторе.

**Решение.** При изомеризации этилбензола протекают реакции:



По справочнику (см. таблица 10.1) находим логарифмы констант образования этилбензола и изомеров ксилола при 600 К:

$$C_6H_5C_2H_5: \quad \lg K_{P,1}^\circ = -20,992$$

$$o-C_6H_4(CH_3)_2: \quad \lg K_{P,2}^\circ = -20,435$$

$$m-C_6H_4(CH_3)_2: \quad \lg K_{P,3}^\circ = -20,069$$

$$p-C_6H_4(CH_3)_2: \quad \lg K_{P,4}^\circ = -20,419$$

Вычисляем стандартные константы равновесия каждой реакции, численно равные константам равновесия, если  $P_i^\circ = 1$  атм.

Для реакции (I):

$$\lg K_P^I = -20,435 + 20,992 = 0,447$$

$$K_P^I = 3,66$$

Для реакции (II):

$$\begin{aligned} \lg K_p^{\text{II}} &= 20,069 + 20,992 = 0,923 \\ K_p^{\text{II}} &= 8,44 \end{aligned}$$

Для реакции (III):

$$\begin{aligned} \lg K_p^{\text{III}} &= -20,419 - 20,992 = 0,573 \\ K_p^{\text{III}} &= 3,78 \end{aligned}$$

Число молей в системе:

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$
Исходная $n_0$	1	0	0	0
Равновесная $n_i$	$1 - \sum \bar{\varepsilon}$	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_2$	$\bar{\varepsilon}_3$

где  $\sum \bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_1 + \bar{\varepsilon}_2 + \bar{\varepsilon}_3$ .

Суммарное число молей в равновесной смеси  $\sum_i n_i = 1$ .

Уравнения констант равновесия реакций (I–III):

$$K_D^{\text{I}} = \frac{\bar{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)}{\bar{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)} = \frac{\bar{\varepsilon}_1}{1 - \sum \bar{\varepsilon}}$$

$$K_D^{\text{II}} = \frac{\bar{P}(i\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)}{\bar{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)} = \frac{\bar{\varepsilon}_2}{1 - \sum \bar{\varepsilon}}$$

$$K_D^{\text{III}} = \frac{\bar{P}(n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)}{\bar{P}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)} = \frac{\bar{\varepsilon}_3}{1 - \sum \bar{\varepsilon}}$$

Просуммируем константы равновесия:

$$\sum \bar{\varepsilon} = \frac{\sum K_p}{\sum K_p + 1} = \frac{15,88}{16,88} = 0,941$$

Тогда

$$K_p^{\text{I}} + K_p^{\text{II}} + K_p^{\text{III}} = \sum K_p = \frac{\sum \bar{\varepsilon}}{1 - \sum \bar{\varepsilon}}$$

Откуда

$$\bar{\varepsilon}_1 = K_p^{\text{I}}(1 - \sum \bar{\varepsilon}) = 0,217$$

$$\bar{\varepsilon}_2 = K_p^{\text{II}}(1 - \sum \bar{\varepsilon}) = 0,500$$

$$\bar{\varepsilon}_3 = K_p^{\text{III}}(1 - \sum \bar{\varepsilon}) = 0,224$$

Следовательно, состав равновесной смеси следующий:

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 &\approx 5,9\%; & o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 &\approx 21,7\%; & m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 &\approx 50\%; \\ n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 &\approx 22,4\%. \end{aligned}$$

## 9 КИНЕТИКА И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химическая кинетика – учение о скоростях и механизмах химических реакций.

Проведение кинетического анализа химического процесса связано с исследованием его кинетики, установлением количественной связи между скоростью реакции и концентрациями (парциальными давлениями) реагирующих веществ в зависимости от внешних факторов (температуры, давления, фазового состояния реакционной системы, катализатора, среды и др.), механизма и кинетики элементарных реакций с участием лабильных промежуточных частиц (возбужденных молекул, радикалов, ионов и др.).

Конечной целью кинетического исследования является составление кинетической модели процесса, которая представляет собой систему кинетических уравнений, описывающих изменение состояния реакционной системы при определенных термодинамических и кинетических параметрах (например,  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $K$ ,  $k$ ,  $E$ , коэффициенты адсорбции,  $C_i$ ,  $P_i$  и др.). Полученные сведения о кинетической модели служат основой при разработке оптимального режима химико-технологического процесса.

Анализ кинетических закономерностей в совокупности с термодинамическим анализом, детальным изучением структуры различными физико-химическими методами (например, ЯМР-, ЭПР-спектроскопия и др.) и химических свойств промежуточных лабильных частиц (ионов, радикалов, ион-радикалов, карбенов и т. д.) позволяет глубже понять механизм химического процесса.

Кинетическое исследование может включать следующие основные этапы:

1. Критический анализ литературных источников по изучаемому или аналогичному химическому процессу с целью получения обоснованных сведений о продуктах реакций, включая лабильные частицы (возбужденные молекулы, радикалы, атомы, ионы и др.), возможных элементарных реакциях и их термодинамических и кинетических характеристиках, поведении катализаторов, влиянии продуктов и среды на отдельные реакции и химический процесс в целом и т. д.

2. Обоснование экспериментального исследования, включая такие аспекты, как выбор реакционного устройства, методики проведения опытов и анализа лабильных и стабильных продуктов.

3. Проведение эксперимента.

4. Формулировка кинетической схемы механизма химического процесса и составление на ее основе кинетических уравнений – кинетической модели.

5. Обработка экспериментальных данных по полученным кинетическим уравнениям. Необходимо заметить, что в ходе кинетического исследования могут появиться дополнительные, возможно, важные этапы, связанные с уточнением или дополнением, например, отдельных стадий реакций, природы промежуточных активных частиц и их реакционной способности и т. д.

Полученные сведения о кинетической модели химического процесса служат основой при разработке оптимального режима химико-технологического процесса, а в научном плане – в установлении механизма реакций.

При кинетическом исследовании химического процесса экспериментатор постоянно сталкивается с такими понятиями, как скорость и константа скорости реакции, энергия активации, порядок и молекулярность реакции, механизм и маршрут реакции и т. д.

## 9.1 Скорость химической реакции

Скорость химической реакции является важнейшей количественной характеристикой динамики химического процесса. Под скоростью гомогенной гомофазной реакции по  $i$ -веществу понимают изменение количества  $i$ -вещества (в молях, кмольях) в результате химической реакции в единицу времени в единице реакционного объема:

$$r_i = \frac{dn_i}{V d\tau} \left[ \frac{\text{моль (кмоль)}}{\text{л (м}^3\text{)с (ммин)}} \right] \quad (9.1)$$

При изменении реакционного объема в ходе химической реакции выражение скорости образования  $i$ -вещества принимает вид:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{dC_i}{d\tau} - \frac{n_i}{V^2} \frac{dV}{d\tau} \quad (9.2)$$

В гетерофазных и гетерогенно-каталитических процессах химическая реакция может протекать на границе раздела фаз. В этом случае выражение скорости реакции по  $i$ -веществу следует записать в виде

$$r_i = \frac{dn_i}{S d\tau} \left[ \frac{\text{моль (кмоль)}}{\text{м}^2 \cdot \text{с (ммин)}} \right] \quad (9.3)$$

где  $S$  – поверхность раздела фаз, на которой протекает реакция.

В гетерогенно-каталитических реакциях активную поверхность, на которой протекает реакция, определить, как правило, чрезвычайно трудно. Поэтому скорость гетерогенно-каталитического превращения (образования)  $i$ -вещества обычно относят к массе катализатора  $m_k$ :

$$r_i = \frac{dn_i}{\delta_\varepsilon d\tau} \left[ \frac{\text{моль (кмоль)}}{\text{г (кг) \cdot с (ммич)}} \right] \quad (9.4)$$

При проведении химической реакции в потоке (реактор идеального смешения или идеального вытеснения) при стационарных условиях скорость реакции по  $i$ -веществу определяется как производная молярного потока  $i$ -вещества ( $F_i$ ) по реакционному объему (для гомофазных реакций) или по массе катализатора (для гетерогенно-каталитических реакций) при химическом превращении:

$$r_i = \frac{dF_i}{dV} \quad \text{или} \quad r_i = \frac{dF_i}{dm_\varepsilon} \quad (9.5)$$

Если принять во внимание, что в реактор идеального вытеснения в единицу времени поступает  $n_{Ai0}$  молей ( $F_{Ai0}$ ) и на расстоянии  $l$  от начала реактора степень его превращения (конверсия) составляет  $X_{Ai}$ , то при условии стационарности процесса уравнение скорости по  $i$ -веществу имеет вид:

$$r_{Ai} = -F_{Ai0} \frac{dX_{Ai}}{Sdl} = -F_{Ai0} \frac{dX_{Ai}}{dV} \quad (9.6)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения реактора;  $V$  – реакционный объем.

В реакторе идеального смешения при стационарных условиях скорость гомофазной реакции по  $i$ -веществу равна:

$$-r_{Ai} = \frac{F_{Ai0} - F_{Ai}}{V} = \frac{u(\tilde{N}_{Ai0} - C_{Ai})}{V} = \frac{F_{Ai0} X_A}{V} \quad (9.7)$$

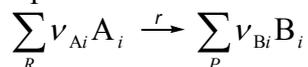
где  $F_{Ai0}$  и  $F_{Ai}$  – молярный поток  $A_i$  на входе и выходе из реактора соответственно;  $u$  – объемный поток в единицу времени;  $X_{Ai}$  – степень превращения (конверсия)  $A_i$ .

Важно отметить, что при проведении реакции в реакторе идеального смешения при стационарных условиях скорость реакции находится из прямого эксперимента по зна-

чениям  $F_{Ai0}$ ,  $F_{Ai}$ ,  $V$  или  $C_{Ai0}$ ,  $C_{Ai}$ , объемной скорости, представляющей отношение объемного потока в единицу времени к реакционному объему, т. е.  $u/V$ .

При проведении реакции в периодическом реакторе или реакторе идеального вытеснения для вычисления скорости реакции необходимо определить производную  $dn_i/dt$  или  $dF_i/dV$ ,  $dX_i/dV$  соответственно, что может быть связано со значительными погрешностями.

При описании химического процесса одним стехиометрическим уравнением (7.1)



выражение скорости гомофазной реакции ( $r$ ) можно получить из дифференциальных соотношений материального баланса:

$$\frac{dn_{Ai}}{\nu_{Ai}} = \frac{dn_{Bi}}{\nu_{Bi}} = d\xi$$

путем деления на  $Vd\tau$  или  $m_K d\tau$ :

$$\frac{dn_{Ai}}{\nu_{Ai} V d\tau} = \frac{dn_{Bi}}{\nu_{Bi} V d\tau} = \frac{d\xi}{V d\tau}$$

$$\frac{dn_{Ai}}{\nu_{Ai} m_{\hat{E}} d\tau} = \frac{dn_{Bi}}{\nu_{Bi} m_{\hat{E}} d\tau} = \frac{d\xi}{m_{\hat{E}} d\tau}$$

В результате проведенных преобразований получается соотношение скорости реакции по  $i$ -веществу и стехиометрическому уравнению:

$$\frac{r_{Ai}}{\nu_{Ai}} = \frac{r_{Bi}}{\nu_{Bi}} = r \quad (9.8)$$

или

$$r_i = \nu_i r \quad (9.9)$$

Величина скорости реакции по стехиометрическому уравнению всегда положительна.

Выражение (9.9) применимо к элементарным реакциям и сложным по механизму реакциям, описываемым одним стехиометрическим уравнением и не содержащим промежуточных активных частиц (концентрации лабильных частиц пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями стабильных продуктов).

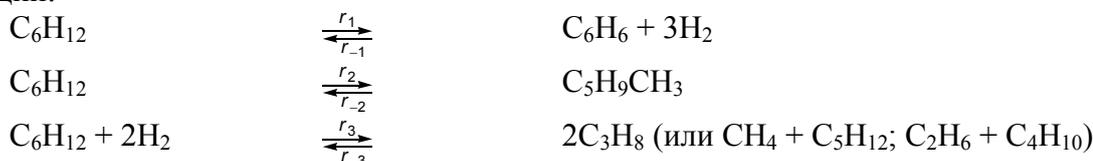
При стехиометрически сложных реакциях  $i$ -вещество может образовываться и расходоваться по нескольким стехиометрически простым реакциям. В этом случае скорость по  $i$ -веществу связана со скоростями по стехиометрически простым реакциям, в которых участвует  $i$ -вещество, соотношением

$$r_i = \sum_S \nu_{i,S} r_S \quad (9.10)$$

где  $r_S$  – скорость реакции по  $S$ -стехиометрически простому уравнению с участием  $i$ -вещества;  $\nu_{i,S}$  – стехиометрический коэффициент при  $i$ -веществе в  $S$ -уравнении.

Для описания дифференциального баланса реакционной системы достаточно иметь уравнения скоростей реакций только для ключевых веществ, однако в правой части уравнения (9.10) необходимо учитывать все реакции химического процесса, а не только базисные.

**Пример.** При каталитическом риформинге циклогексан вступает в следующие реакции:



Выразить через набор  $r_i$  скорости превращения циклогексана, бензола и водорода.

**Р е ш е н и е.** Пользуясь уравнением (9.10) находим скорости реакций по компонентам:

$$\begin{aligned} r_{\text{C}_6\text{H}_{12}} &= -r_1 + r_{-1} - r_2 + r_{-2} - r_3 \\ r_{\text{C}_6\text{H}_6} &= r_1 - r_{-1} \\ r_{\text{H}_2} &= 3r_1 - 3r_{-1} - 2r_3 + 2r_{-3} \end{aligned}$$

## 9.2 Кинетическое уравнение химического процесса и элементарной реакции. Константа скорости и энергия активации

Уравнение, описывающее зависимость скорости химического процесса от концентраций реагирующих веществ, называется *кинетическим уравнением*. В ряде случаев кинетическое уравнение может быть записано как произведение концентраций реагирующих  $i$ -веществ в соответствующих степенях ( $n_i$ ):

$$r = k \prod_i C_i^{n_i} \quad (9.11)$$

Коэффициент пропорциональности в уравнении (9.11) называется константой скорости химической реакции ( $k$ ). Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагентов, равных единице, и поэтому ее иногда называют удельной константой скорости реакции. Для сложных по механизму реакций  $k$  называется эффективной (наблюдаемой) константой скорости реакции. ИЮПАК рекомендует называть  $k$  в этом случае коэффициентом скорости реакции.

Величину  $n_i$  принято называть порядком реакции по  $i$ -веществу. Сумма порядков по всем реагирующим веществам называется общим порядком реакции.

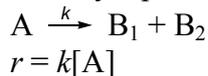
Для элементарных реакций выполняется *закон действующих масс: скорость простой по механизму химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ (действующих масс)*. При этом, с одной стороны, химическая реакция должна протекать только за счет теплового движения реагентов и без нарушения максвелл – больцмановского распределения энергии по степеням свободы реагирующих частиц и, с другой стороны, должен соблюдаться принцип независимости протекания элементарных реакций. Изменение концентраций реагентов не должно заметно менять свойства среды (полярность, вязкость и т. д.).

Действующую концентрацию вещества (частицы) изображают с помощью квадратных скобок, например  $[A_i]$ ,  $[B_i]$  и т. д.

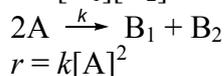
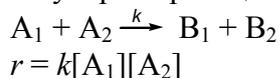
В элементарных реакциях порядок по  $i$ -веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом ( $n_i = \nu_i$ ), а общий порядок реакции, равный сумме стехиометрических коэффициентов реагирующих частиц, называется молекулярностью, которая не может быть больше трех.

Кинетические уравнения элементарных реакций имеют следующий вид:

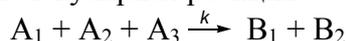
– Мономолекулярная реакция



Бимолекулярная реакция



Тримолекулярная реакция



$$r = k[A_1][A_2][A_3]$$

$$2A_1 + A_2 \xrightarrow{k} B_1 + B_2$$

$$r = k[A_1]^2[A_2]$$

В зависимости от порядка или молекулярности реакции размерность константы скорости различна. Константы скорости реакций различных размерностей нельзя сравнивать.

Для гомогенных жидкофазных реакций размерность константы скорости следующая:

нулевой порядок	$\left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \tau} \right]$
первый порядок	$\left[ \tau^{-1} \right]$
второй порядок	$\left[ \frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \tau} \right]$
любой порядок	$\left[ \frac{\text{Л}^{n-1} \cdot \text{МОЛЬ}^{1-n}}{\tau} \right]$

Для жидкофазной гетерогенно-каталитической реакции общее выражение размерности константы скорости следующее:

$$k \left[ \text{МОЛЬ}^{1-n} \cdot \text{Л}^n \cdot (\text{МАССА КАТ.})^{-1} \cdot \tau^{-1} \right]$$

Для газофазных реакций вместо концентраций часто используют парциальные давления. Поэтому размерность константы скорости реакции будет следующей:

$$\text{для гомогенных реакций} \\ k \left[ \text{МОЛЬ} \cdot \text{Л}^{-1} \cdot (\text{МПА})^{-n} \cdot \tau^{-1} \right]$$

$$\text{для гетерогенно-каталитических реакций} \\ k \left[ \text{МОЛЬ} \cdot (\text{МАССА КАТ.})^{-1} \cdot (\text{МПА})^{-n} \cdot \tau^{-1} \right]$$

Константа скорости реакции, как правило, резко возрастает с ростом температуры.

Зависимость константы скорости реакции от температуры в большинстве случаев может быть описана полуэмпирическим уравнением С. Аррениуса:

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (9.12)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации реакции.

Энергия активации элементарной реакции – это энергия, которую необходимо сообщить сверх средней нулевой энергии при данной температуре реагирующим частицам для протекания химической реакции между этими частицами (молекулы, радикалы, ионы и т. п.).

Так как одно и то же активированное состояние относится к элементарной реакции как в прямом, так и в обратном направлениях, то оно характеризует также и энергию активации в обоих направлениях, различающихся лишь исходными уровнями энергии, разность которых равна теплоте реакции ( $Q$ ), т. е.  $E_a^{\text{энд}} - E_a^{\text{экз}} = Q = -\Delta H$  при постоянном давлении.

Энергию активации экзотермической реакции иногда называют активационным барьером.

Для сложной по механизму реакции энергия активации лишена физического смысла и называется *эффективной (наблюдаемой) энергией активации*, отражающей алгебраическую сумму энергий активации отдельных элементарных реакций.

Согласно теории переходного состояния (активированного комплекса) при стандартных условиях константа скорости гомофазной реакции равна:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{\frac{-\Delta H_0^\ddagger}{RT}} [\text{моль}^{1-n} \cdot \text{л}^{n-1} \cdot \tau^{-1}]$$

Энтальпия активации отличается от энергии активации по уравнению Аррениуса на величину  $RT$  для мономолекулярных реакций в газе и в жидкой фазе:

$$\Delta H_a^\ddagger = E - RT$$

Тогда выражение константы скорости элементарной реакции (для идеальных газов и растворов) можно записать через энергию активации Аррениуса в виде:

$$k = e \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{\frac{-E}{RT}}$$

Положительное значение энтропии активации показывает, что активированный комплекс менее упорядочен или имеет больше степеней свободы, чем реагенты. Наоборот, отрицательное значение энтропии указывает на упорядочение или потерю степени свободы при образовании из реагентов активированного комплекса.

### 9.3 Составление кинетических уравнений на основе схемы механизма химического процесса

Важной чертой химических процессов, протекающих с участием реакционноспособных промежуточных частиц, является установление в реакционной системе за малый промежуток времени режима, при котором разность скоростей образования и расходования частиц становится малой по сравнению с самими скоростями. При этом, несмотря на изменение концентраций реагентов в ходе химического процесса, концентрации реакционноспособных промежуточных частиц близки к стационарным значениям, отвечающим составу реакционной смеси в рассматриваемый момент времени. Такой режим процесса получил название квазистационарного, а концентрации промежуточных активных частиц – квазистационарных концентраций. Скорость накопления активных частиц в квазистационарном режиме равна нулю (точнее, близка к нулю), т. е.  $d[X_i]/d\tau \approx 0$ , так как

$$r_{X_i}^{\text{обр}} - r_{X_i}^{\text{расх}} = \frac{d[X_i]}{d\tau} \approx 0$$

Стационарный режим процесса по всем частицам реакционной системы (исходным, промежуточным и конечным) может быть достигнут только в реакторе идеального смешения.

Составление кинетических уравнений на основании схемы механизма химического процесса, протекающего в стационарном или квазистационарном режиме по активным промежуточным частицам  $X_i$  (возбужденным молекулам, атомам, радикалам, ионам, комплексам и др.), может быть осуществлен методами Боденштейна – Семенова и маршрутов.

#### Метод Боденштейна – Семенова

Составление кинетических уравнений на основании схемы механизма химического процесса методом квазистационарных концентраций, предложенным М. Боденштейном и развитым Н. Н. Семеновым, основывается на преобразовании дифференциальных уравнений скоростей накопления по ключевым промежуточным активным частицам ( $X_i$ ) в алгебраические, допуская в квазистационарном режиме  $d[X_i]/d\tau \approx 0$ . Такой прием позволяет найти из алгебраических уравнений квазистационарные концентрации частиц  $X_i$ .

Число ключевых веществ (частиц) определяется базисом элементарных (простых) стадий, т. е. числом стехиометрически независимых реакций. Для этого необходимо провести стехиометрический анализ схемы механизма процесса. Затем по ключевым веществ-

вам записать в дифференциальном виде кинетические уравнения, исходя из закона действующих масс и принципа независимости протекания элементарных реакций.

С учетом того, что скорость накопления промежуточных активных частиц  $X_i$  равна нулю, т. е.  $d[X_i]/dt \approx 0$ , дифференциальные уравнения по активным частицам преобразуются в алгебраические. Из алгебраических уравнений находятся выражения, связывающие стационарные (квазистационарные) концентрации лабильных частиц с концентрациями стабильных реагентов, которые подставляются в дифференциальные уравнения по стабильным ключевым реагентам или продуктам реакции. Таким образом составляется кинетическое уравнение химического процесса.

Конкретизируем рассмотрение метода квазистационарных концентраций Боденштейна – Семенова на примере хлорирования углеводородов (RH):



Пусть схема механизма процесса складывается из следующих реакций:

- 1)  $\text{Cl}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{Cl}^\bullet$
- 2)  $\text{Cl}^\bullet + \text{RH} \xrightarrow{k_2} \text{R}^\bullet + \text{HCl}$
- 3)  $\text{R}^\bullet + \text{Cl}_2 \xrightarrow{k_3} \text{RCl} + \text{Cl}^\bullet$

Базис реакций равен трем. Следовательно, для составления кинетических уравнений необходимо взять три ключевые вещества, например  $\text{Cl}^\bullet$ ,  $\text{R}^\bullet$  и RH, и по ним получить дифференциальные уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}^\bullet]}{d\tau} &= 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl}^\bullet]^2 - k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{RH}] + \\ &+ k_3[\text{R}^\bullet][\text{Cl}_2] \\ \frac{d[\text{R}^\bullet]}{d\tau} &= k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{RH}] - k_3[\text{R}^\bullet][\text{Cl}_2] \\ -\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} &= k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{RH}] \end{aligned} \quad (9.14)$$

При условии квазистационарности по  $[\text{Cl}^\bullet]$  и  $[\text{R}^\bullet]$  получим:

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl}^\bullet]^2 - k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{RH}] + k_3[\text{R}^\bullet][\text{Cl}_2] = 0$$

$$k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{RH}] - k_3[\text{R}^\bullet][\text{Cl}_2] = 0$$

$$2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_{-1}[\text{Cl}^\bullet]^2 = 0$$

Тогда

$$[\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_{-1}}} \quad (9.15)$$

Подставим выражение (9.15) в кинетическое уравнение расходования углеводорода (9.14) и получим

$$r = -\frac{d[\text{RH}]}{d\tau} = k_2[\text{Cl}^\bullet][\text{RH}] = k_2[\text{RH}] \sqrt{\frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_{-1}}} = k_{y\delta\delta} [\text{RH}][\text{Cl}_2]^{1/2} \quad (9.16)$$

где  $k_{y\delta\delta} = k_2 k_1^{1/2} / (k_{-1})^{1/2}$ .

Эффективная энергия активации процесса равна:

$$E_{y\delta\delta} = E_2 + \frac{1}{2} E_1 - \frac{1}{2} E_{-1}$$

Если значение энергии активации, найденное опытным путем и рассчитанное из схемы механизма процесса, имеет одну и ту же величину, то можно полагать, что предложенный механизм правильно описывает химический процесс.

## Метод Хориути – Темкина (метод маршрутов)

При рассмотрении стационарных или квазистационарных (по промежуточным активным частицам) химических процессов в ряде случаев оказывается удобным вместо полной схемы процесса использовать приведенную схему, из которой исключены активные промежуточные частицы. Такой прием используется при составлении кинетических уравнений по так называемому методу маршрутов, впервые разработанному Д. Хориути и М. И. Темкиным.

Метод маршрутов сводится к следующему.

Пусть химический процесс, протекающий в стационарном или квазистационарном режиме, описывается системой уравнений стехиометрически простых реакций

$$\sum_N \sum_i v_{Ai,N} A_i = 0 \quad (9.17)$$

и схемой механизма процесса

$$\sum_S \sum_i (v_{Ai,S} A_i + v_{Xi,S} X_i) = 0 \quad (9.18)$$

где  $A_i$  и  $X_i$  – соответственно стабильные реагенты, продукты и лабильные  $i$ -компоненты реакционной системы;  $v_{Ai}$  и  $v_{Xi}$  – соответственно стехиометрические коэффициенты при стабильных и лабильных  $i$ -компонентах;  $N$  и  $S$  – соответственно номер простой по стехиометрии реакции и стадии механизма процесса.

В методе маршрутов для приведения системы уравнений (9.18) к системе уравнений (9.17) необходимо подобрать для каждой стадии (элементарной реакции) некоторое число  $\sigma_S$ , называемое стехиометрическим числом, такое, чтобы

$$\sum_S v_{Xi,S} \sigma_S = 0 \quad (9.19)$$

$$\sum_S v_{Ai,S} \sigma_S = v_{Ai,N} \quad (9.20)$$

Как видно из уравнения (9.19), стехиометрические числа определенным образом (через стехиометрические коэффициенты стадий) связаны со стехиометрическими коэффициентами итоговых уравнений (9.17). Таким образом, итоговые стехиометрические уравнения через маршруты реакций связаны с механизмом сложного химического процесса.

Составление кинетических уравнений химического процесса проводится по независимым маршрутам. Согласно теореме Хориути максимально возможное число независимых маршрутов ( $N_m$ ), называемое базисом маршрутов, равно разности числа стадий ( $N_S$ ) и числа независимых промежуточных лабильных частиц ( $N_{Xi}$ )

$$N_m = N_S - N_{Xi} \quad (9.21)$$

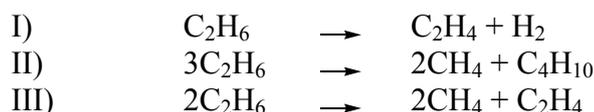
Предельное число независимых маршрутов при заданной совокупности элементарных стадий ничего не говорит о том, имеют ли место в действительности превращения, предусмотренные такими маршрутами, и являются ли рассматриваемые маршруты действительно независимыми. Это чисто математическая операция при составлении кинетических уравнений итоговых реакций.

Реально химический процесс отражает механизм его протекания, т. е. совокупность элементарных реакций превращения исходных веществ и промежуточных частиц (молекул, ионов радикалов и т. д.) в продукты реакции.

Число независимых маршрутов может быть определено, если имеющуюся совокупность маршрутов описать матрицей стехиометрических чисел стадий, ранг которой отвечает числу независимых маршрутов – базису маршрутов.

Базис маршрутов может быть составлен различными способами. Так, совместным решением уравнений (9.19), (9.20) можно определить набор стехиометрических чисел маршрутов реакций, составить матрицу стехиометрических чисел и найти ее ранг.

В качестве примера можно рассмотреть термический крекинг (пиролиз) этана с образованием этилена, водорода, метана и бутана:



протекающий по свободно-радикальному механизму, который в упрощенном виде можно представить схемой:

Механизм реакции	$\sigma_S^{\text{I}}$	$\sigma_S^{\text{II}}$	$\sigma_S^{\text{III}}$
1) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C}^\bullet\text{H}_3$	0	1	1
2) $\text{C}^\bullet\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}^\bullet_2\text{H}_5$	0	2	2
3) $\text{C}^\bullet_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^\bullet$	1	0	0
4) $\text{H}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}^\bullet_2\text{H}_5$	1	0	0
5) $\text{C}^\bullet_2\text{H}_5 + \text{C}^\bullet_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	0	1	0
6) $\text{C}^\bullet_2\text{H}_5 + \text{C}^\bullet_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	0	0	1

Справа от схемы механизма распада этана представлена матрица стехиометрических чисел.

Согласно правилу Хориути максимально возможный базис маршрутов равен трем ( $N = 6 - 3 = 3$ ).

Для определения набора стехиометрических чисел, например, маршрута, отвечающего итоговому уравнению (I), необходимо решить систему уравнений (9.19) и (9.20). Система уравнений (9.19)

для  $\text{C}^\bullet\text{H}_3$ ,  $\text{C}^\bullet_2\text{H}_5$  и  $\text{H}^\bullet$  соответственно имеет вид:

$$\begin{cases}
 2\sigma_1 - \sigma_2 = 0 & \text{C}^\bullet\text{H}_3 \\
 \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - 2\sigma_5 - 2\sigma_6 = 0 & \text{C}^\bullet_2\text{H}_5 \\
 \sigma_3 - \sigma_4 = 0 & \text{H}^\bullet
 \end{cases} \quad (9.22)$$

Систему уравнений (9.20) применительно к итоговому уравнению (I) можно представить соотношениями

$$\begin{cases}
 -\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_4 + \sigma_6 = -1 & \text{C}_2\text{H}_6 \\
 \sigma_3 + \sigma_6 = 1 & \text{C}_2\text{H}_4 \\
 \sigma_4 = 1 & \text{H}_2
 \end{cases} \quad (9.23)$$

Совместное решение полученных систем уравнений (9.22) и (9.23) приводит к набору стехиометрических чисел, которые должны быть целыми и кратными:

$$\sigma_1 = \sigma_2 = 0; \quad \sigma_3 = \sigma_4 = 1; \quad \sigma_5 = \sigma_6 = 0$$

Аналогичным образом можно получить набор стехиометрических чисел для двух других маршрутов и, таким образом, составить матрицу стехиометрических чисел, ранг которой равен трем.

Для не слишком сложных схем механизма химического процесса набор стехиометрических чисел легко осуществляется непосредственно из схемы механизма, путем сложения или вычитания отдельных стадий. Это также легко можно выполнить и для случая пиролиза этана.

Так как каждый маршрут записывается одним итоговим уравнением, то вводится понятие скорости по маршруту  $r^{(m)}$ .

Для простых стехиометрических реакций скорость по маршруту  $r$  связана со скоростью стадий ( $r_S - r_{-S}$ ) соотношением:

$$r_S - r_{-S} = \sigma_S r \quad \text{или} \quad r = \frac{r_S - r_{-S}}{\sigma_S} \quad (9.24)$$

Для многомаршрутных реакций (стехиометрически сложных) скорости по стадиям и маршрутам связаны уравнением

$$r_S - r_{-S} = \sum_m \sigma_S^{(m)} r^{(m)} \quad (9.25)$$

где  $r^{(m)}$  – скорость реакции по  $m$ -маршруту.

Уравнение (9.25) характеризует условие стационарности стадий для многомаршрутной реакции.

Скорость реакции по  $A_i$ -компоненту записывается выражением

$$r_{A_i} = \sum_i \nu_{A_i}^{(m)} r^{(m)} \quad (9.26)$$

Если итоговые уравнения базисных маршрутов линейно независимы, можно разрешить систему уравнений (9.25) относительно  $r^{(m)}$  и тем самым выразить скорость реакции по отдельным маршрутам через измеряемые на опыте скорости по отдельным компонентам.

В рассмотренном случае термического крекинга (пиролиза) этана можно записать уравнения для скорости распада этана и накопления продуктов  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ :

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = -r^{(I)} - 3r^{(II)} - 2r^{(III)}$$

$$r_{\text{CH}_4} = 2r^{(II)} + 2r^{(III)}$$

$$r_{\text{H}_2} = r^{(I)}$$

$$r_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = r^{(II)}$$

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = r^{(I)} + r^{(III)}$$

которые легко разрешаются относительно скоростей по маршрутам

$$r^{(I)} = r_{\text{H}_2}$$

$$r^{(II)} = r_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$$

$$r^{(III)} = -\frac{1}{2} r_{\text{C}_2\text{H}_6} - \frac{1}{2} r_{\text{H}_2} - \frac{3}{2} r_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$$

Системы уравнений для каждой из стадий и маршрутов позволяют вывести кинетические уравнения крекинга этана. Для схемы имеем систему уравнений:

$$k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] = r^{(II)} + r^{(III)}$$

$$k_2 [\text{C}^\bullet\text{H}_3] [\text{C}_2\text{H}_6] = 2r^{(II)} + 2r^{(III)}$$

$$k_3 [\text{C}^\bullet_2\text{H}_5] = r^{(I)}$$

$$k_4 [\text{H}^\bullet] [\text{C}_2\text{H}_6] = r^{(I)}$$

$$2k_5 [\text{C}^\bullet_2\text{H}_5]^2 = r^{(II)}$$

$$2k_6 [\text{C}^\bullet_2\text{H}_5]^2 = r^{(III)}$$

Из полученных соотношений далее выводятся кинетические уравнения для маршрутов реакций:

$$k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] = (2k_5 + 2k_6) [\text{C}^\bullet_2\text{H}_5]^2$$

$$[\text{C}^\bullet_2\text{H}_5] = \sqrt{\frac{k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]}{2k_5 + 2k_6}}$$

$$r^I = \sqrt{k_3 \frac{k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]}{2k_5 + 2k_6}} = \frac{k_3 k_1^{1/2}}{(2k_5 + 2k_6)^{1/2}} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (9.27)$$

$$r^{II} = 2k_5 \frac{k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]}{2k_5 + 2k_6} = \frac{k_1 k_5}{(k_5 + k_6)} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (9.28)$$

$$r^{III} = 2k_6 \frac{k_1 [\text{C}_2\text{H}_6]}{2k_5 + 2k_6} = \frac{k_1 k_6}{(k_5 + k_6)} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (9.29)$$

На основании кинетических уравнений маршрутов (9.27), (9.28), (9.29) получают кинетические уравнения расходования этана и образования продуктов реакции:

$$-r_{C_2H_6} = \frac{k_1 k_1^{1/2}}{(2k_5 + 2k_6)^{1/2}} [C_2H_6]^{1/2} + \frac{3k_1 k_5}{k_5 + k_6} [C_2H_6] + \frac{2k_1 k_6}{k_5 + k_6} \quad (9.30)$$

$$r_{CH_4} = 2k_1 [C_2H_6] \quad (9.31)$$

$$r_{H_2} = \frac{k_3 k_1^{1/2}}{(2k_5 + 2k_6)^{1/2}} [C_2H_6]^{1/2} \quad (9.32)$$

$$r_{C_4H_{10}} = \frac{k_1 k_5}{k_5 + k_6} [C_2H_6] \quad (9.33)$$

$$r_{C_2H_4} = \frac{k_3 k_1^{1/2}}{(2k_5 + 2k_6)^{1/2}} [C_2H_6]^{1/2} + \frac{k_1 k_6}{k_5 + k_6} [C_2H_6] \quad (9.34)$$

Использование метода квазистационарных концентраций Боденштейна – Семенова также позволяет получить кинетические уравнения термического разложения этана, но с применением большего числа математических операций.

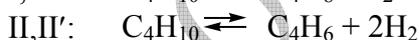
Следует отметить, что в ряде случаев базис маршрутов может не совпадать с базисом итоговых уравнений химического процесса. Ранг матрицы стехиометрических чисел может оказаться больше ранга матрицы стехиометрических коэффициентов итоговых уравнений, и тогда линейно независимым маршрутам будут отвечать линейно зависимые суммарные химические уравнения маршрутов.

Примером может служить процесс дегидрирования бутана на гетерогенном катализаторе. Упрощенно механизм реакции с участием активных центров (Z) можно представить схемой:

Механизм реакции	$\sigma_S^I$	$\sigma_S^{II}$	$\sigma_S^{III}$	$\sigma_S^{I'}$	$\sigma_S^{II'}$	$\sigma_S^{III'}$
1) $C_4H_{10} + Z \rightleftharpoons C_4H_8Z + H_2$	1	1	0	1	1	-1
2) $C_4H_8Z \rightleftharpoons C_4H_8 + Z$	1	0	2	1	0	0
3) $C_4H_8Z \rightleftharpoons C_4H_6Z + H_2$	0	1	0	0	1	1
4) $C_4H_6Z \rightleftharpoons C_4H_6 + Z$	0	1	-1	0	1	0
5) $C_4H_{10} + Z$ $+ C_4H_6Z \rightleftharpoons 2C_4H_8Z$	0	0	1	0	0	1

Базис маршрутов равен трем ( $N = 5 - 2 = 3$ , число независимых промежуточных соединений на единицу меньше, так как они связаны между собой общим числом активных центров  $Z_0$  соотношением  $C_4H_8Z + C_4H_6Z + Z = Z_0$ ). Ранг матрицы также равен трем.

Каждому базису маршрута отвечают три итоговых уравнения:



Однако первому базису (I–III) отвечает стехиометрически зависимый базис итоговых реакций. Так, итоговое уравнение по третьему маршруту оказывается линейной комбинацией итоговых уравнений первых двух маршрутов,  $III = 2I - II$ . Базис маршрутов и реакций I' – III' линейно независим. При этом маршрут III', полученный комбинацией трех маршрутов  $\sigma_S^{III} = \sigma_S^{III} - 2\sigma_S^I + \sigma_S^{II}$ , не описывает никакого химического превращения и называется *пустым маршрутом*.

Базис, в который входят только маршруты, описываемые разными итоговыми уравнениями независимых реакций, а возможно, и пустые маршруты, называют *стехиометрическим базисом маршрутов*, а маршруты – *стехиометрическими маршрутами*.

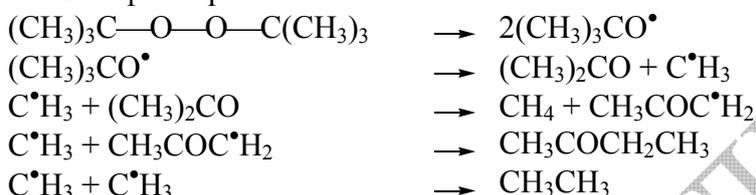
Любой базис, в который входят маршруты, описываемые одинаковыми итоговыми уравнениями, позволяет перейти к стехиометрическому базису. Использование сте-

хиометрического базиса маршрутов оказывается удобным для кинетического анализа сложных по стехиометрии реакций и для расчетов селективности процессов.

## 9.4 Медленные и быстрые стадии

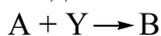
Независимо от метода составления кинетических уравнений химического процесса в сложных по механизму реакциях можно выделить быстрые и медленные стадии. Если в кинетические уравнения или систему кинетических уравнений, описывающих сложный химический процесс, входит абсолютное значение константы скорости только одной из его стадий, то такая стадия называется *лимитирующей (медленной) стадией*. Понятие лимитирующей стадии применимо лишь в том диапазоне условий, в котором можно использовать квазистационарное (квазиравновесное) приближение.

Если в реакционной системе протекает ряд последовательных реакций и образование конечного продукта определяется скоростью первой стадии, то такая стадия называется скоростью-определяющей стадией. Например, распад ди-*трет*-бутилпероксида в газовой фазе протекает по схеме:

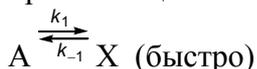


Образование основных продуктов: ацетона и этана, определяется скоростью первой реакции – самой медленной реакцией химического процесса.

В выражение для скорости одномаршрутного процесса с лимитирующей стадией могут входить, кроме константы скорости лимитирующей стадии, константы равновесия и концентрации реагентов предшествующих равновесных быстрых стадий. Так, для двухстадийной необратимой реакции:



протекающей по механизму:



скорость равна:

$$r = k_2[\text{X}][\text{Y}] = k_2 K_1[\text{A}][\text{Y}], \text{ где } K_1 = k_1/k_{-1}$$

Лимитирующей стадией является вторая элементарная реакция, которая практически не нарушает равновесие в первой стадии.

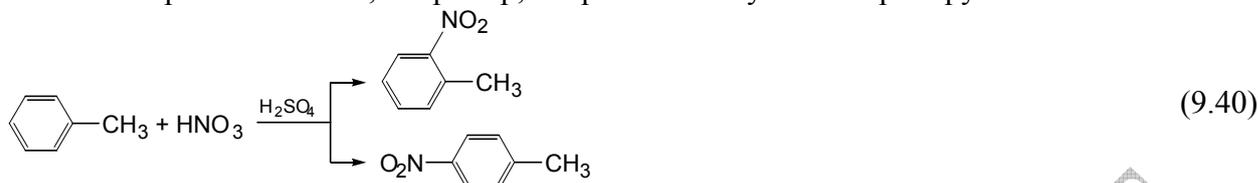
В сложных реакциях к стадиям с быстро устанавливающимися равновесиями относятся, например, кислотно-основные реакции переноса протона между кислотой и основанием. Это относится также к образованию комплексов с водородными связями, лабильных металлокомплексов и химическим реакциям, которые не сопровождаются преодолением значительного энергетического барьера и протекают с константой скорости, близкой к диффузионной ( $10^8-10^{10}$  л/моль · с).

## 9.5 Преобразование кинетических уравнений с учетом разных форм состояний реагентов и катализаторов



Если исходные вещества превращаются в два или большее число продуктов, то соотношение между ними может контролироваться кинетическими или термодинамическими параметрами.

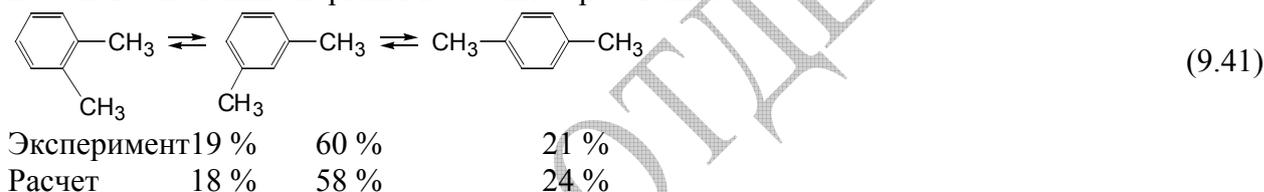
В необратимых химических реакциях осуществляется кинетический контроль: соотношение между образующимися продуктами определяется относительными скоростями их образования. Так, например, нитрование толуола контролируется кинетически:



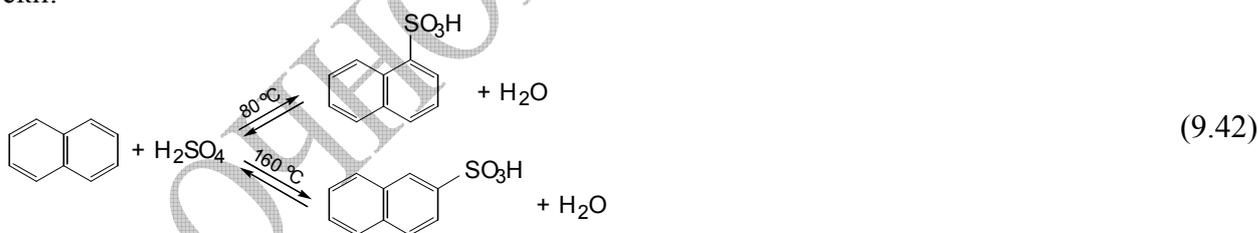
Состав *o*- и *p*-нитротолуолов определяется кинетическими параметрами – константами скоростей образования *o*- и *p*-изомеров.

В обратимых химических реакциях может иметь место термодинамический контроль: соотношение между образующимися альтернативными продуктами определяется их термодинамическими константами образования (энергиями Гиббса).

Термодинамический контроль осуществляется в реакциях изомеризации углеводородов, алкилирования алкилароматических углеводородов по Фриделю – Крафтсу и других реакциях, в которых образующиеся продукты легко превращаются друг в друга. Например, при нагревании *m*-ксилола при 80 °С в присутствии кислотного катализатора содержание в реакционной смеси трех изомерных ксилолов очень близко к вычисленному на основе значений энергии Гиббса их образования:



Тип контроля, который проявляется в реакции, может в ряде случаев зависеть от условий проведения реакции. Например, сульфирование нафталина концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 80 °С контролируется в основном кинетически, а при 160 °С – термодинамически:



## 9.7 Интегральные формы кинетических уравнений стехиометрически простых реакций

В органической технологии часто встречаются химические процессы, которые описываются одним стехиометрическим:



и одним кинетическим уравнением вида:

$$r = k \prod_{i=1}^l C_{Ai}^{n_{Ai}} \quad (9.43)$$

называемые в кинетике реакциями простых типов.

Напомним, что зависимость вида (3.61) всегда выполняется для простых по механизму реакций, а показатели степени при концентрациях реагирующих частиц  $n_{Ai}$  равны стехиометрическим коэффициентам  $\nu_{Ai}$  при этих частицах, т. е.  $\nu_{Ai} = n_{Ai}$ .

При постоянном реакционном объеме концентрации реагентов связаны с ключевым компонентом, например  $A_1$ , соотношением:

$$C_{Ai} = C_{Ai_0} - \frac{\nu_{Ai}}{\nu_{A1}} \cdot (C_{A1_0} - C_{A1}) \quad (9.44)$$

Кинетическое уравнение (3.61) примет следующий вид:

$$r = \frac{r_{Ai}}{\nu_{Ai}} = \frac{dC_{Ai}}{\nu_{Ai} d\tau} = k \prod_{i=2}^l C_{A1}^{n_{A1}} \left[ C_{Ai_0} - \frac{\nu_{Ai}}{\nu_{A1}} \cdot (C_{A1_0} - C_{A1}) \right]^{n_{Ai}} \quad (9.45)$$

Часто в качестве переменной используют глубину (полноту) протекания реакции  $\xi = \Delta C_i / \nu_i$ .

В этом случае кинетическое уравнение реакции, например, между реагентами  $A_1$  и  $A_2$ , можно представить выражением:

$$r = \frac{d\xi}{d\tau} = k (C_{A1_0} + \nu_{A1}\xi)^{n_{A1}} (C_{A2_0} + \nu_{A2}\xi)^{n_{A2}} \quad (9.46)$$

где  $C_{A1_0}$  и  $C_{A2_0}$  – начальные концентрации реагентов  $A_1$  и  $A_2$  соответственно.

Интегральные формы кинетических уравнений для наиболее часто встречающихся порядков реакций приведены в таблице 9.1.

Таблица 9.1 Интегральные формы кинетических уравнений реакций, проводимых в периодических реакторах

Кинетическое уравнение	Интегральная форма кинетического уравнения
$r = k$	$\frac{1}{ v_{Ai} } \cdot (C_{Ai_0} - C_{Ai}) = \xi = k\tau$
$r = kC_A$	$\frac{1}{ v_A } \cdot \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = \frac{1}{ v_A } \cdot \ln \frac{C_{A_0}}{C_{A_0} + v_A \xi} = k\tau$
$r = kC_A^2$	$\frac{1}{ v_A } \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} \right) = \frac{\xi}{C_{A_0} (C_{A_0} + v_A \xi)} = k\tau$
$r = kC_{A1}C_{A2}$ ( $\text{и } \delta \frac{C_{A1_0}}{v_{A1}} = \frac{C_{A2_0}}{v_{A2}}$ )	$\frac{1}{ v_{A1} } \left( \frac{C_{A1_0} - C_{A1}}{C_{A1}C_{A2_0}} \right) = \frac{\xi}{C_{A2_0} (C_{A1_0} + v_{A1}\xi)} = k\tau$
$r = kC_{A1}C_{A2}$ ( $\text{и } \delta \frac{C_{A1_0}}{v_{A1}} \neq \frac{C_{A2_0}}{v_{A2}}$ )	$\frac{1}{ v_{A1} C_{A2_0} -  v_{A2} C_{A1_0}} \ln \frac{C_{A1_0}C_{A2}}{C_{A2_0}C_{A1}} =$ $= \frac{1}{ v_{A1} C_{A2_0} -  v_{A2} C_{A1_0}} \ln \frac{C_{A1_0}(C_{A2_0} + v_{A2}\xi)}{C_{A2_0}(C_{A1_0} + v_{A1}\xi)}$
$r = kC_A^{n_A}$ (кроме $n_A = 1$ )	$\frac{1}{ v_A } \cdot \frac{C_{A_0}^{1-n_A} - C_A^{1-n_A}}{1-n_A} = \frac{1}{ v_A } \cdot \frac{C_{A_0}^{1-n_A} (C_{A_0} + v_A \xi)^{1-n_A}}{1-n_A}$

Предварительная проверка соответствия экспериментальным данным уравнений, представленных в таблице 9.1, осуществляется путем линеаризации. Для этого значения левой части интегрального выражения откладывают по оси ординат против соответствующих значений продолжительности реакции по оси абсцисс. В итоге получают прямую, выходящую из начала координат и имеющую тангенс угла наклона, равный константе скорости реакции. Количественную обработку опытных данных с получением значений кинетических констант проводят с помощью линейного или нелинейного метода наименьших квадратов.

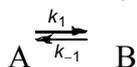
## 9.8 Интегральные формы кинетических уравнений стехиометрически сложных реакций

Рассмотрим интегральные формы кинетических уравнений обратимых, последовательных и параллельных реакций.

Стехиометрически простые реакции, составляющие сложные, могут иметь различные порядки. Поэтому число возможных вариантов очень велико. Остановимся только на кинетическом анализе сложных реакций, состоящих из простых реакций первого и второго порядка.

а) Обратимые реакции

Для обратимой реакции первого порядка



проводимой в реакторе периодического действия и постоянном реакционном объеме, кинетическое уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = (k_1 + k_{-1})(C_A - \bar{C}_A) \quad (9.47)$$

или

$$r = \frac{d\xi}{d\tau} = (k_1 + k_{-1})(\bar{\xi} - \xi) \quad (9.48)$$

где  $\bar{C}_A$  – равновесная концентрация вещества А;  $\bar{\xi}$  – равновесная глубина (полнота) протекания реакции.

Интегрирование кинетических уравнений (9.47) и (9.48) при начальных условиях  $C_A = C_{A0}$ ,  $\xi = 0$  при  $\tau = 0$  приводит к следующим выражениям:

$$\ln \frac{C_{A0} - \bar{C}_A}{C_A - \bar{C}_A} = (k_1 + k_{-1})\tau \quad (9.49)$$

или

$$\ln \frac{\bar{\xi}}{\bar{\xi} - \xi} = (k_1 + k_{-1})\tau \quad (9.50)$$

Соотношения (3.68) и (3.69) можно записать также в виде:

$$\ln(C_A - \bar{C}_A) = \ln(C_{A0} - \bar{C}_A) - (k_1 + k_{-1})\tau \quad (9.51)$$

или

$$\ln(\bar{\xi} - \xi) = \ln \bar{\xi} - (k_1 + k_{-1})\tau \quad (9.52)$$

Таким образом, при обратимой реакции первого порядка должна соблюдаться линейная зависимость  $\ln(C_A - \bar{C}_A)$  или  $\ln(\bar{\xi} - \xi)$  от продолжительности реакции.

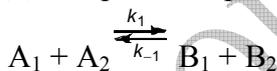
Определив из экспериментальных данных равновесные значения  $\bar{C}_A$ ,  $\bar{C}_B$  или  $\bar{\xi}$ , можно вычислить константу равновесия:

$$K_C = \frac{\bar{C}_B}{C_{A0} + C_{B0} - \bar{C}_B} = \frac{C_{A0} + C_{B0} - \bar{C}_A}{\bar{C}_A} = \frac{C_{B0} + \bar{\xi}}{C_{A0} - \bar{\xi}} \quad (9.53)$$

По значениям величины  $(k_1 + k_{-1})$  и  $K_C$  можно вычислить  $k_1$  и  $k_{-1}$ :

$$k_1 = \frac{K_C}{1 + K_C}(k_1 + k_{-1}); \quad k_{-1} = \frac{k_1 + k_{-1}}{1 + K_C} \quad (9.54)$$

Для обратимой реакции второго порядка



описываемой кинетическим уравнением

$$r = \frac{d\xi}{d\tau} = k_1(C_{A1_0} - \xi)(C_{A2_0} - \xi) - k_{-1}(C_{B1_0} + \xi)(C_{B2_0} + \xi) \quad (9.55)$$

Константа равновесия равна

$$K_C = \frac{(C_{B1_0} + \bar{\xi})(C_{B2_0} + \bar{\xi})}{(C_{A1_0} - \bar{\xi})(C_{A2_0} - \bar{\xi})} \quad (9.56)$$

Величина  $\bar{\xi}$  может быть найдена решением квадратного уравнения:

$$K_C(C_{A1_0} - \bar{\xi})(C_{A2_0} - \bar{\xi}) - (C_{B1_0} + \bar{\xi})(C_{B2_0} + \bar{\xi}) = 0$$

или

$$(K_C - 1)\bar{\xi}^2 - [K_C(C_{A1_0} + C_{A2_0}) + C_{B1_0} + C_{B2_0}]\bar{\xi} + K_C(C_{A1_0}C_{A2_0} - C_{B1_0}C_{B2_0}) = 0 \quad (9.57)$$

Второй корень уравнения (3.76)  $\bar{\xi}'$  лежит вне интервала значений  $\bar{\xi}$ , имеющих физический смысл. При этом  $\bar{\xi}'$  и  $\bar{\xi}$  связаны между собой соотношением:

$$\bar{\xi}' + \bar{\xi} = \frac{1}{K_C - 1} [K_C (C_{A1_0} + C_{A2_0}) + C_{B1_0} + C_{B2_0}] \quad (9.58)$$

Величина  $\bar{\xi}$  определяется из опытных данных, если известны состав исходной смеси и состав смеси по достижении равновесия. Зная  $\bar{\xi}$  можно определить  $K_C$  и  $\bar{\xi}'$ .

Таким образом, кинетическое уравнение обратимой реакции второго порядка можно записать в следующем виде:

$$r = \frac{d\xi}{d\tau} = q(\bar{\xi} - \xi)(\bar{\xi}' - \xi) \quad (9.59)$$

Интегрирование дифференциального уравнения (9.59) приводит к выражению:

$$\ln \left| \frac{\bar{\xi}}{\bar{\xi}'} \left| \frac{\bar{\xi}' - \xi}{\bar{\xi} - \xi} \right| \right| = (\bar{\xi}' - \bar{\xi}) q \tau \quad (9.60)$$

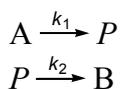
где  $q$  – некоторая функция  $k_1$  и  $k_{-1}$ .

В таблице 9.2 приведены результаты соответствующих расчетов для возможных типов обратимых реакций второго порядка.

Из соотношения (9.60) следует, что в случае обратимой реакции второго порядка должна иметь место линейная зависимость  $\ln \left[ \frac{(\bar{\xi}' - \xi)}{(\bar{\xi} - \xi)} \right]$  от  $\tau$ .

#### б) Последовательные реакции

Ограничимся только рассмотрением последовательности двух реакций первого порядка, протекающих в реакторе периодического действия при постоянном реакционном объеме:



Кинетика процесса описывается системой двух дифференциальных уравнений и одного уравнения материального баланса:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A \quad (9.61)$$

$$\frac{dC_P}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_P \quad (9.62)$$

$$C_A + C_P + C_B = C_{A_0} \quad (9.63)$$

Таблица 9.2 Интегральные формы для определения констант равновесия  $K_C$  и параметров  $\bar{\xi}$  и  $q$  для обратимых реакций второго порядка

Реакция	$K_C$	$\bar{\xi} + \bar{\xi}'$	$q$
$A_1 + A_2 \rightleftharpoons B_1 + B_2$	$\frac{(C_{B1_0} + \bar{\xi})(C_{B2_0} + \bar{\xi})}{(C_{A1_0} - \bar{\xi})(C_{A2_0} - \bar{\xi})}$	$\frac{K_C(C_{A1_0} + C_{A2_0})}{K_C - 1} + \frac{C_{B_0} + C_{B2_0}}{K_C - 1}$	$k_1 - k_{-1}$
$A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2B$	$\frac{(C_{B_0} + 2\bar{\xi})}{(C_{A1_0} - \bar{\xi})(C_{A2_0} - \bar{\xi})} \cdot 1$	$\frac{K_C(C_{A1_0} + C_{A2_0})}{K_C - 4} + \frac{4C_{B_0}}{K_C - 4}$	$k_1 - 4k_{-1}$
$2A \rightleftharpoons B_1 + B_2$	$\frac{(C_{B1_0} + \bar{\xi})(C_{B2_0} + \bar{\xi})}{(C_{A_0} - 2\bar{\xi})^2} \cdot 1$	$\frac{4K_C C_{A_0} + C_{B1_0}}{4K_C - 1} + \frac{C_{A2_0}}{4K_C - 1}$	$4k_1 - k_{-1}$
$2A \rightleftharpoons 2B$	$\frac{(C_{B_0} + 2\bar{\xi})^2}{(C_{A_0} - 2\bar{\xi})^2}$	$\frac{C_{A_0} + C_{B_0}}{K_C - 1}$	$4(k_1 - k_{-1})$
$A_1 + A_2 \rightleftharpoons B$	$\frac{C_{B_0} + \bar{\xi}}{(C_{A1_0} - \bar{\xi})(C_{A2_0} - \bar{\xi})} \cdot 1$	$\frac{K_C(C_{A1_0} + C_{A2_0}) + 1}{K_C}$	$k_1$
$2A \rightleftharpoons B$	$\frac{C_{B_0} + \bar{\xi}}{(C_{A_0} - 2\bar{\xi})^2}$	$\frac{4K_C C_{A_0} + 1}{4K_C}$	$4k_1$
$A \rightleftharpoons B_1 + B_2$	$\frac{(C_{B1_0} + \bar{\xi})(C_{B2_0} + \bar{\xi})}{C_{A_0} - \bar{\xi}} \cdot 1$	$-(K_C + C_{B1_0} + C_{B2_0})$	$-k_{-1}$
$A \rightleftharpoons 2B$	$\frac{(C_{B_0} + 2\bar{\xi})^2}{C_{A_0} - \bar{\xi}}$	$-(K_C + 4C_{B_0})$	$-4k_{-1}$

Интегрированием уравнения (9.61) при  $\tau = 0$ ,  $C_A = C_{A_0}$  получают зависимость изменения концентрации исходного реагента А во времени

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 \tau} \quad (9.64)$$

или

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_A} = k_1 \tau$$

Таким образом, в координатах  $\ln(C_{A_0}/C_A) - \tau$  определяют значение константы скорости  $k_1$  как тангенс угла наклона.

Подстановка выражения (9.64) в дифференциальное уравнение (3.81) приводит к уравнению:

$$\frac{dC_P}{d\tau} = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 \tau} - k_2 C_P \quad (9.65)$$

При интегрировании дифференциального уравнения (9.65) при начальных условиях:  $C_A = C_{A0}$ ,  $C_P = 0$ ,  $\tau = 0$ , получают зависимость накопления промежуточного продукта  $P$  во времени:

$$C_P = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad (9.66)$$

Максимальное накопление промежуточного продукта  $P$  имеет место при  $\frac{dC_P}{d\tau} = 0$

и  $\tau = \tau_{\max}$ , что определяется выражением:

$$\left( \frac{dC_P}{d\tau} \right)_{\tau=\tau_{\max}} = \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) = 0 \quad (9.67)$$

Тогда

$$\tau_{\max} = \ln \frac{k_2}{k_1} / (k_2 - k_1) \quad (9.68)$$

Максимальный выход промежуточного продукта равен:

$$x_{P_{\max}} = \frac{C_{P_{\max}}}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 \tau_{\max}} - e^{-k_2 \tau_{\max}}) = \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1} / \left( 1 - \frac{k_2}{k_1} \right)} \quad (9.69)$$

Таким образом, максимальный выход продукта  $P$  зависит только от отношения констант скорости стадий, а не от их абсолютных значений и растет с уменьшением отношения  $k_2/k_1$ .

Константу скорости  $k_2$  можно найти из соотношения:  $k_2 = r_{P_{\max}} / C_{P_{\max}}$ .

С помощью уравнения материального баланса и кинетических уравнений для  $A$  и  $P$  находят выражение для конечного продукта  $B$ :

$$C_B = C_{A0} - \frac{k_2 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1 C_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \quad (9.70)$$

в) Параллельные реакции

На практике при проведении химических процессов встречаются три типа параллельных реакций:

1. Вещество  $A$  одновременно превращается по двум направлениям:



2. Вещество  $A$  расходуется с участием двух и более других исходных веществ:



3. Вещество  $A$  само по себе распадается и участвует в реакции с другим исходным веществом:



Для параллельных реакций, проводимых в периодических реакторах при постоянном реакционном объеме и протекающих по схеме (9.71), дифференциальное уравнение для вещества  $A$  имеет вид:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \quad (9.74)$$

Интегрирование этого уравнения при  $C_A = C_{A0}$ ,  $\tau = 0$  приводит к выражению:

$$C_A = C_{A0} e^{-(k_1 + k_2)\tau} \quad (9.75)$$

Дифференциальные уравнения для продуктов  $V_1$  и  $V_2$  имеют следующий вид:

$$\frac{dC_{B1}}{d\tau} = k_1 C_A = k_1 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)\tau} \quad (9.76)$$

$$\frac{dC_{B2}}{d\tau} = k_2 C_A = k_2 C_{A_0} e^{-(k_1+k_2)\tau} \quad (9.77)$$

Интегрирование этих уравнений соответственно при начальных условиях:  $C_{B1} = 0$ ,  $C_{B2} = 0$  и  $\tau = 0$  приводит к выражениям:

$$C_{B1} = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}) \quad (9.78)$$

$$C_{B2} = \frac{k_2 C_{A_0}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)\tau}) \quad (9.79)$$

Таким образом, для химического процесса, протекающего по схеме (9.71), соотношение концентраций продуктов реакции  $C_{B1}$  и  $C_{B2}$  в любой момент времени постоянно и равно  $k_1/k_2$ . Доля продукта  $V_1$  в продуктах реакции определяется величиной  $k_1/(k_1 + k_2)$ .

Для двух параллельных реакций, протекающих по схеме (9.72), дифференциальные уравнения расходования  $A_1$  и  $A_2$  имеют следующий вид:

$$-\frac{dC_{A1}}{d\tau} = k_1 C_A C_{A1} \quad (9.80)$$

$$-\frac{dC_{A2}}{d\tau} = k_2 C_A C_{A2} \quad (9.81)$$

Деление уравнения (3.81) на (3.80) приводит к новому дифференциальному уравнению:

$$\frac{dC_{A2}}{dC_{A1}} = \frac{k_2 C_{A2}}{k_1 C_{A1}} \quad (9.82)$$

которое можно проинтегрировать при  $C_{A1} = C_{A1_0}$ ,  $C_{A2} = C_{A2_0}$  и  $\tau = 0$ .

В результате интегрирования дифференциального уравнения (9.82) получают

$$\frac{C_{A2}}{C_{A2_0}} = \left( \frac{C_{A1}}{C_{A1_0}} \right)^{k_2/k_1} \quad (9.83)$$

Это соотношение позволяет выразить концентрацию  $A_2$  через концентрацию  $A_1$ .

Используя уравнения материального баланса:

$$C_{B1} = C_{A1_0} - C_{A1} \quad (9.84)$$

$$C_{B2} = C_{A2_0} - C_{A2} \quad (9.85)$$

и уравнение (3.102), можно получить соотношение для продуктов реакции:

$$C_{B2} = C_{A2_0} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{C_{B1}}{C_{A1_0}} \right) \right]^{k_2/k_1} \quad (9.86)$$

Если вещество  $A$  присутствует в избытке ( $C_{A_0} > C_{A1_0} + C_{A2_0}$ ), то в конце реакции происходит полное превращение  $A_1$  и  $A_2$  в продукты реакции  $V_1$  и  $V_2$ . Если же  $A$  взято в недостатке, то к концу реакции оно будет полностью израсходовано ( $C_{A,\infty} = 0$ ) и останутся не прореагировавшие  $A_1$  и  $A_2$  ( $C_{A1,\infty} + C_{A2,\infty}$ ).

Таким образом, по результатам анализа состава конечной реакционной смеси для гомогенных гомофазных реакций можно определить отношения констант скоростей реакций, т. е. сравнить реакционную способность соединений по отношению к одному и тому же реагенту:

$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{\lg(C_{Ai,\infty}/C_{Ai_0})}{\lg(C_{A1,\infty}/C_{A1_0})} \quad (9.87)$$

или

$$\frac{k_i}{k_1} = \frac{\lg \left( 1 - \frac{C_{B_{i,\infty}}}{C_{A_{i_0}}} \right)}{\lg \left( 1 - \frac{C_{B_{1,\infty}}}{C_{A_{1_0}}} \right)} \quad (9.88)$$

Уравнения (9.87) и (9.88) применимы для расчета отношения  $k_i/k_1$  только при проведении реакции в гомогенной гомофазной системе при недостатке общего компонента А.

Если в химическом процессе образуется промежуточная активная частица  $P$  (например, радикал, ион карбония и др.), которая участвует в параллельных стадиях:



то в этом случае

$$-\frac{dC_{A_1}}{d\tau} = k_1 C_P C_{A_1} \quad (9.90)$$

$$-\frac{dC_{A_i}}{d\tau} = k_i C_P C_{A_i} \quad (9.91)$$

Из соотношений (9.87) и (9.88) можно определить относительную реакционную способность соединений  $A_1$  и  $A_i$ .

Схема параллельных реакций (9.73) формально является частным случаем схемы (9.72), которая переходит в (9.73) при практически постоянной концентрации одного из реагентов, т. е. реагента, взятого в большом избытке.

При начальных условиях  $C_A = C_{A_0}$ ,  $C_{A_1} = C_{A_{1_0}}$ ,  $C_{B_{1_0}} = C_{B_{2_0}}$  и  $\tau = 0$

$$\frac{dC_{B_1}}{dC_{B_2}} = \frac{k_1}{k_2 (C_{A_{1_0}} - C_{B_2})} \quad (9.92)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B_1}}{\ln C_{A_{1_0}} - \ln(C_{A_{1_0}} - C_{B_2})} \quad (9.93)$$

Если расходом  $A_1$  можно пренебречь, то

$$\frac{C_{B_1}}{C_{B_2}} = \frac{k_1}{k_2 C_{A_{1_0}}} \text{ и } \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{B_2}}{C_{B_1} C_{A_{1_0}}} \quad (9.94)$$

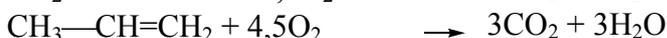
## 10 КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КР1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КР2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
КР3	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3

### Контрольное задание № 1. Материальный баланс химической реакции

Пример выполнения задания приведен в разделе 7.4.

1. При гетерогенно-каталитическом окислении пропилена при 700 К в акролеин протекают реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток пропилена равен 150 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 2$ , степень конверсии пропилена 0,6, селективность образования акролеина 0,8.

2. При прямой гидратации этилена протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток этилена равен 150 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0,75$ , степень конверсии этилена равна 4 % при селективности по спирту 0,95, выход диэтилового эфира составляет 1,5 %.

3. При алкилировании бензола этиленом при 400 К протекают следующие реакции:



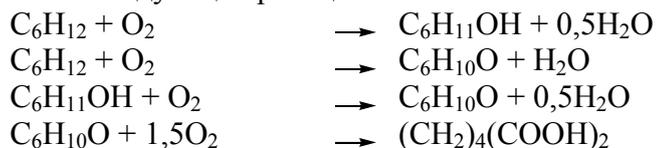
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток этилена равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 5$ , степень конверсии этилена равна 100 %, выход этилбензола составляет 95 %.

4. При алкилировании бензола пропиленом при 500 К протекают следующие реакции:



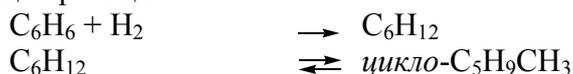
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток пропилена равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_3\text{H}_6 : \text{C}_6\text{H}_6 = 1 : 10$ , выходы изопропилбензола и димера пропилена составляют соответственно 0,95 и 0,02 при степени конверсии пропилена 100 %.

5. При гомогенно-каталитическом окислении циклогексана при 400 К и давлении 1,0 МПа протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток циклогексана равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_6\text{H}_{12} : \text{O}_2 = 1 : 2$ , степень конверсии углеводорода составляет 10 %, при селективности по спирту и кетону 0,8 (соотношение  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} = 2 : 3$ ).

6. При гидрировании бензола при температуре 500 К и давлении 25 МПа протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток бензола 150 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{H}_2 = 1 : 10$ , степень конверсии бензола равна 95 % при селективности по циклогексану 95 %.

7. При гидроформилировании этилена при температуре 450 К и давлении 30 МПа протекают следующие реакции:



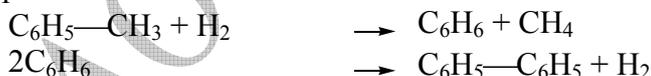
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток этилена равен 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1 : 1$ , степень конверсии этилена равна 0,85 при выходе пропионового альдегида 0,95.

8. При гетерогенно-каталитическом дегидрировании циклогексанола при 700 К и атмосферном давлении протекают следующие реакции:



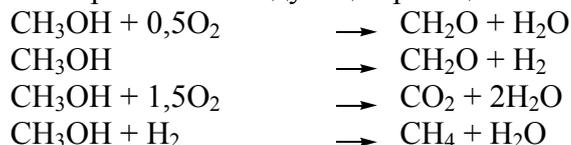
Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток циклогексанола 150 кмоль/ч, степень конверсии спирта 90 %, селективность образования циклогексана равна 95 %.

9. При гидродеалкилировании толуола при 1000 К и давлении 5 МПа протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток 100 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 : \text{H}_2 = 1 : 5$ , селективность образования бензола равна 95 % при степени конверсии толуола 80 %.

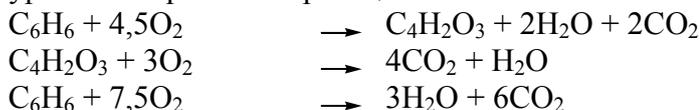
10. При окислительном дегидрировании метанола при температуре 800 К и атмосферном давлении протекают следующие реакции:



Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток метанола 30 кмоль/ч, начальное молярное соотношение  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 3 : 1,1$ , селективность образования формальдегида 0,8 при степени конверсии метанола 0,9, выход водорода и

диоксида углерода составляет соответственно 0,21 и 0,08. В исходный метанол вводится 10 % (мас.) воды.

11. При гетерогенно-каталитическом окислении бензола в малеиновый ангидрид при температуре 700 К протекают реакции:

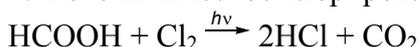


Провести материальный расчет процесса для условий: начальный молярный поток бензола равен 100 кмоль/ч, молярное соотношение  $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 20$ , степень конверсии бензола 0,95, выход малеинового ангидрида 0,75. Определить селективность по ангидриду и энтальпию процесса.

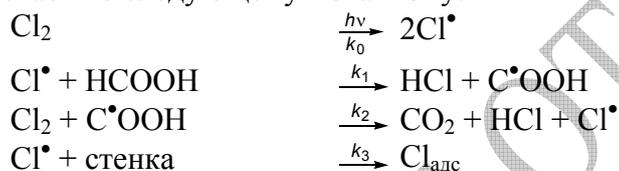
## Контрольное задание № 2. Составление кинетических уравнений

В предлагаемых заданиях необходимо составить кинетическое уравнение процесса методом Боденштейна – Семенова или Хориути – Темкина. Пример выполнения задания приведен в разделе 9.3

1. Фотохимическое хлорирование муравьиной кислоты



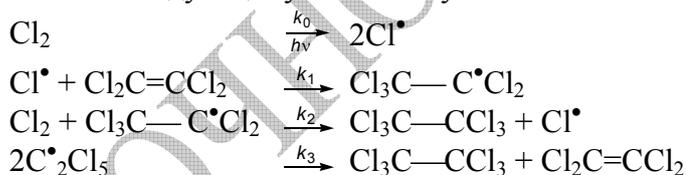
протекает по следующему механизму:



2. Фотохимическое хлорирование тетрахлорэтилена



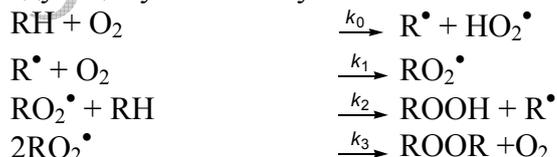
протекает по следующему механизму



3. При окислении углеводорода (RH) молекулярным кислородом образуется гидропероксид:

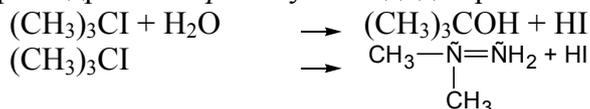


по следующему механизму:

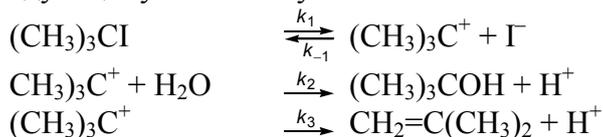


Участие радикала  $\text{HO}_2^\bullet$  в реакции не учитывать.

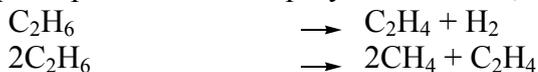
4. При гидролизе *трет*-бутилиодида протекают реакции:



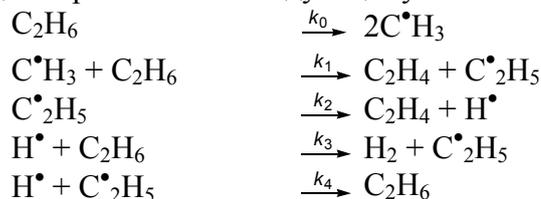
по следующему механизму:



5. При пиролизе этана образуются этилен, водород и метан:



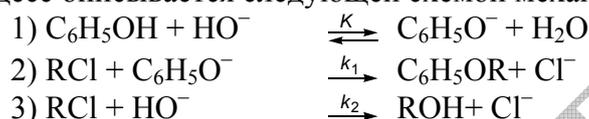
процесс протекает по следующему механизму:



6. При взаимодействии алкилхлорида с фенолом в щелочной среде протекают следующие реакции:

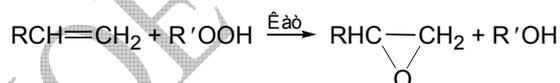


Процесс описывается следующей схемой механизма:

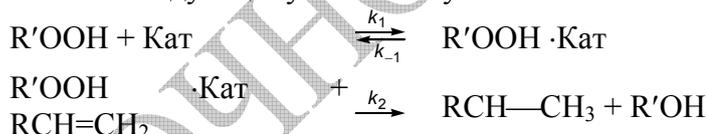


Составить кинетическое уравнение процесса с учетом быстрого установления равновесия по реакции (1).

7. Эпоксидирование олефинов гидропероксидами в присутствии гомогенных катализаторов



протекает по следующему механизму:

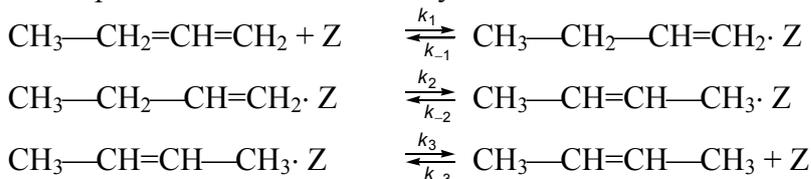


Гидропероксид и олефин берутся в избытке по отношению к катализатору.

8. Составить кинетическое уравнение изомеризации бутена-1 в бутен-2 в присутствии катализатора (Z):

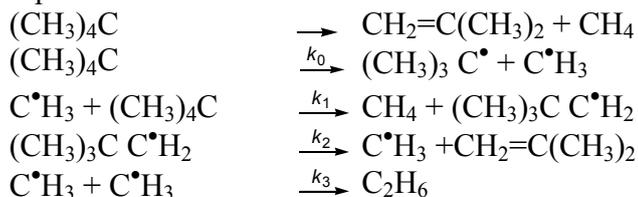


если процесс описывается следующей схемой механизма:



Начальная концентрация катализатора равна  $[\text{Z}_0]$ .

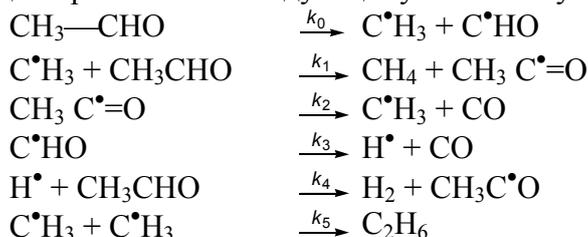
9. Термический распад 2,2-диметилпропана протекает с образованием метана и 2-метилпропена:



10. При термическом распаде ацетальдегида



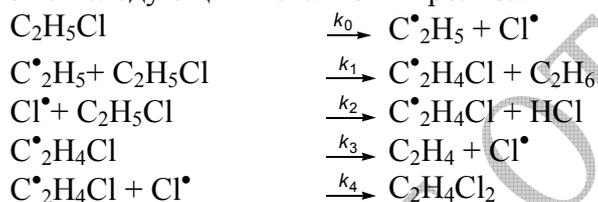
реакция протекает по следующему механизму:



11. Термическое разложение этилхлорида в газовой фазе протекает с образованием этилена и хлороводорода:



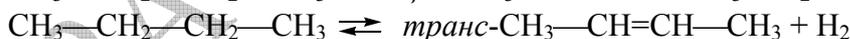
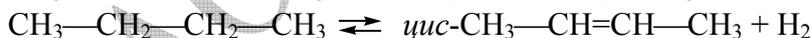
Возможен следующий механизм пиролиза:



### Контрольное задание № 3. Расчет равновесного состава смеси при химических реакциях

Пример выполнения задания приведен в разделе 8.6.3. Газовую смесь считать идеальной.

1. При дегидрировании *n*-бутана протекают следующие реакции:



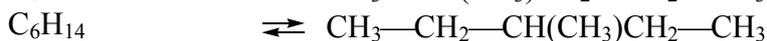
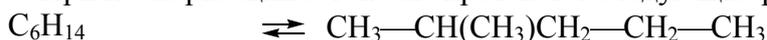
Рассчитать равновесный состав и энтальпию процесса при температурах 500 К и 800 К и атмосферном давлении и проанализировать полученные результаты.

2. Рассчитать равновесный состав и энтальпию дегидрирования этилбензола в стирол:



при 900 К и атмосферном давлении в присутствии разбавителя – водяного пара при молярном соотношении  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 15$  и без разбавления водяным паром. Проанализируйте полученные результаты.

3. При изомеризации *n*-гексана протекают следующие реакции:



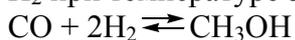
Рассчитать равновесный состав и энтальпию процесса при температуре 500 К и давлении 3 МПа.

4. Рассчитать равновесный состав и энтальпию диспропорционирования пропилена:



при температуре 400 К и давлении 3 МПа.

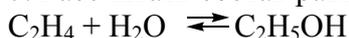
5. Рассчитать состав равновесной смеси и энтальпию реакции синтеза метанола из CO и H<sub>2</sub> при температуре 550 К и давлении 10 МПа:



6. Рассчитать состав равновесной смеси и энтальпию реакции синтеза метанола из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> при температуре 500 К и давлении 10 МПа:

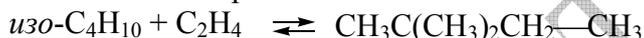


7. Рассчитать состав равновесной смеси и энтальпию прямой гидратации этилена:



при температуре 550 К, давлении 7 МПа и молярном соотношении C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 2 : 1.

8. Рассчитать состав равновесной смеси и энтальпию алкилирования изобутана этиленом:



при температуре 700 К, давлении 10 МПа и молярном соотношении *i*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 4 : 1.

9. Рассчитать состав равновесной смеси и энтальпию конверсии метана водяным паром:



при температуре 900 К, атмосферном давлении и молярном соотношении CH<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 5.

Данные, необходимые для выполнения контрольного задания №3 представлены в таблице 10.1.

Таблица 10.1 - Стандартные термодинамические функции некоторых неорганических соединений и углеводов

$T, K$	$c_{p,}^{\circ}$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ}$ , Дж/ (моль · К)	$\Delta H_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\Delta G_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^{\circ}$	$c_{p,}^{\circ}$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ}$ , Дж/ (моль · К)	$\Delta H_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\Delta G_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^{\circ}$
Вода $H_2O$ $T_{кр} = 647,3 K, P_{кр} = 2,18 MPa$						Пероксид водорода $H_2O_2$				
300	33,6	188,95	-241,83	-228,53	39,788	43,22	233,17	-136,15	-105,27	18,331
400	34,27	198,7	-242,84	-223,93	29,241	48,45	246,35	-137,4	-94,81	12,378
500	35,23	206,48	-243,84	-219,07	22,887	52,55	257,61	-138,32	-84,01	8,777
600	36,32	206,48	-244,76	-214,05	18,634	55,69	267,48	-138,99	-73,09	6,363
700	37,45	212,96	-246,64	-208,86	15,585	57,99	376,27	-138,53	-62,09	4,632
800	38,7	218,65	-26,48	-203,55	13,29	59,83	284,13	-139,91	-50,96	3,328
900	39,96	223,76	-247,19	-198,15	11,499	61,46	291,24	-140,25	-39,83	2,312
1000	41,21	228,36	-247,86	-192,63	10,062	62,84	297,8	-140,45	-28,66	1,497
Моноксид углерода $CO$ $T_{кр} = 132,9 K, P_{кр} = 3,45 MPa$						Диоксид углерода $CO_2$ $T_{кр} = 304,2 K, P_{кр} = 7,28 MPa$				
300	29,16	198,11	-110,5	-137,4	23,931	37,19	213,93	-393,5	-394,38	68,666
400	19,33	206,52	-110,1	-146,5	19,128	41,3	225,47	-393,59	-394,68	51,535
500	19,79	213,09	-110	-155,6	16,254	44,6	234,81	-393,67	-394,93	41,255
600	30,46	218,57	-110,2	-164,7	14,337	47,32	243,17	-393,8	-395,18	34,4
700	31,17	223,34	-110,5	-173,8	12,966	49,54	250,62	-394,01	-395,39	29,503
800	31,88	227,57	-111	-182,8	11,933	51,42	257,36	-394,22	-395,55	25,826
900	23,59	231,33	-111,5	-191,7	11,126	52,97	263,51	-394,42	-395,72	22,966
1000	33,18	234,81	-112	-200,6	10,478	54,27	269,16	-394,63	-395,85	29,67
$T, K$	$c_{p,}^{\circ}$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ}$ , Дж/ (моль · К)	$\Delta H_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\Delta G_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^{\circ}$	$c_{p,}^{\circ}$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ}$ , Дж/ (моль · К)	$\Delta H_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\Delta G_{f,}^{\circ}$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^{\circ}$
<b>Алканы</b>										
Метан $CH_4$ $T_{кр} = 190,55 K, P_{кр} = 4,54 MPa$						Этан $C_2H_6$ $T_{кр} = 305,4 K, P_{кр} = 4,82 MPa$				
300	35,77	186,52	-74,89	-50,67	8,823	52,89	229,83	-84,77	-32,59	5,675
400	40,63	197,44	-77,95	-42,13	5,502	65,61	246,81	-89,62	-14,43	1,886
500	46,53	207,15	-80,75	-32,84	3,432	78,07	262,8	-93,89	4,85	-0,508
600	52,51	216,15	-83,26	-23,05	2,005	89,33	278,07	-97,45	24,94	-2,171
700	58,2	224,68	-85,35	-12,8	0,957	99,24	292,59	-100,37	45,61	-3,402
800	63,51	232,8	-87,11	-2,34	0,154	108,0	306,44	-102,68	66,57	-4,347
900	68,37	240,58	-88,49	-8,33	-0,484	115,85	319,62	-104,47	87,86	-5,1
1000	72,8	248,03	-89,54	-19,16	-1,001	122,72	332,17	-105,77	109,33	-5,711
Пропан $C_3H_8$ $T_{кр} = 379,9 K, P_{кр} = 4,2 MPa$						Бутан $C_4H_{10}$ $T_{кр} = 425,1 K, P_{кр} = 3,75 MPa$				
300	73,89	312,21	-104	-23,01	4,004	97,91	310,75	-126,31	-16,48	2,869
400	94,31	294,47	-110,3	4,98	-0,651	123,85	342,5	-133,85	21,48	-2,784
500	113,1	317,57	-115,6	34,43	-3,596	147,86	372,79	-140,21	60,88	-6,358
600	129,2	339,66	-119,9	64,85	-5,644	168,62	401,62	-145,31	101,55	-8,841
700	143,1	360,66	-123,3	95,94	-7,157	186,4	428,99	-149,29	143,05	-10,674
800	155,1	380,53	-126	127,4	-8,318	201,79	454,88	-152,34	184,97	-12,078
900	165,7	399,45	-128	159,2	-9,24	215,22	479,44	-154,52	227,32	-13,193
1000	175	79,74	-129,2	191,25	-9,988	226,86	502,75	-155,85	269,87	-14,095
Изобутан $C_4H_{10}$ $T_{кр} = 408 K, P_{кр} = 3,6 MPa$						Пентан $C_5H_{12}$ $T_{кр} = 469,5 K, P_{кр} = 3,33 MPa$				

$T, K$	$c^{\circ}_P,$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ},$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\Delta G^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\lg K^{\circ}_{pf}$	$c^{\circ}_P,$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ},$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\Delta G^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\lg K^{\circ}_{pf}$
300	97,28	295,26	-134,7	-20,21	3,518	120,79	349,7	-146,61	-7,53	1,313
400	124,6	327,06	-142,2	19,16	-2,5	152,84	388,9	-155,52	40,21	-5,253
500	149	357,52	-148,5	60,21	-6,291	182,34	426,27	-162,92	90,04	-9,406
600	170	386,6	-153,4	102,42	-8,917	207,69	461,79	-168,87	141,02	-12,291
700	187,7	414,17	-157,3	145,39	-10,85	229,41	495,47	-173,47	193,26	-14,422
800	202,9	440,24	-160,3	188,82	-12,329	248,11	527,35	-176,9	245,85	-16,053
900	216,1	464,93	-162,3	232,63	-13,5	264,35	557,56	-179,28	198,9	-17,347
1000	227,6	488,31	-163,6	276,3	-14,448	278,45	586,14	-180,75	352,17	-18,394
	Изопентан $C_5H_{12}$ $T_{кр} = 460,9 K, P_{кр} = 3,29 MPa$					Неопентан $C_5H_{12}$ $T_{кр} = 433,7 K, P_{кр} = 3,16 MPa$				
300	119,4	344,34	-154,7	-13,97	2,431	122,21	317,19	-166,15	-14,31	2,492
400	152,7	383,34	-163,6	34,35	-4,486	157,11	347,19	-174,77	37,66	-4,919
500	182,9	420,74	-171	84,73	-8,851	188,28	385,68	-181,63	91,59	-9,569
600	208,7	456,39	-176,9	136,44	-11,876	214,26	422,37	-186,94	146,73	-12,775
700	230,9	490,28	-181,3	189,03	-14,105	235,98	457,1	-190,87	202,71	-15,127
800	249,8	522,37	-184,6	242,13	-15,809	254,3	489,82	-193,72	259,12	-16,917
900	266,4	552,79	-186,8	295,64	-17,159	270,08	520,7	-195,52	315,85	-18,331
1000	280,8	581,62	-188	349,36	-18,249	283,68	549,9	-196,4	372,79	-19,471
$T, K$	$c^{\circ}_P,$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ},$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\Delta G^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\lg K^{\circ}_{pf}$	$c^{\circ}_P,$ Дж/ (моль · К)	$S^{\circ},$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\Delta G^{\circ}_f,$ кДж/ моль	$\lg K^{\circ}_{pf}$
	Гексан $C_6H_{14}$ $T_{кр} = 507,8 K, P_{кр} = 2,99 MPa$					2-Метилпентан $C_6H_{14}$ $T_{кр} = 497,8 K, P_{кр} = 2,99 MPa$				
300	143,8	389,32	-167,4	0,75	-0,131	144,89	381,46	-174,51	-4,02	0,696
400	181,9	432,97	-177,6	58,41	-7,629	184,1	428,61	-184,56	54,43	-7,108
500	216,9	480,41	-186,1	118,45	-12,373	219,66	473,59	-192,8	115,19	-12,031
600	246,8	522,67	-192,9	179,99	-15,669	249,37	516,31	-199,3	177,36	-15,44
700	272,4	562,66	-198,07	242,59	-18,101	274,89	556,76	-204,22	240,58	-17,951
800	294,4	600,49	-201,9	305,77	-19,963	296,23	594,88	-207,86	304,34	-19,87
900	313,5	636,3	-204,6	369,45	-21,44	315,03	630,86	-210,33	368,57	-21,389
1000	330,1	670,23	-206,1	433,34	-22,635	331,32	664,92	-211,71	433	-22,616
	3-Метилпентан $C_6H_{14}$ $T_{кр} = 504,4 K, P_{кр} = 3,08 MPa$					2,2-Метилбутан $C_6H_{14}$ $T_{кр} = 489,3 K, P_{кр} = 3,07 MPa$				
300	143,8	380,7	-171,8	-1,09	0,191	142,63	359,15	-185,77	-8,58	1,491
400	181,9	427,35	-182,1	57,45	-7,5	182,84	405,76	-196,02	52,13	-6,807
500	216,9	471,79	-190,5	118,32	-12,36	219,66	450,62	-204,3	115,14	-12,03
600	246,9	514,05	-197,3	180,71	-15,733	251,04	493,5	-210,71	179,66	-15,639
700	272,4	554,05	-202,5	244,18	-18,221	276,56	534,17	-215,48	245,14	-18,291
800	294,6	591,91	-206,4	308,24	-20,124	298,74	572,62	-218,91	311,12	-20,313
900	313,4	627,73	-209	372,75	-21,633	316,31	608,81	-221,2	377,56	-21,912
1000	330,1	661,52	-210,5	437,52	-22,853	333,46	643,04	-222,38	444,22	-23,202
	2,3-Диметилбутан $C_6H_{14}$ $T_{кр} = 500,2 K, P_{кр} = 3,09 MPa$					Гептан $C_7H_{16}$ $T_{кр} = 540,1 K, P_{кр} = 2,7 MPa$				
300	141,3	366,64	-178	-3,05	0,529	166,77	428,94	-188,03	9,2	-1,602
400	181,2	412,64	-188,4	56,9	-7,433	210,96	483,08	-199,58	76,78	-10,025
500	217,2	457,23	-196,9	119,24	-12,458	251,33	534,59	-209,12	146,98	-15,355
600	247,7	299,61	-203,6	183,13	-15,941	285,89	583,54	-216,73	218,91	-19,058
700	273,6	539,78	-208,7	248,03	-18,506	315,39	629,9	-222,51	292,04	-21,792
800	265,8	577,81	-212,4	313,47	-20,466	340,7	673,67	-226,77	365,81	-23,883
900	314,6	613,75	-214,9	379,41	-22,018	362,67	715,13	-229,62	440,11	-25,541
1000	331	647,77	-216,3	445,55	-23,273	381,58	754,33	-231,21	514,67	-26,882

Продолжение таблицы 10.2

$T, K$	$c_p^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$S^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H_f^\circ,$ кДж/ моль	$\Delta G_f^\circ,$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^\circ$	$c_p^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$S^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H_f^\circ,$ кДж/ моль	$\Delta G_f^\circ,$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^\circ$
<b>Циклоалканы</b>										
	Циклопентан $C_5H_{10}$ $T_{кр} = 511,7 K, P_{кр} = 4,46 MPa$					Метилциклопентан $C_6H_{12}$ $T_{кр} = 532,8 K, P_{кр} = 3,74 MPa$				
300	83,64	293,42	-77,45	39,33	-6,844	110,71	340,62	-106,9	36,61	-6,377
400	118,7	322,24	-86,99	79,75	-10,412	151,08	378,07	-117,4	86,15	-11,248
500	150,9	352,42	94,73	122,34	-12,78	188,03	415,85	-125,94	138,07	-14,421
600	178,1	382,38	-100,8	166,31	-14,48	219,37	453	-132,59	191,46	-16,669
700	200,9	411,58	-105,4	211,25	-15,763	245,52	488,82	-137,57	245,94	-18,351
800	220,1	439,7	-108,7	256,69	-16,759	367,78	523,08	-141,13	300,91	-19,648
900	236,4	466,6	-110,9	302,5	-17,557	186,73	555,76	-143,47	356,35	-20,682
1000	250,4	492,25	-112,1	348,57	-18,206	303,09	586,86	-144,64	412	-21,521
	Циклогексан $C_6H_{12}$ $T_{кр} = 553 K, P_{кр} = 4 MPa$					Метилциклогексан $C_7H_{14}$ $T_{кр} = 572,1 K, P_{кр} = 3,43 MPa$				
300	107	298,9	-123,4	32,68	-5,691	136,02	344,22	-255,02	28,4	-4,946
400	149,9	335,64	-134,1	86,39	-11,284	185,56	390,2	-166,44	91,38	-11,932
500	190,3	373,51	-142,6	146,55	-14,893	230,99	436,64	-175,35	156,9	-16,391
600	225,2	411,37	-148,8	200,2	-17,428	269,7	482,25	-181,84	223,97	-19,498
700	254,7	448,36	-153,1	258,74	-19,308	302,21	526,35	-186,15	292	-21,789
800	279,3	448,05	-155,6	317,73	-20,745	329,45	568,52	-188,69	360,45	-23,534
900	299,9	518,15	-156,7	377,02	-21,88	352,29	608,69	-189,66	429,19	-24,909
1000	317,2	550,66	-156,5	436,35	-22,791	371,5	646,8	-189,24	498,02	-26,012
<b>Алкены и циклоалкены</b>										
	Этилен $C_2H_4$ $T_{кр} = 282,6 K, P_{кр} = 5,1 MPa$					Пропен $C_3H_6$ $T_{кр} = 364,9 K, P_{кр} = 4,56 MPa$				
300	43,72	219,74	52,26	68,24	-11,879	64,18	267,36	20,33	62,97	-10,966
400	53,97	233,76	49,25	74,01	-9,666	79,91	287,98	15,73	77,91	-10,175
500	63,43	246,81	46,61	80,54	-8,412	94,64	307,44	11,72	93,93	-9,814
600	71,55	259,12	44,35	87,53	-7,619	107,5	325,85	8,28	110,71	-9,638
700	78,49	270,7	42,47	94,89	-7,079	3	343,3	5,48	128,03	-9,553
800	84,52	281,58	40,88	102,47	-6,69	118,7	359,78	3,22	145,69	-9,511
900	89,79	291,83	39,54	110,25	-6,399	128,3	375,43	1,46	163,59	-9,495
1000	94,43	301,54	38,53	118,2	-6,173	7	390,2	0,17	181,71	-9,491
	Бутен-1 $C_4H_8$ $T_{кр} = 419,5 K, P_{кр} = 3,97 MPa$					Бутен-2, <i>цис</i> $C_4H_8$ $T_{кр} = 435,55 K, P_{кр} = 4,1 MPa$				
300	869,1	306,14	-0,25	71,71	-12,488	79,33	301,33	-7,11	66,27	-11,542
400	109	334,09	-6,23	96,65	-12,622	108,95	327,27	-13,81	91,8	-11,989
500	129,4	360,66	-11,3	122,97	-12,847	129,41	352,29	-19,58	118,91	-12,421
600	147	385,85	-15,52	150,25	-13,078	147,03	376,39	-24,35	147,03	-12,8
700	162	409,66	-18,85	178,15	-13,293	161,96	399,4	-28,24	175,94	-13,129
800	174,9	432,17	-21,51	206,44	-13,479	174,89	421,33	-31,34	205,31	-13,404
900	186,2	453,42	-23,51	235,1	-13,644	186,15	442,17	-33,68	235,06	-13,641
1000	195,9	473,55	-24,85	263,93	-13,786	195,89	462	-35,31	266,01	-13,843

Продолжение таблицы 10.2

$T, K$	$c_p^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$S^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H_f^\circ,$ кДж/ моль	$\Delta G_f^\circ,$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^\circ$	$c_p^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$S^\circ,$ Дж/ (моль · К)	$\Delta H_f^\circ,$ кДж/ моль	$\Delta G_f^\circ,$ кДж/ моль	$\lg K_{p,f}^\circ$
	Бутен-2, <i>транс</i> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> $T_{кр} = 428,6 K, P_{кр} = 4,1 MPa$					2-Метилпропен C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> $T_{кр} = 417,8 K, P_{кр} = 3,95 MPa$				
300	88,2	297,06	-11,3	63,42	-11,041	89,5	294,18	-17,03	58,53	-10,194
400	108,9	325,26	-17,2	89,24	-11,653	117,17	322,92	-22,72	84,64	-11,052
500	129,1	351,71	-27,61	116,44	-12,165	130,71	349,87	-27,61	112,05	-11,706
600	145,6	376,69	-31,71	144,6	-12,588	147,7	375,26	-31,71	140,37	-12,22
700	160,6	400,24	-35,02	173,49	-12,943	162,38	399,15	-35,02	169,33	-12,636
800	173,6	422,58	-37,66	202,71	-13,235	175,14	421,66	-37,66	198,7	-12,973
900	184,9	443,71	-39,62	232,3	-13,482	186,31	442,96	-39,62	228,4	-13,254
1000	194,9	463,71	-40,96	262,13	-13,692					
	Пентен-1 C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> $T_{кр} = 464,7 K, P_{кр} = 4 MPa$					Пентен-2, <i>цис</i> C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> $T_{кр} = 475,5 K, P_{кр} = 4,04 MPa$				
300	110,1	346,52	-21,09	79,75	-13,885	102,3	344,3	-28,24	72,47	-12,615
400	138,5	382,12	-28,33	114,52	-14,951	132,04	380,49	-36,19	107,28	-14,008
500	164,1	415,85	-34,43	150,92	-15,766	159,2	412,96	-42,84	143,93	-15,036
600	186,4	447,81	-39,41	188,45	-16,406	182,51	444,09	-48,28	181,79	-15,826
700	205,3	477,98	-43,35	226,77	-16,922	201,88	473,71	-52,59	220,54	-16,455
800	221,5	506,47	-46,36	265,66	-17,388	218,78	501,79	-55,94	259,74	-16,959
900	235,6	533,42	-48,58	304,72	-17,684	233,3	528,44	-58,37	299,37	-17,375
1000	247,7	558,9	-49,96	344,09	-17,972	245,94	553,67	-60	339,28	-17,72
<b>Ароматические углеводороды</b>										
	Бензол C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> $T_{кр} = 562 K, P_{кр} = 4,86 MPa$					Толуол C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> $T_{кр} = 591,7 K, P_{кр} = 4,16 MPa$				
300	82,22	269,74	82,8	129,96	-22,623	104,35	321,33	49,87	122,47	-21,32
400	11,88	297,52	77,66	146,48	-19,126	140,08	356,35	43,26	147,7	-19,287
500	137,2	325,31	73,39	164,18	-17,152	171,46	391,08	37,87	174,47	-18,255
600	157,9	352,21	69,91	182,67	-15,901	197,48	424,72	33,56	202,17	-17,599
700	174,7	377,86	67,11	201,71	-15,051	218,95	456,81	30,29	230,58	-17,205
800	188,5	402,12	64,89	221,08	-14,434	236,86	487,23	27,82	259,32	-16,931
900	200,1	425,01	63,18	240,71	-13,97	252	516,01	26,11	288,4	-16,736
1000	209,9	446,6	62,01	260,54	-13,608	264,93	543,29	25,15	317,61	-16,589
	Этилбензол C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> $T_{кр} = 619,5 K, P_{кр} = 3,8 MPa$					<i>m</i> -Ксилол C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> $T_{кр} = 619 K, P_{кр} = 3,6 MPa$				
300	129,2	361,29	29,62	131,17	-22,841	128,28	358,49	17,07	119,45	-20,8
400	170,5	404,22	21,88	166,27	-21,713	167,49	400,87	9,12	154,85	-20,222
500	206,5	446,22	15,52	203,13	-21,222	202,63	442,12	2,38	192,09	-20,068
600	236,1	486,6	10,38	241,12	-20,992	232,25	481,75	-3,14	230,54	-20,069
700	260,6	524,88	6,4	279,95	-20,89	257,02	519,49	-7,49	269,87	-20,138
800	281	561,07	3,35	319,2	-20,842	277,86	555,17	-10,88	309,7	-20,22
900	298,2	595,17	1,13	358,86	-20,827	298,52	588,98	-13,35	349,95	-20,31
1000	312,8	627,35	-0,21	398,74	-20,826	310,58	620,91	-14,98	390,45	-20,394

Продолжение таблицы 10.2

$T, K$	$c_p^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$\Delta H_f^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta G_f^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$	$\lg K_{p,f}^\circ$	$c_p^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot K)$	$\Delta H_f^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta G_f^\circ, \text{кДж}/\text{моль}$	$\lg K_{p,f}^\circ$
	<i>o</i> -Ксилол $C_8H_{10}$ $T_{кр} = 631,5 K, P_{кр} = 3,69 \text{ МПа}$					<i>n</i> -Ксилол $C_8H_{10}$ $T_{кр} = 618 K, P_{кр} = 3,5 \text{ МПа}$				
300	134	353,59	18,83	122,72	-21,364	127,57	353,31	17,78	121,75	-21,199
400	171,7	397,4	11,38	158,53	-20,699	166,1	395,22	9,71	157,69	-20,592
500	205,5	439,45	4,98	196,06	-20,481	201,08	436,22	2,85	195,52	-20,424
600	234,2	479,49	-0,29	234,72	-20,435	230,79	475,55	-2,8	234,56	-20,419
700	258,4	517,48	-4,48	274,3	-20,467	255,73	513,08	-7,32	274,51	-20,485
800	278,8	553,33	-7,74	314,3	-20,521	276,73	548,61	-10,84	315,01	-20,566
900	296,2	587,22	-10,17	354,72	-20,587	294,51	582,29	-13,43	355,89	-20,655
1000	311,1	619,23	-11,67	395,39	-20,653	309,7	614,13	-15,1	397,06	-20,74
	Пропилбензол $C_9H_{12}$ $T_{кр} = 638,3 K, P_{кр} = 3,16 \text{ МПа}$					<i>изо</i> -Пропилбензол $C_9H_{12}$ $T_{кр} = 635,8 K, P_{кр} = 3,2 \text{ МПа}$				
300	153,2	401,62	7,61	138,03	-24,034	152,59	389,53	3,72	137,78	-23,988
400	200,1	452,25	-1,61	182,97	-23,89	200,83	440,2	-5,27	183,89	-24,014
500	241,2	501,45	-8,79	229,91	-24,018	242,25	489,57	-12,55	232,04	-24,242
600	275,6	548,56	-14,79	278,19	-24,218	276,98	536,93	-18,37	281,5	-24,507
700	303,9	593,21	-19,25	327,44	-24,432	305,01	581,79	-22,76	331,92	-24,766
800	327,6	635,38	-22,68	377,15	-24,624	328,86	624,13	-26,11	382,75	-24,99
900	347,7	675,17	-25,1	427,31	-24,799	348,53	664	-28,41	434,05	-25,189
1000	364,7	712,7	-26,48	477,69	-24,951	365,26	701,61	-29,71	485,55	-25,361
<b>Алкены</b>										
	Ацетилен $C_2H_2$ $T_{кр} = 309 K, P_{кр} = 6,16 \text{ МПа}$					Пропин $C_3H_4$ $T_{кр} = 401 K, P_{кр} = 5,28 \text{ МПа}$				
300	44,06	201,12	226,73	209,07	-36,401	60,8	248,49	185,39	194,47	-33,859
400	50,08	214,12	226,48	203,22	-26,538	72,51	267,65	183,18	197,86	-25,836
500	54,27	226,31	226,1	197,44	-20,627	82,59	284,93	181,08	201,75	-21,077
600	57,45	236,48	225,6	191,75	-16,693	91,21	300,79	179,2	206,06	-17,939
700	60,12	245,56	225,02	186,19	-13,892	98,66	315,43	177,49	210,71	-15,722
800	62,47	253,76	224,35	180,67	-11,795	105,19	329,03	176,02	215,52	-14,072
900	64,64	261,21	223,63	175,23	-10,17	110,92	341,75	174,77	220,54	-12,8
1000	66,61	268,15	222,97	169,91	-8,875	115,94	353,72	173,76	225,73	-11,789
	<b>Спирты</b>									
	Метанол $CH_4O$ $T_{кр} = 513 K, P_{кр} = 7,85 \text{ МПа}$					Этанол $C_2H_6O$ $T_{кр} = 516 K, P_{кр} = 6,3 \text{ МПа}$				
300	44,02	239,99	-201,25	28,252	65,73	283,01	-234,89	29,231		
500	59,50	266,02	-207,94	14,032	95,27	323,67	-243,97	12,590		
700	73,72	288,36	-212,88	7,756	117,95	359,53	-250,04	2,222		
1000	89,45	317,48	-217,28	2,941	141,54	405,85	-254,93	-0,433		

## ЛИТЕРАТУРА

1. Потехин В. М., Потехин В. В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
2. Химия нефти и газа: Учеб. Пособие для вузов/А.И.Богомолов, А.А.Гайле, В.В.Громова и др.; Под ред. В.А.Проскурякова, Е.А.Драбкина.- 3-е изд. доп. и испр.- СПб: Химия, 1995. – 448 с.
3. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984. 376 с.
4. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Х. Химическая термодинамика органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 807 с.
5. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов: Справочник. М.: Химия, 1985. 464 с.
6. Розенталь Д.А. Химия горючих ископаемых: Учеб. Пособие/ ЛТИ им. Ленсовета. – Л., 1988. – 92 с.
7. Камнева А.И., Платонов В. В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых: Учебник для вузов. – М: Химия, 1990. – 288 с.
8. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. – Л: Химия, 1976. – 256 с.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
10. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2 ч. М.: Мир, 1989. 360 с.

Кафедра технологии нефтехимических и углехимических производств

Учебное пособие  
для студентов заочной формы обучения  
специальности «Химическая технология природных энергоносителей  
и углеродных материалов»

**Теоретические основы процессов переработки  
природных энергоносителей.**

**Часть I**

**Вячеслав Матвеевич Потехин  
Александр Михайлович Сыроежко  
Борис Владимирович Пекаревский**

---

Отпечатано с оригинал макета. Формат 60x90<sup>1/16</sup>  
Печ. л. 9.75. Тираж 50 экз.

---

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»

---

190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26