

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Кустовська  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів»

**Тема: «Вплив молекулярної будови вуглеводнів на тиск їх насищеної  
пари в присутності ПАР»**

Виконавець: студент 405Б групи Феник Андрій Сергійович \_\_\_\_\_  
Керівник: професор, д.х.н. Ледовських В.М. \_\_\_\_\_  
Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. \_\_\_\_\_

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Кустовська  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

**ЗАВДАННЯ**  
**на виконання кваліфікаційної роботи**

Феника Андрій Сергійовича

1. Тема роботи: «Вплив молекулярної будови вуглеводнів на тиск їх насиченої пари в присутності ПАР», затверджена наказом ректора від 01.04.2021 №530/ст
2. Термін виконання роботи: з 24.05.2021 по 20.06.2021
3. Вихідні дані до роботи: ПАР, октан, гексан, пентан
4. Зміст пояснівальної записки: Вступ. Розділ 1. Характеристика вуглеводнів. Нафтопереробка в Європі та її ріст в Україні. Розділ 2. Поверхнево-активні речовини. Розділ 3. Тиск насиченої пари та вплив ПАР на нього. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу: таблиці, рисунки, схеми.

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Проведення літературного дослідження за напрямом дипломної роботи. Ознайомлення з теоретичними основами проведення аналізів вуглеводнів.	24.05.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	24.05.2021- 30.05.2021	
3.	Опрацювання сталагнометричного методу впливу ПАР на поверхневий натяг вуглеводнів.	31.05.2021	
4.	Проведення визначення впливу молекулярної будови вуглеводнів на тиск їх насиченої пари в присутності ПАР	01.06.2021- 04.06.2021	
5.	Опрацювання та узагальнення одержаних експериментальних результатів.	05.06.2021 – 10.06.2021	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	11.06.2021- 14.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи	16.06.2021	

Дата видачі завдання: 24.05.2021

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ д.х.н., проф. Ледовських В. М.

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Феник А.С.

## **РЕФЕРАТ**

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Вплив молекулярної будови вуглеводнів на тиск їх насиченої пари в присутності ПАР» містить 45 ст., 11 рис., 5 табл., 20 використаних літературних джерел.

**Мета роботи** – визначення впливу молекулярної будови вуглеводнів на тиск насиченої пари, фазову стабільність в присутності поверхнево-активних речовин.

**Об'єкт дослідження** – процес визначення впливу молекулярної будови вуглеводнів на фізико-хімічні властивості вуглеводнів у присутності поверхнево-активних речовин.

**Предмет дослідження** – аналіз впливу молекулярної будови на фізико-хімічні властивості вуглеводнів в присутності поверхнево-активних речовин та механізм їх дії.

### **Методи дослідження:**

1. Сталагрометричний метод впливу ПАР на поверхневий натяг вуглеводнів.
2. Визначення впливу домішок на тиск насиченої пари вуглеводнів.

В дипломній роботі показана можливість впливу поверхнево-активних речовин на фазову стабільність, тиск насиченої пари вуглеводневих середовищ.

**ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ, ВУГЛЕВОДНІ, ОКТАН, ГЕКСАН,  
ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ, ТИСК НАСИЧЕНОЇ ПАРИ.**

ВСТУП .....	6
<b>РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВУГЛЕВОДНІВ. НАФТОПЕРЕРОБКА В ЄВРОПІ ТА ЇЇ РІСТ В УКРАЇНІ .....</b>	<b>8</b>
1.1. Алкани .....	8
1.2. Хімічні властивості алканів .....	8
1.2.1. Галогенування.....	9
1.2.1. Нітрування (Реакція Коновалова).....	9
1.2.2. Крекінг.....	9
1.2.3. Окиснення.....	10
1.2.4. Ізомеризація .....	10
1.3. Нафтова промисловість України – проблеми та перспективи .....	10
1.4. Сучасний стан та перспективи розвитку нафтопереробної промисловості України.....	13
1.5. Використання добавок для збільшення виходу світлих нафтопродуктів в первинних процесах переробки нафти.....	14
1.6. Маржа нафтопереробки і фактори її росту в Україні .....	17
1.7. Потреба сучасних європейських палив у паливних присадках.....	18
1.8. Висновки до розділу .....	22
<b>РОЗДІЛ 2. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ .....</b>	<b>23</b>
2.1. Загальна характеристика поверхнево-активних речовин .....	23
2.1.1. Аніонні ПАР .....	26
2.1.2. Неіоногенні ПАР .....	28
2.1.3. Катіонні ПАР .....	29
2.1.4. Амфотерні ПАР .....	30
2.2. Класифікація властивостей речовин .....	31

2.3. Висновки до розділу .....	35
<b>РОЗДІЛ 3. Тиск насиченої пари та вплив ПАР на нього.</b> .....	<b>36</b>
3.1. Тиск насиченої пари в різних системах .....	36
3.2. Методи дослідження впливу ПАР на поверхневий натяг і тиск насиченої пари вуглеводнів .....	39
3.3. Висновки до розділу .....	40
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>42</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ.....</b>	<b>43</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Нафта являє собою складну суміш взаємно розчинних органічних речовин. На практиці нафту розділяють на фракції та групи вуглеводнів. Існують процеси первинної та вторинної переробки нафти. Первинними є процеси, в яких нафта розділяється на фракції, котрі розрізняються межами википання, а вторинними – процеси термічної та термокаталітичної переробки, а також очищення нафтопродуктів[12]. Основний процес переробки нафти – є первинна, або пряма перегонка, що здійснюється із застосуванням дистиляції та ректифікації. У разі промислової перегонки нафти в умовах нафтопереробного заводу використовують процес перегонки з одно- чи багатоступінчастим випаровуванням та подальшу ректифікацію.

Після відбору фракцій (світлих дистилятів), що википають до температури 350°C, у залишку отримують мазут, який містить близько 10% світлих нафтопродуктів[13]. Додаткові кількості світлих нафтопродуктів можна виокремити з мазуту під час вакуумних перегонок. Але такі процеси енергоємні, тому суттєво збільшують собівартість продукти [12;13].

Останнім часом було показано, що використання домішок дозволяє суттєво збільшити вихід світлих нафтопродуктів саме в первинних процесах переробки нафти. Дія домішок полягає в зміні міжмолекулярної взаємодії у вуглеводневих середовищах, що приводить до зміни тиску насиченої пари, температури кипіння та виходу продукту [14-16].

В цій роботі досліджено вплив нелетких домішок на зміну тиску насиченої пари вуглеводневих середовищ, що може дати позитивний результат унаслідок перегонки складних вуглеводневих сумішей.

**Мета роботи.** Дослідження впливу молекулярної будови вуглеводнів на тиск насиченої пари; залежності величини впливу ПАР та виявлення екстремального позитивного впливу домішок на тиск пари для

обґрунтування збільшення виходу світлих нафтопродуктів під час первинних процесів переробки нафти.

**Об'єкт дослідження.** Процес визначення впливу молекулярної будови вуглеводнів на фізико-хімічні властивості вуглеводнів у присутності поверхнево-активних речовин.

**Предмет дослідження.** Аналіз впливу молекулярної будови на фізико-хімічні властивості вуглеводнів в присутності поверхнево-активних речовин та механізм їх дії.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані результати можуть бути використані в процесах первинної переробки нафти. Дані результати дають можливість збільшити вихід світлих нафтопродуктів саме в первинних процесах переробки нафти.

**Особистий внесок студента у роботу.** Студент підібрал та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно провів експериментальні дослідження з визначення впливу молекулярної будови вуглеводнів на тиск насиченої пари. Також досліджено вплив ПАР на тиск насиченої пари.

Студент самостійно оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

## **РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА ВУГЛЕВОДНІВ. НАФТОПЕРЕРОБКА В ЄВРОПІ ТА ЇЇ РІСТ В УКРАЇНІ**

### **1.1. Алкани**

Вуглеводні - органічні сполуки, до складу яких входять атоми Карбону і Гідрогену. Вуглеводні відрізняються будовою карбонового кістяка: при здатності атомів Карбону утворювати ланцюги та цикли різної форми та розміру, а також різноманітні типи зв'язків можливі для існування великого числа вуглеводнів. Різні вуглеводні відрізняються також ступенем насыщення воднем. Зазвичай, в молекулі будь-якого вуглеводню число атомів водню парне.

Алкани – вуглеводні, які мають найбільшу кількість атомів водню. Найпростіший алкан –  $\text{CH}_4$ , метан. Далі зі збільшенням кількості груп  $\text{CH}_2$  йдуть етан ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), пентан ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ), октан ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ). Ряд сполук, що схожі за хімічною будовою, мають схожі властивості, але відрізняються групою  $\text{CH}_2$ , називають гомологічним рядом.

Загальною рисою в будові насыщених вуглеводнів – одинарний  $\sigma$ -зв'язок між атомами Карбону. Атоми Карбону знаходяться у  $\text{sp}^3$ -гіbridизації і кожен утворює 4  $\sigma$ -зв'язки з Гідрогеном.

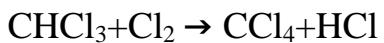
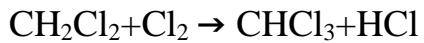
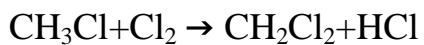
### **1.2. Хімічні властивості алканів**

У звичайних умовах алкани є хімічно інертними. Вони є стійкими до багатьох реагентів: не вступають у реакцію з концентрованою сульфатною та нітратною кислотами, з концентрованими лугами та не окислюються окисниками.

Хімічну стійкість алканів можна пояснити сильними зв'язками С-С та С-Н, а також неполярністю зв'язків. Для алканів характерні реакції, в яких виходять сполуки, де інші атоми заміщують атоми Гідрогену.

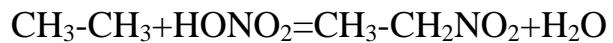
### 1.2.1. Галогенування.

При взаємодії алканів з бромом або хлором за високої температури утворюються продукти галогензаміщених алканів.



### 1.2.1. Нітрування (Реакція Коновалова)

Під дією нітратної кислоти на алкани за температури 140°C та незначному тиску відбувається реакція:



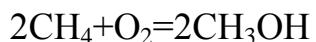
### 1.2.2. Крекінг

Відбувається гомолітичний розрив зв'язку С-С, що проходить під дією каталізаторів та при підвищенні температури. Під час крекінгу алкани розпадаються на алкени та нижчі алкани.



### 1.2.3. Окиснення

При окисненні метану киснем при різних каталізаторах отримують метиловий спирт, формальдегід та муршину кислоту.

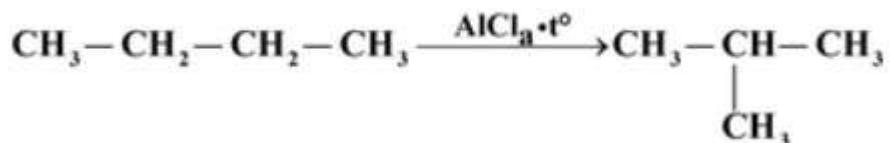


Окисненням бутану отримують оцтову кислоту в промисловості:



### 1.2.4. Ізомеризація

Алкани при певних умовах можуть перетворюватись в розгалужені



алкани.

## 1.3. Нафтова промисловість України – проблеми та перспективи

Україна належить до країн з надзвичайно ємнісним нафтовим внутрішнім ринком та нафтовими традиціями, що беруть свій початок з 1814р. Країна володіє надлишковими потужностями, потенційно здатними виробляти конкурентоздатну продукцію.

Після рекорду, поставленого в 1972 р. (видобуто 14,5 млн. т нафти і газового конденсату), видобуток нафти на території країни постійно скорочувався – протягом 1991-2000 рр. з 5,3 до 3,7 млн. т, і лише за останні три роки упав до 2,4 млн. т/рік (біля 8% сумарної потужності НПЗ, або п'ятої частини потреби внутрішнього ринку).

Причини зниження видобутку нафти:

- Виснаження запасів більшості родовищ;
- Зменшення об'ємів та зниження ефективності експлуатаційного буріння;
- Низька надійність сировинної бази;
- Постійне погіршення структури запасів (на протязі багатьох років в першу чергу добувались ті, доступ до яких був найлегшим);
- Різке скорочення пошуково-розслідуваних робіт. За останні 15 років не відкрито ні одного більшого або середнього по запасах родовища (вище 10 млн. т), а розвідані мають незначні запаси. Водночас потенційні ресурси нафти складають більше ніж 800 млн. т.

На сьогодні можна виділити наступні «болові точки» вітчизняної нафтопереробки:

1. Низька конкурентоздатність вітчизняних НПЗ. Відміна ввізного мита на нафтопродукти показала, що по відношенню ціна-якість українські переробники не в стані конкурувати із заводами Росії, Литви та Білорусі – країн, що в кінці 90-х років змогли здійснити реконструкцію та модернізацію своїх потужностей.

2. Критичний рівень залежності від імпорту нафти з єдиного джерела та кон'юнктури російського ринку. Так, починаючи з 2005 року російським наftовим компаніям стало вигідніше експортувати нафту в країни Європи або переробляти її на власних НПЗ, вивозячи вже готові нафтопродукти (в

тому числі і в Україну). Відповідно, зменшились об'єми поставок нафти на українські НПЗ.

3. Непрозорість паливного ринку. Як відомо, одним із завдань держави є проведення ефективної регулюючої політики. Але без достовірної цінової та балансової інформації держава не здатна вчасно та адекватно реагувати на прояв будь-яких кризових тенденцій.

4. Несприятлива податкова політика, перш за все, незадовільна ситуація щодо відшкодування ПДВ заводам-експортерам нафтопродуктів.

5. Практика різкого підвищення залізничних тарифів.

6. Важкий фінансовий стан галузі. Більшість НПЗ України закінчили 2007 фінансовий рік з втратами або мінімальним прибутком. У 2006-2007 рр. у нафтопереробній промисловості погіршились фінансові показники при зростанні вартості сировини, а отже і цін на нафтопродукти. На сьогодні більшість підприємств галузі не володіє достатніми обіговими коштами для стабільної роботи та власними фінансовими джерелами для реалізації програм модернізації та реконструкції, а держава не приділяє належної уваги тим заводам, що знаходяться в її власності.

Значна кількість невирішених проблем, і, як наслідок – незадовільний стан української нафтопереробки – свідчать про наявність в ній системної кризи. Але за умови проведення ефективної державної політики існують реальні перспективи не тільки для технічного та технологічного переоснащення вітчизняних НПЗ, але і для досягнення головної мети реформування – забезпечення українського споживача необхідною кількістю палива європейської якості за розумною ціною.

Як сказано вище, тенденція виробничого спаду зберігається на усіх нафтопереробних заводах. Це позначається і на виробництві моторних олив.

Товарні оливи в Україні продукували біля 20 підприємств, загальною потужністю до 800 тис. т на рік.

Більша частина асортименту моторних олив, що випускались, не мали визнаних у світі сертифікатів якості, що обмежувало їх потенційні можливості.

Моторні оливи в Україні сьогодні продають більш ніж 100-ми брендам, як українським, так і зарубіжним фірмам. Виготовляють чи фасують моторні півсинтетичні оливи лише 5 провідних українських компаній, з них півсинтетику для нових імпортних автомобілів пропонують лише 2 компанії. Звідси очевидна тенденція до зростання продаж імпортних моторних олив.

Основними виробниками моторних олив є АТ «Укртатнафта», ВАТ «Азмол», НВО «Агрінол», нафтооливний завод «Леол», ТзОВ «Маст», ЗТМ «Аріан». [6]

Зростання споживань олив в Україні пов'язано зі збільшенням автомобільного парку та пожвавленням промислового виробництва.

Весною 2020 р. низка виробників олив зупинили своє виробництво через введення акцизу на базову оливу.

#### 1.4. Сучасний стан та перспективи розвитку нафтопереробної промисловості України.

Розвиток нафтопереробної промисловості України є стратегічною задачею економічного росту, захисту національних інтересів і безпеки країни.

Одним із основних показників, що характеризує ефективність роботи нафтопереробної промисловості є глибина переробки нафти. На сьогодні цей показник становить 80,0% проти 75,6% в 2010 р.

Підвищеннем показника глибини переробки нафти можливо лише шляхом освоєння сучасних технологій – процесів каталітичного крекінгу, гідрокрекінгу, вісбрекінгу, коксування, ізомеризації. Освоєння таких процесів та поширення їх в схемах переробки заводів дасть можливість збільшити глибину переробки нафти до 85-90%, що дасть можливість приблизитись до показників економічно розвинених країн світу, де показник глибини переробки нафти становить 92-98%. [3]

Як свідчить світовий стаж роботи, ефективна робота НПЗ країн Заходу заснована на принципах диверсифікації поставок нафти, що дозволить не тільки забезпечити ритмічну поставку нафти на НПЗ, але й вибирати якісну сировину з урахуванням адекватної ціни.

### 1.5. Використання добавок для збільшення виходу світлих нафтопродуктів в первинних процесах переробки нафти.

Існуючі первинні процеси переробки нафти не забезпечують глибокого виділення паливних фракцій в первинних процесах переробки нафти. Зазвичай в мазутах залишається до 8-10% світлих паливних нафтопродуктів.

Застосування нелетучих добавок (ПАР) до вуглеводневих середовищ здатне надавати сильний вплив на такий показник, як тиск насиченої пари ( $P_{\text{нас}}$ ). Цей ефект може нести як позитивний характер, обумовлений збільшенням  $P_{\text{нас}}$ , так і негативний, викликаний зниженням  $P_{\text{нас}}$ . Позитивний ефект, пов'язаний з ростом  $P_{\text{нас}}$  створює можливість для зниження температур кипіння та покращення і полегшення розділу вуглеводнів при їхній розфракціюванні із складних природних систем, прикладом яких є нафта. [4]

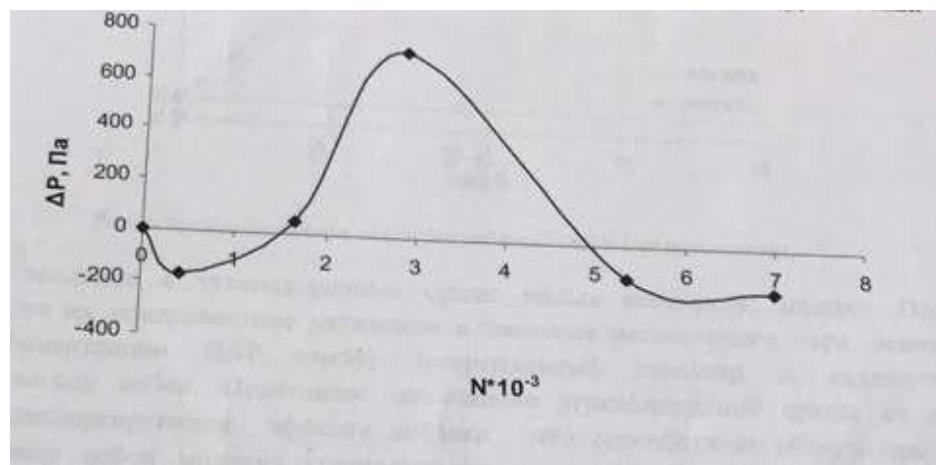


Рис. 1.1. Залежність концентрації добавки на  $P_{\text{нac}}$  гексану.

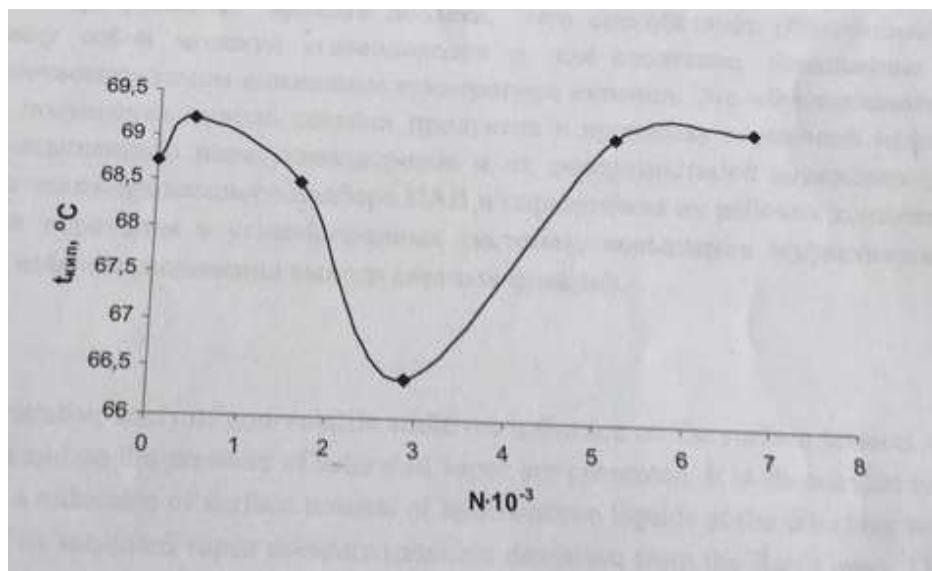


Рис.1.2. Вплив концентрації добавки на температуру кипіння.

На рис.1.1 та 1.2 представлені графіки впливу концентрації добавки на  $P_{\text{нac}}$  гексана і відповідний вплив її на температуру кипіння ( $T_{\text{kip}}$ ).  $T_{\text{kip}}$  чистого гексана та гексана з добавкою вимірювалась за допомогою чутливого вимірювальної системи на основі термопари і відповідної комп'ютерної

програми і фіксування отриманих даних. З рисунку видно чіткий антибатний характер залежності збільшення  $P_{\text{нас}}$  і відповідного зниження  $T_{\text{кип}}$  від концентрації добавки. І ці залежності носять екстремальний характер.

Як видно з рис.1.4 найбільший вплив добавка має на початок кипіння і на сумарний вихід світлих нафтопродуктів . Також значно збільшується вихід світлих нафтопродуктів, до 10%. При досягненні температури в  $311^{\circ}\text{C}$  без добавки перегонка нафти закінчується, що обумовлюється значними міжмолекулярними взаємодіями вуглеводних фракцій, що залишились і великим поверхневим натягом на границі розділу фаз рідина-пар. Це призводить до зниження тиску насиченої пари. Без добавки підвищити тиск насиченої пари до значення, необхідного для продовження процесу дистиляції можна лише за температури вище  $320^{\circ}\text{C}$ .

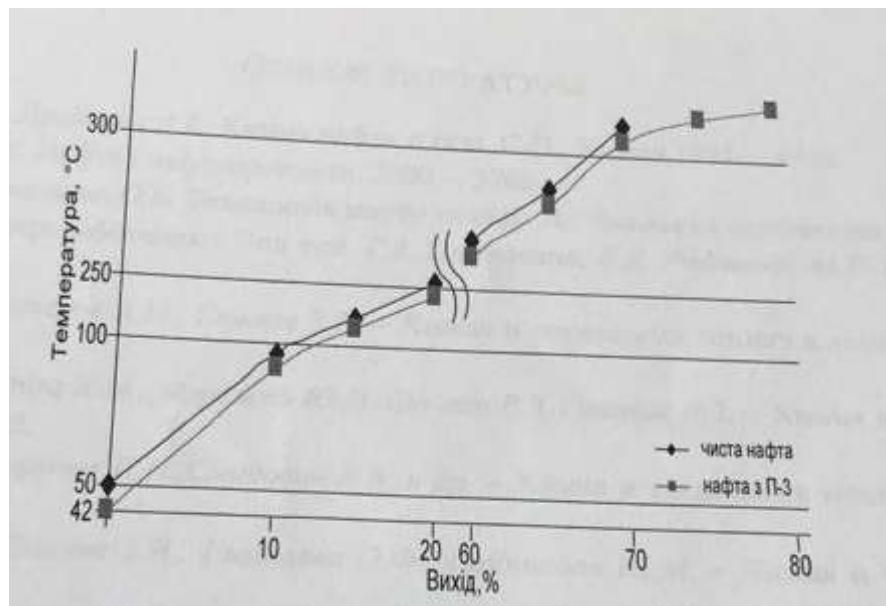


Рис. 1.4. Криві перегонки нафти без добавки ПАР та в її присутності.

Аналізуючи вищепеределі результати , можна зробити висновок, що нелетючі добавки можуть значно вплинути на хід розфракціювання вуглеводневих рідин. Ефект добавки проявляється в таких параметрах, як :

зниження температури початку кипіння, прискорення процесу дистиляції при одних і тих самих термодинамічних умовах, зниження температури кінця кипіння і збільшення відбору світлих фракцій нафти.

Вище перераховані результати можна отримати при досягненні умов позитивного відхилення від закону Рауля.

### 1.6. Маржа нафтопереробки і фактори її росту в Україні

Чисельне підвищення світових цін на нафту негативно позначилось на маржинальному доході НПЗ, особливо тих, що працювали за простою схемою переробки сировини, де вихід світлих нафтопродуктів складав до 70%. Такими, наприклад, є практично всі побудовані на Україні НПЗ, тоді як в країнах ЄС домінують підприємства з класичною (вихід світлих продуктів – до 85%) та глибокою переробкою (більше 90%), а в США – переважно з глибокою переробкою.

Висока глибина переробки на НПЗ країн Заходу досягається високою часткою вторинних поглиблюючих процесів, а також використанням більш якісних нафт.

Будівництво мало- та середньотонажних НПЗ на основі сучасних інженерних рішень є одним із пріоритетних напрямків розвитку нафтопереробки. Створюальні на основі сучасних інтегрованих процесів глибокої переробки нафти і облагородження світлих дистилянтів вони забезпечать високу економічну ефективність переробки і швидку окупність капіталовкладень. Невеликі виробництва можуть бути точно зорієнтовані на задоволення існуючих і прогнозних потреб конкретних ринків збути та оптимально розташовані поблизу споживачів або джерел сировини.

При використанні сучасних термічних технологій глибина переробки може бути забезпечена на рівні 98-99% при мінімуму капіталвкладів за ці цілі. Однак початковий рівень капіталвкладів буде досить високим через

низьку якість прямогінних бензинів. Найбільш ефективним рішенням для переробки нафти такого типу буде НПЗ газо-бензинового або нафтохімічного профілю.

Після повного укомплектування процесами НПЗ зможе виробляти 9-15% зріджених вуглеводневих газів, 27-38% автобензинів, 38-45% авіакеросинів та дизельних палив і 1-16% флотських або топочних мазутів.

Легкі нафти за хімічним складом відносяться до типу нафтопарафінових та нафто-ізопарафінових. Вони містять 60-70% світлих фракцій, причому бензини характеризуються високим октановим числом, а дизельні палива – високим цетановим числом. Атмосферний залишок, одержуваний в кількості 30-40%, може перероблятись вторинними процесами з отриманням легких дистилянтів, 8-10% неокислених бітумів або 3-4% малосернистого нафтового коксу. При цьому можливе вироблення збалансованого асортименту моторних палив, як світлих, так і темних.

При використанні технології кваліфікованої переробки залишків глибина переробки нафти на НПЗ може бути забезпечена на рівні 83-85% (термоакустичний крекінг), 90-92% (сповільнене коксування) і 97-98% (гідрокрекінг) при відповідних капіталвкладень. Переробка середніх нафт на НПЗ паливного профілю дасть найбільш збалансований асортимент товарної продукції, що включає і затребуваний місцевими ринками асортимент темних нафтопродуктів. Після повного комплектування процесами НПЗ зможе виробляти до 5-6% знижених вуглеводневих газів, 17-30% автобензинів, 55-60% авіакеросинів і дизельних палив і 20-25% мазутів або 14-16% бітумів.[1]

## 1.7. Потреба сучасних європейських палив у паливних присадках.

В Євросоюзі технічні умови на моторне паливо контролюється Європейським комітетом по стандартизації (CEN). По відношенню бензину і дизельного палива діє два стандарти, що забезпечують уніфікацію якості палива. Дані стандарти встановлюють властивості палива, які прописані у директиві Європейського комітету 98/70/ЕС, дані для якої були отримані за допомогою дослідження, яке проводилось в Європі на початку 90-х років, яке називалось Європейська програма по контролю викидів, палив та технологій двигунів (EPEFE). Виявлені основні властивості палива лягли в основу стандартів, що були опубліковані Європейським комітетом по стандартизації (CEN).[1]

В результаті були опубліковані два стандарти для бензину та дизельного палива: EN 228 – бензин; EN 590 – дизельне паливо. Дані стандарти регулярно переглядаються комітетом по стандартизації, змінюються та періодично публікуються. В даному документі представлені основні властивості, які прописані в технічних умовах на бензин та дизельне паливо, а також те, яким чином присадки можуть допомогти нафтопереробним компаніям забезпечити відповідність даним технічним умовам.

## **EN 228. Бензин**

Технічні умови EN228 на бензин змінювались протягом часу, щоб відобразити зміни в законодавстві, пов'язані з якістю повітря та технічними рішеннями для транспортних засобів. Основні зміни з'явились з 1993 р. і були пов'язані зі зниженням вмісту ароматичних речовин і бензолу, зниженням вмісту сірки.

Таблиця 1

Основні властивості бензину, які можна покращити за допомогою присадок

Октанове число	Застосування високоефективних антидетонаційних присадок при низьких концентраціях надає нафтопереробним підприємствам велику гнучкість в забезпеченні відповідності технічним умовам на октанове число.
Стабільність	Антиоксиданти і дезактиватори металів широко застосовуються, щоб збільшити стабільність палив і дозволити використання продуктів крекінгу.
Корозія	Інгібітори корозії можуть застосовуватись для захисту від утворення іржі в розпредільчих системах та паливних системах автомобіля.
Оксигенати	Утворення оксигенатів може бути нейтралізовано за допомогою використання інгібітору корозії для кисневмісних видів палив, які стабілізують значення pH, запобігають корозії та захищають обладнання, що використовується для зберігання і розподілу палива, а також всієї паливної системи автомобіля.
Миюча здатність	Зниження викидів, покращені дорожні якості автомобіля, зносостійкість та паливна економічність завдяки чистоті двигуна.

### **EN 590. Дизельне паливо**

Так само, як і у випадку з бензином, технічні умови EN590 для дизельного палива змінювались протягом часу, щоб відобразити зміни в законодавстві, що зв'язані з якістю повітря та технічними рішеннями для транспортних засобів. Основні зміни з'явилися з 1993 р. і стосувались цетанового числа і зниження вмісту сірки.

Таблиця 2

Основні властивості дизельного палива, які можна покращити за допомогою присадок

Цетанове число	Застосування присадок, що підвищують цетанове число, може надати позитивний ефект на холодний пуск двигуна, димність, вихлопні гази, споживання палива, шум двигуна і термін служби двигуна.
Стабільність	Антиоксиданти и дезактиватори металу широко застосовуються з метою збільшення стабільності палива до окислення, термостійкість та стабільність при зберіганні і дозволить використання продуктів крекінгу.
Можливість експлуатації в умовах пониженої температури	Типи твердих парафінів в дизельному паливі залежать від вибору сирої нафти і застосованої технології нафтопереробки. Дизельні палива високої ступені очистки часто потребують спеціально розробленої присадки, що покращує холодотекучість. За допомогою правильно підібраної присадки низькотемпературні властивості палива можуть бути покращені.
Вміст сірки – змащувальна здатність	Сіркоочищення часто приводить до сильного зниження змащувальна властивості палива. Для того, щоб забезпечити відповідність палива технічним умовам на змащувальну здатність і забезпечити захист паливної системи автомобіля, необхідно використовувати присадку, що підвищує змащувальну здатність.

Вміст сірки – електропровідність	Сіркоочищення часто призводить до зниження електропровідності. Паливо з низькою електропровідністю скильне до електростатичному зайнанню. Даний ризик можна усунути використанням присадок, що знімають статичну електрику.
Вміст сірки – контроль за утворенням перекисів	Сіркоочищення також видаляє природні антиоксиданти, які наявні в дизельному паливі. Через це паливо піддається утворенню перекисів при зберіганні. Можна відновити застосуванням антиоксидантів.
Миюча здатність	Багатофункціональні пакети миючих присадок для дизельного палива можуть забезпечити: зниження викидів, рівень шуму і піноутворення палива. Покращення дорожніх властивостей автомобіля, паливної економічності та стабільності палива.

В Європі технічні умови на бензин і дизельне паливо жорстко контролюється та регламентовані законодавством через Європейський комітет по стандартизації (CEN). Для досягнення значень, вказаних в EN 228 і EN 590 використовують різні присадки.

#### 1.8. Висновки до розділу

В розділі наведені основні властивості алканів. Описані основні реакції. Також описаний сучасний стан нафтової промисловості в Україні, фактори її розвитку та порівняння з європейськими. Пояснюється потреба паливних присадок в сучасних паливах.

## РОЗДІЛ 2. ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

### 2.1. Загальна характеристика поверхнево-активних речовин

Поверхнево-активними речовинами називають такі хімічні з'єднання, які при розчиненні або диспергуванні у рідині вибірково адсорбуються на поверхні розділу фаз, що у свою чергу визначає сукупність їх фізико-хімічних чи хімічних властивостей, які мають практичне значення.

До основних фізико-хімічних властивостей ПАР, на яких засновано багато технологічних процесів, у тому числі й ті, що виконуються на збагачувальних фабриках, можна віднести: зниження поверхневого натяжіння, поверхнева активність, критична концентрація міцелоутворення, змочування та гідрофобізація, емульгування, піноутворення, стабілізація та ін.

На властивості ПАР впливає не тільки число, але й порядок сполучення окремих атомів, що входять до складу молекул.

Властивостями, за якими відрізняються ПАР, є:

- зниження поверхневого натягу у дуже розбавлених розчинах у наслідок адсорбції та орієнтації молекул на поверхні розділу фаз;
- утворення міцел (рис. 2.1.) за умови підвищення відповідної концентрації розчину ПАР у наслідок зниження вільної енергії системи.

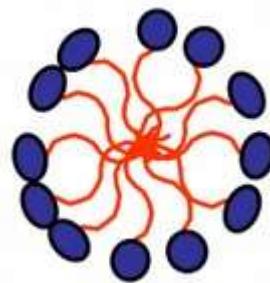


Рис. 2.1. Міцела

Усі синтетичні ПАР є дифільними сполуками, що складаються з гідрофобної та гідрофільної частини.

Гідрофільною частиною служать карбоксильна  $\text{COO}^-$ , сульфатна  $\text{OSO}_3^-$  та сульфонатна  $\text{SO}_3^-$  групи, а також поєднання гідрофільних залишків з групами ефірної —  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ , полігліколевої —  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ , або групами, які містять азот.

Гідрофобна частина складається переважно з парафінного ланцюга, прямого чи ветвистого, бензольного або нафталинового кільца з алкільними радикалами.[7]

Можна стверджувати, що можливість використання ПАР носить майже універсальний характер, тому що кожний виробничий процес так або інакше пов'язаний із взаємодією поверхні.

Поверхнево-активні речовини, що застосовуються в даний час, діляться на 4 класи:

- аніонні ПАР (рис. 2.2.) — з'єднання, які у водних розчинах дисоціюють з утворенням аніонів, що обумовлюють поверхневу активність. Серед них найбільше значення мають лінійні алкілбензосульфонат, сульфати і сульфоєфіри жирних кислот;

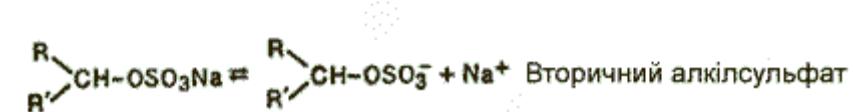
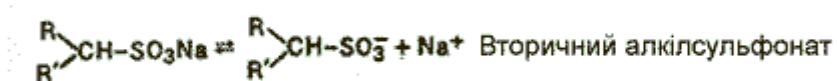
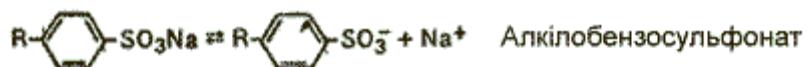


Рис. 2.2. Аніонні поверхнево-активні речовини

- амфотерні ПАР (рис. 2.3.) — з'єднання, які у водних розчинах іонізуються і поводяться залежно від умов (головним чином від pH — середовища), тобто в кислому розчині проявляють властивості катіонних ПАР, а в лужному розчині — аніонних ПАР. Серед основних

амфотерних ПАР слід зазначити алкілбетаїни, алкіламінокарбонові кислоти, похідні алкіл імідазолінів, алкіламіноалкансульфонати;

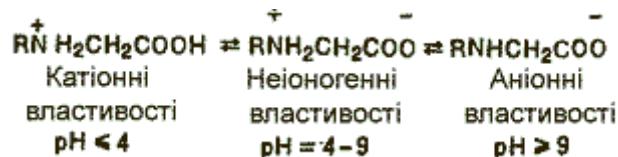


Рис.2.3. Амфотерні поверхнево-активні речовини

- неіоногенні ПАР (рис. 2.4.) — з'єднання, які розчиняються у воді, не іонізуючись. Розчинність неіоногенних ПАР у воді обумовлюється наявністю в них функціональних груп. Як правило, вони утворюють нітрати у водному розчині унаслідок виникнення водневих зв'язків між молекулами води і атомами кисню поліетіленгліколевої частини молекули ПАР. До них відносяться: полігліколеві ефіри жирних спиртів і кислот, полігліколеві ефіри амідів жирних кислот, що ацилюють або алкіловані полігліколеві ефіри алкіламідів.

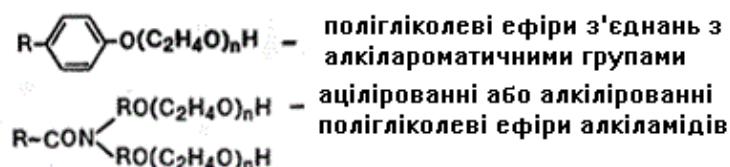


Рис.2.4. Неіоногенні поверхнево-активні речовини

- катіонні ПАР (рис. 2.5.) — з'єднання, які у водному розчині диссоціюють з утворенням катіонів, що визначають поверхневу активність. Серед катіонних ПАР найбільше значення мають четвертинні амонієві з'єднання, імідазоліни, жирні аміни [8].

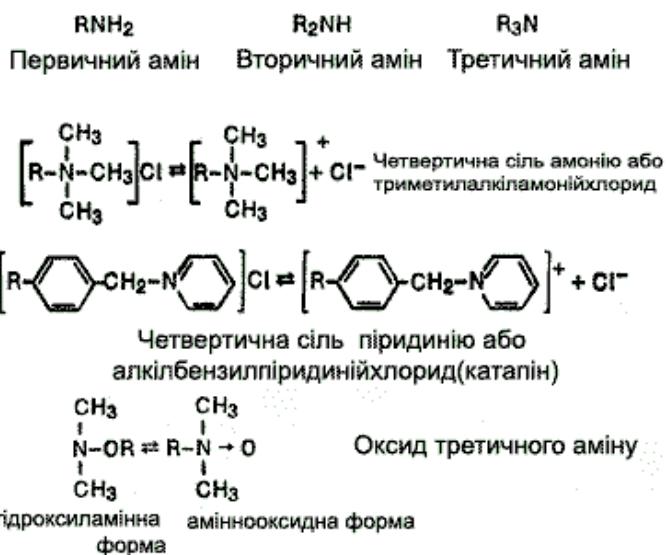


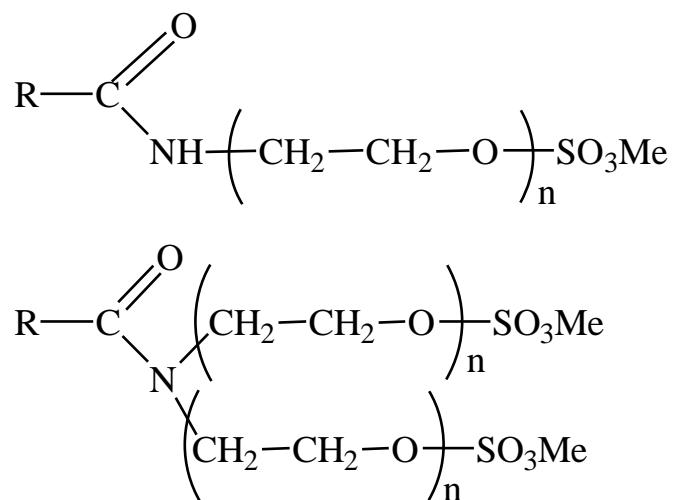
Рис.2.5. Катіонні поверхнево-активні речовини

### 2.1.1. Аніонні ПАР

Це поверхнево-активні речовини, у яких гідрофільна частина молекули несе негативний заряд, такий як  $\text{R}-\text{COO}^-$ ,  $\text{RSO}_4^-$  або  $\text{RSO}_3^-$ , де R являє собою органічну групу. Аніонні ПАР - це електроліти, а поверхнево-активний іон - це аніон, коли ПАР дисоціюють у воді. Аніонні поверхнево-активні речовини адсорбуються на різних видах субстратів і надають їм аніонний заряд. Ця дія аніонної поверхнево-активної речовини сприяє сильному миючому засобу та високій піноутворювальній здатності агента. Отже, аніонні поверхнево-активні речовини використовуються найбільш широко і широко в миючих засобах, шампунях та засобах для очищення тіла [19].

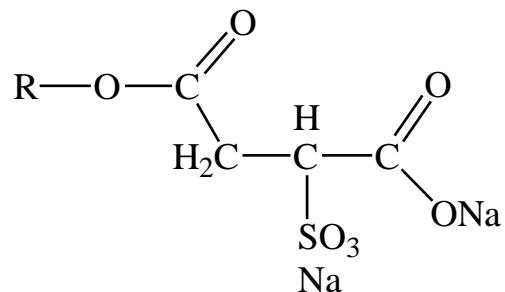
Деякі аніонні поверхнево-активні речовини, такі як додецилсульфат натрію (SDS), також відомий як лаурилсульфат натрію (SLS), використовуються для створення умов занурення під час досліджень вивільнення ліків *in vitro* для розробки нових лікарських засобів. Він дуже добре розчиняється у воді та має бактеріостатичну дію щодо грампозитивних бактерій. Тому лаурилсульфат натрію також знаходить застосування як передопераційний очищувач шкіри та в лікувальних шампунях.

Інші приклади аніонних поверхнево-активних речовин включають мила з лужних металів та амонію, такі як стеарат натрію, мила з двовалентних та тривалентних металів, такі як олеат кальцію, амінні мила, такі як триетаноламін олеат та ін. Крім перерахованих вище ПАР широко застосовуються сульфати гліцеридів аліфатичних кислот, наприклад, касторової олії і сульфопохідні моно- і диетаноламіди аліфатичних кислот.

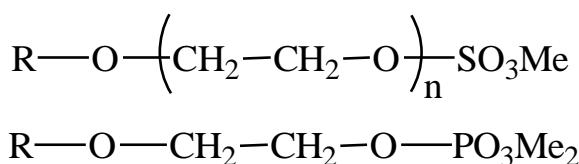


Також до основних аніонних ПАР відносять:

- Алкілсульфосукцинати



- Алкілетоксісульфати і алкілетоксіфосфати



## 2.1.2. Неіоногенні ПАР

Неіоногенні поверхнево-активні речовини - це поверхнево-активні речовини, що містять ефірні  $[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}]$  та / або гідроксильні  $[-\text{OH}]$  гідрофільні групи. Вони складають найбільшу частину ПАР. На відміну від аніонних та катіонних ПАР, неіоногенні ПАР є неелектролітами; тобто їх гідрофільні групи не іонізуються при будь-якому значенні pH [1].

Неіоногенні поверхнево-активні речовини зазвичай використовуються для стабілізації емульсій масло-вода та вода-масло. Оскільки неіоногенні поверхнево-активні речовини не містять іонізуючої групи, їх властивості набагато менш чутливі до змін pH середовища та присутності електролітів. Крім того, вони мають менше взаємодій із клітинними мембранами порівняно з аніонними та катіонними ПАР. Таким чином, неіоногенні поверхнево-активні речовини є кращими для пероральних та парентеральних препаратів через їх низьке подразнення тканин та токсичність.

Приклади неіоногенні поверхнево-активних речовин включають ефіри сорбітану жирних кислот, полісорбати та полоксамери. Ефіри сорбітану жирних кислот, такі як монопальмітат сорбітану, є розчинними в маслі емульгаторами, що сприяють утворенню без емульсій. Поліетиленгліколеві сорбітанові ефіри жирних кислот - це водорозчинні емульгатори, що сприяють утворенню масових емульсій. Плюроніки - це блок-сополімери гідрофільного поля (окситетилену) (ПОЕ) та гідрофобного поля (оксипропілену) (ПОП), представлені загальною формулою ПОEnПОПm-ПОEn, де n та m представляють кількість ОЕ та ОП відповідно.

Залежно від будови гідрофобної частини молекули, тобто в залежності від того, які вихідні речовини слугують основою - протонодонорами для окситетилування, неіоногенні ПАР ділять на 11 груп. У загальному вигляді брутто-формули найбільш поширені окситетильованих продуктів наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

## Окситетильовані продукти

Формула ПАР	Назва класу
$R-\left(O-CH_2CH_2O\right)_nH$	Окситетильовані (оксиалкіловані) спирти
$R-C(=O)-O-\left(CH_2CH_2O\right)_nH$	Окситетильовані (оксиалкіловані) алкіл карбонові кислоти
$R-C_6H_4-O-\left(CH_2CH_2O\right)_nH$	Окситетильовані (оксиалкіловані) алкілфеноли
$R-N(H)-\left(CH_2CH_2O\right)_nH$	Окситетильовані (оксиалкіловані) алкіламіни
$R-C(=O)-NH-\left(CH_2CH_2O\right)_nH$	Окситетильовані (оксиалкіловані) алкілоламіди алкіл карбонових кислот

## 2.1.3. Катіонні ПАР

Катіонні ПАР дисоціюють у воді на амфіфільний катіон та аніон, найчастіше галогенного типу. Дуже велика частка цього класу відповідає сполукам азоту, таким як солі жирних амінів та четвертинних амоніїв, з одним або кількома довгими ланцюгами алкільного типу, часто похідними природних жирних кислот [18]. Ці поверхнево-активні речовини, як правило, дорожчі за аніонні, через реакцію гідрування під високим тиском, яка повинна проводитися під час їх синтезу. Як наслідок, вони використовуються лише у двох випадках, коли немає дешевшого замінника, тобто як

бактерицид та як позитивно заряджена речовина, яка здатна адсорбуватись на негативно заряджених підкладках для отримання антистатичного та гідрофобного ефекту, часто великого комерційного значення, такого як пригнічення корозії.

#### 2.1.4. Амфотерні ПАР

Коли окрема молекула ПАР виявляє як аніонну, так і катіонну дисоціації, її називають амфотерною або цвіттеріонною. Це стосується синтетичних продуктів, таких як бетайни або сульфобетайни, та природних речовин, таких як амінокислоти та фосфоліпіди.

Деякі амфотерні поверхнево-активні речовини нечутливі до pH, тоді як інші катіонні при низькому pH та аніонні при високому pH, з амфотерною поведінкою при проміжному pH. Амфотерні поверхнево-активні речовини, як правило, досить дорогі, і, отже, їх використання обмежується дуже спеціальними програмами, такими як косметика, де їх висока біологічна сумісність та низька токсичність є першочерговими.

За останні два десятиліття було представлено новий клас поверхнево-активних речовин, так звані полімерні поверхнево-активні речовини або поверхнево-активні полімери, які є результатом об'єднання однієї або декількох високомолекулярних структур, що мають гідрофільні та ліпофільні властивості, або як відокремлені блоки, або як транспланнати. Зараз вони дуже часто використовуються при формулуванні таких різних продуктів, як косметика, фарби, харчові продукти та добавки для виробництва нафти.

## 2.2. Класифікація властивостей речовин

Фізичні та хімічні властивості органічних сполук залежать від маси молекул, розташування в ній атомів, взаємодії молекул одна з одною (міжмолекулярні сили або зв'язки) та атомів в молекулі (внутрішньомолекулярні сили або зв'язки).

Зазвичай виділяють три види властивостей:

1. Властивості, які залежать тільки від загального числа молекул, - колігативні. До них відносяться: об'єм моля газу, тиск ідеальних газів, осмотичний тиск, підвищення температури кипіння і зниження температури затвердіння.

2. Властивості, величина яких може бути виражена як сума величин властивостей окремих атомів або груп атомів, що входять до молекули, - адитивні. Як приклад можна привести молекулярну рефракцію, теплоту згорання і т.д.

3. Властивості, обумовлені наявністю певних атомів або груп атомів і їх розташуванням в просторі, - конститутивні. Характерно, що вони проявляються лише при певному з'єднанні атомів між собою. Прикладом можуть слугувати дипольні моменти, але тільки в тому випадку, якщо в молекулі один диполь. Іншим прикладом є забарвлення сполуки завдяки наявності певних хромофорних груп. Колігативні властивості речовин є функцією кінетичної енергії  $RT$ , а адитивні властивості - функцією маси молекули і молекулярних сил.

Щоб зрозуміти зв'язок фізичних властивостей речовин з їх будовою, необхідно знати природу сил, що діють між молекулами. До сих пір не існує суворої теорії межмолекулярних сил. Суть сучасних теорій зводиться до того, що виявлені три найбільш ймовірні причини, що зумовлюють міжмолекулярну взаємодію неіоногенних сполук (сили Вандерваальса) - взаємодія постійних диполів (орієнтаційні сили Кеєзома) -, взаємодія наведених диполів (індукційні сили Дебая); взаємодія миттєвих диполів,

утворених завдяки певному положенню електронів в молекулі (дисперсійні сили Лондона).

Орієнтаційні та індукційні сили часто не поділяють, називаючи їх суму полярними силами. Під дисперсійними силами ми розуміємо універсалні сили, обумовлені флюктуацією електронної густини і в чистому вигляді вони проявляються у неполярних молекулах (таких, як парафінові вуглеводні, благородні гази і т. д.) незалежно до того, якою формулою описується взаємодія (Лондона, Ліфшиця, Фольмера та ін.). Під полярними силами ми будемо розуміти сили, обумовлені наявністю дипольного моменту у молекул, також незалежно до агрегатного стану речовини і до формули, яка описує взаємодію.

До цих трьох видів сил можна додати сили слабкої хімічної взаємодії типу водневих зв'язків і слабких комплексоподібних взаємодій. Іноді водневі зв'язки не виділяють з орієнтаційних сил, відзначаючи їх однакову природу. Мелвін-Хьюз відносить до міжмолекулярних сил взаємодію між іонами, хоча в рівному ступені їх можна віднести до внутрішньо молекулярних зв'язків в рівному ступені.

Іноді при розрахунках дослідники не розділяють міжмолекулярні сили Вандерваальса на складові, а використовують напівемпіричні прийоми, що дають суму сил. Експериментальними характеристиками міжмолекулярної взаємодії є наступні. Теплота і робота випаровування при невеликих тисках насиченої пари - це ті реальні енергії, які необхідні, щоб перенести молекули з потенційної ями в рідини на нескінченно віддалені один від одної відстані, на яких міжмолекулярною взаємодією можна знехтувати, тобто в ідеальний газ. Добре корелюється з міжмолекулярною взаємодією діелектрична проникність і її функції.

Складні властивості, які є функцією ряду простих, не завжди можна віднести до того чи іншого виду. Тоді зручно виділити фактори, що визначають дану властивість, і проаналізувати кожен фактор окремо.

Крім того, властивості речовини бувають двовимірними - поверхневими, тривимірними - об'ємними і чотиривимірними - об'ємними, що змінюються в часі. Найбільш простими є двовимірні властивості, що й зумовило більш глибоку розробку їх теорії.

Колігативні властивості. Такий вид властивостей найбільш зручний для розрахунку, так як є загальним для всіх речовин. Однак колігативність виконується не при всіх умовах, наприклад, при високих концентраціях грають роль ускладнюючі фактори. Класичні приклади колігативних властивостей – тиск Р та мольний об’єм V газу. При низьких концентраціях добре виконується рівняння:

$$PV=RT \quad (2.1)$$

Але при високих концентраціях потрібно вводити поправки на міжмолекулярну взаємодію і власний об’єм молекул і колігативність порушується.

Конститутивні властивості ПАР. Характерні особливості будови молекул ПАР- полярна голова і неполярний хвіст - обумовлюють інтерес до такої властивості, як дипольний момент молекули, який у випадку аліфатичних молекул є

типову конститутивну властивістю. Дійсно, з наведених нижче даних видно, що дипольний момент молекул ПАР практично не змінюється в гомологічної ряду і залежить лише від полярної групи.

Дипольні моменти гомологів первинних амінів та меркаптанів, отримані в бензолі наведені в таблиці 2.2. [20].

Таблиця 2.2

Дипольні моменти гомологів первинних амінів та меркаптанів,  
отримані в бензолі

Аліфатичний радикал	Амін	Меркаптан
Метил	1,46	1,26
Етил	1,40	1,38-1,48
Пропіл	1,26-1,35	1,33-1,51
Бутил	1,32-1,45	1,32-1,53
Аміл	1,55	1,50
Гексил	1,3-1,59	-
Гептил	1,60	1,55
Октил	1,41	-

У разі наявності кількох полярних груп в молекулі, що володіють диполями, сумарний момент адитивний, проте їх слід складати векторно, бо дипольний момент – векторна величина.

Зв'язки C-H, хоча і мають відмінне від нуля значення дипольного моменту, але в аліфатичних граничних з'єднаннях і їх похідних взаємно компенсуються, даючи нуль. При знаходженні декількох полярних груп в одному атомі вуглецю адитивність порушується, завдяки взаємному впливу. При знаходженні полярних груп в різних атомах вуглецю слід враховувати загальоване або вільне обертання.

**Адитивні властивості ПАР.** До адитивних властивостей ПАР відносяться геометричні характеристики молекул і властивості, що зумовлені молекулярними силами. Адитивність особливо важлива для поверхнево-активних речовин, які при адсорбції на поверхнях взаємодіють окремими групами з різними фазами. Будова молекул ПАР (полярна група – «голова» і неполярна – «хвіст») полегшує дослідження їх властивостей: вони володіють рядом адитивних властивостей, які просто інтерпретуються і піддаються

розрахунку, при цьому необхідно знати взаємодію різних груп з різними фазами та поверхнями.

### 2.3. Висновки до розділу

В розділі наведена загальна характеристика поверхнево-активних речовин. Наведена їхня будова та їхня класифікація. Також була наведена класифікація властивостей.

## РОЗДІЛ 3. Тиск насиченої пари та вплив ПАР на нього.

### 3.1. Тиск насиченої пари в різних системах

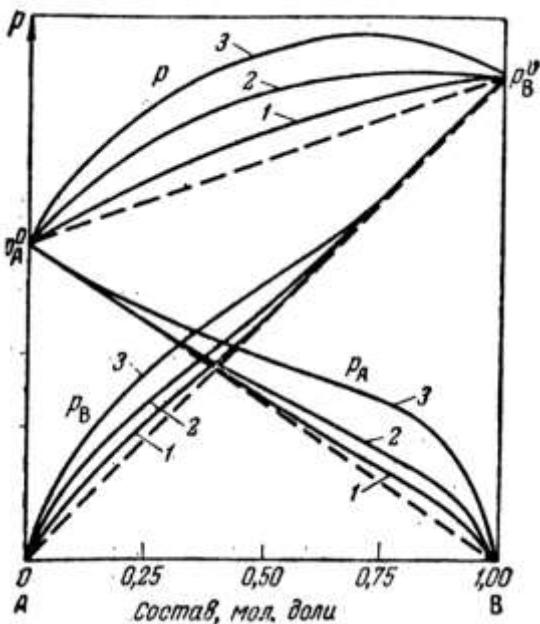


Рис. 3.1. Залежність загального і парціального тисків пару від складу в системах з позитивним відхиленням (криві 1,2,3 відносяться до систем з різними відхиленнями)

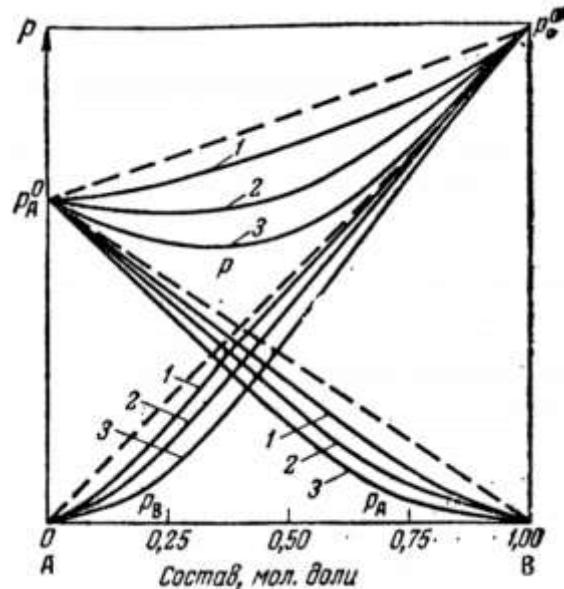


Рис. 3.2. Залежність загального і парціального тисків пару від складу в системах з негативним відхиленням (криві 1,2,3 відносяться до систем з різними відхиленнями)

На рис. 3.1 та 3.2 показані типові криві залежності тиску пари від складу розчину в системах, властивості яких відхиляються від властивостей простіших систем.

Відхилення кривих «тиск пару-склад» від лінійної залежності в сторону більших значень (рис. 3.1) прийнято називати позитивними, а відхилення в сторону менших значень (рис. 3.2) – негативними.[2]

Суміші з позитивним відхиленням тиску пари утворюються із чистих компонентів більшою частиною з поглинанням теплоти. Ці дві властивості,

звісно, пов'язані між собою, так як поглинання теплоти при утворенні суміші призводить до зменшення кількості теплоти, необхідної для перетворення рідини в пар, що при інших рівних умовах полегшує процес випаровування. Тому, тиск пари кожного даного компоненту над розчином стає більшим, ніж у випадку простішої системи. В таких системах утворення розчину здебільшого також супроводжується деяким збільшенням об'єму, однак нерідко зустрічаються і зворотні випадки.

Суміші з негативним відхиленням тиску пари утворюються з чистих компонентів зазвичай з виділенням теплоти. Внаслідок чого, теплота випаровування компонентів з розчину виявляється більшою, ніж чистого компоненту. Тому тут тиск насиченої пари виявляється меншим, ніж відповідних найпростіших розчинів. Утворення розчину з компонентів супроводжується в даному випадку здебільшого (але також не завжди) зменшенням об'єму.

Найбільш важливими факторами у відношенні причин таких відхилень є зазвичай процеси, пов'язані зі зміною середньої величини частинок рідини. Сюди відносяться як зменшення величини частинок внаслідок часткової або повної дисоціації тих асоційованих комплексів, які могли бути в одному із компонентів в чистому вигляді, так і збільшення частинок внаслідок утворенню з'єднань між молекулами компонентів. Зменшення асоціації викликає поглинання теплоти при утворенні розчину, полегшує випаровування молекул та призводить до позитивних відхилень тиску пари. Утворення сполучень викликає протилежний ефект.

Прикладом систем, в яких відбувається розпад асоційованих комплексів одного компоненту, можуть служити системи із спиртів з вуглеводнями, особливо найпростіших спиртів з вуглеводнями гравічного ряду. Комpleksi із молекул спирту, попадаючи в середовище неполярного розчинника, зазнають розпаду, причому в дуже розбавлених розчинах цей процес доходить до розпаду на окремі молекули. Тому утворення розчину супроводжується значним поглинанням теплоти (що витрачається на розпад

комплексів, наприклад, асоційованих молекул спирту при розчиненні його у вуглеводні граничного ряду) і розчин, що утворився володіє значним позитивним відхиленням тиску пари від лінійної залежності (пов'язаним з тим, що для виділення із рідини одиночних молекул необхідно менше енергії, ніж для виділення молекул, утворених в комплекси).

В якості прикладу систем, в яких утворюються з'єднання між молекулами компонентів (і не протікають в помітній ступені інші процеси), можна назвати систему ефір-хлороформ. В подібних системах утворення розчину супроводжується значним виділенням теплоти і спостерігаються негативні відхилення кривих тиску пари-склад від лінійної залежності.

Третім фактором, що викликає відхилення властивостей розчинів від властивостей найпростіших систем, є тяжіння між молекулами компонентів. В системах із компонентів, схожих між собою, сили тяжіння між молекулами різних компонентів слабо відрізняються від сил тяжіння однакових молекул, тому при утворенні розчину умови існування молекул даного компоненту сильно не змінюються і розчини ведуть себе як найпростіші. Якщо ж розчин утворюється із несхожих компонентів, то сили тяжіння між молекулами різних компонентів будуть відрізнятись від сил тяжіння однорідних молекул та умови існування молекул даного компонента в розчині будуть відрізнятись від умов існування їх в чистому компоненті. Третій фактор ніколи не викликає таких сильних відхилень, які можуть викликати перші два (зміна ступеню асоціації та утворення з'єднань), але він діє в більшості систем і при відсутності впливу перших двох факторів. Вплив третього фактору може бути різним як по величині, так і по знаку.

### 3.2. Методи дослідження впливу ПАР на поверхневий натяг і тиск насиченої пари вуглеводнів

Існуючі процеси первинної переробки нафти не забезпечують глибокого виділення паливних фракцій і не дозволяють використовувати природний потенціал сирої нафти, понижуючи технічно-економічні показники виробництва.

Підвищення виходу світлих нафтопродуктів може бути досягнуто за рахунок вакуумних технологій перегонки та вторинних процесів, які дають змогу додатково отримувати 30-35% паливних фракцій. Однак вони є енергоємними, потребують значних затрат і дорогої обладнання [5].

Модифікація наftovих систем добавками ПАР, а також вплив на них фізичних факторів, так як електромагнітні та інші поля можуть істотно впливати на їхні фізико-хімічні властивості та фазові переходи.

Так, спостерігається екстремальний характер залежності діелектричної проникності та електропровідності мазутів від вмісту в них модифікованих ПАР. Подібний вплив активуючі добавки дають на структурну та динамічну в'язкість вуглеводніх середовищ. Утворення колоїдних дисперсій міцелярної будови у вуглеводніх розчинах ПАР досліджено рентгенівським та методом світlorозсіювання.[11]

Для визначення впливу добавки на  $P_{\text{нас}}$  вуглеводневого середовища була створена установка, схема якої наведена на рис. 3.1. Комірки з чистим вуглеводнем і тим, що містить добавки ПАР, витримували в повітряному термостаті до постійного значення стовпців води в дифманометрі, що свідчило про досягнення рівноваги між вуглеводнем та його насиченим паром. Параметром, по якому виявляли вплив досліджуваної добавки, була різниця висот стовпців робочої рідини дифманометра, що характеризувало відмінність між тиском насиченої пари вуглеводню з певним вмістом ПАР та

чистим розчинником в рівномірних станах обох систем при однакових умовах:

$$\Delta P = P_2 - P_1,$$

де  $P_2$  і  $P_1$  – відповідно тиск насищеної пари вуглеводню з добавкою та без неї в мм водяного стовпа (отримані результати  $\Delta P$  перераховували в Паскалі).

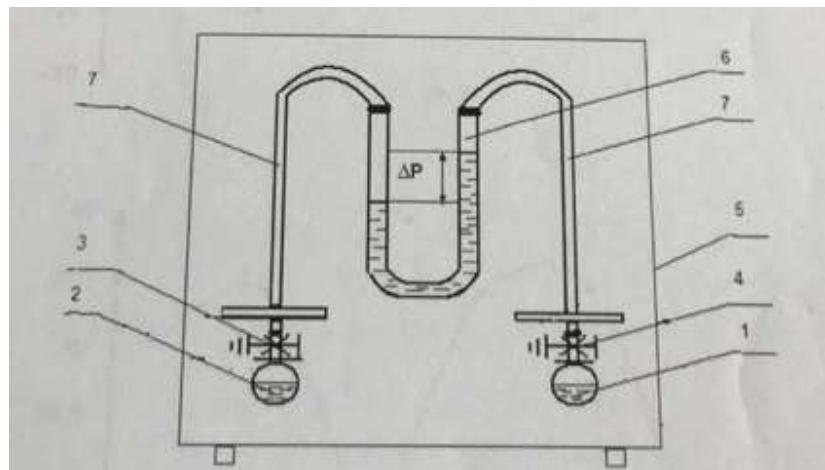


Рис.3.1 Схема приладу для вимірювання різниці між тиском насищеної пари вуглеводня з добавкою та без неї: 1,2 – відповідно комірки з чистим вуглеводнем та в присутності ПАР; 3,4 – скляні крані; 5 – повітряний термостат; 6 – скляний водяний дифманометр; 7 – трубки з товстостінної вакуумної резини.

Для визначення дії добавки на поверхневий натяг вуглеводня застосовували сталагмометричний метод. Для калібрування сталагмометра використовували стандартну рідину з точно відомою величиною поверхневого натягу. Час утворення каплі склало не менше 4с. Вимірювання багаторазово повторювались і результати впосередковувались.

### 3.3. Висновки до розділу

В розділі було розкрито сутність тиску насиченої пари в різних системах. Також наведений сталагнометричний метод дослідження впливу домішки ПАР на поверхневий натяг і тиск насиченої пари вуглеводнів.

## ВИСНОВКИ

Сучасні первинні процеси переробки нафти не є ідеальними та не забезпечують глибокого виділення паливних фракцій. Зазвичай в мазутах залишається до 8-10% світлих нафтопродуктів. Тому великий вплив на кінцевий вихід світлих нафтопродуктів має додавання домішок ПАР. Завдяки добавкам можна спостерігати покращення таких параметрів, як: зниження температури початку кипіння, прискорення процесу дистиляції при тих самих термодинамічних умовах, зниження температури кінця кипіння і збільшення виходу світлих фракцій, які пов'язані з ростом  $P_{\text{нac}}$ .

Ріст  $P_{\text{нac}}$  пояснюється зміною середньої величини частинок рідини. Зменшення внаслідок часткової або повної дисоціації тих асоційованих комплексів, які могли бути в одному із компонентів в чистому стані. Та збільшення внаслідок утворення зв'язків між молекулами компонентів. Позитивний ефект, пов'язаний з ростом  $P_{\text{нac}}$  створює можливість для зниження температур кипіння та покращення і полегшення розділу вуглеводнів при їхній розфракціюванні із складних природних систем, прикладом яких є нафта.

Завдяки цьому простому способу можливо прискорити вихід української нафтової промисловості із сучасної системної кризи та підвищити кількість власного виробництва.

## **СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ**

1. Харченко В.П., Бойченко С.В., Запорожець О.І. та ін. – Матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хіммотології». 2-6 червня 2008р. с. 193-218
2. Киреев В.А. – Краткий курс физической химии, 5-е изд., стереотип. — М.: Химия, 1978. — 621 с.: ил.
3. Харченко В.П., Бойченко С.В., Запорожець О.І. та ін. – Матеріали II Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хіммотології». 2-6 червня 2008р. с. 66
4. Харченко В.П., Бойченко С.В., Любінін Й.А., та ін. – Матеріали III міжнародної науково-технічної конференції "Проблеми хіммотології". – Одеса: "Агропрінт", 2010. – 324с., с.171-175
5. Ледовських В.М., Степанов М.Б., Фрейманталє Е.Г., НАУ, «Влияние ПАВ на поверхностное натяжение и давление насыщенного пара углеводородов».
6. Топільницький П.І., Романчук В.В., НУ «Львівська політехніка», Україна, - «Нафта промисловість України», 2008р.
7. Гурвич Л.М. Дисперсный состав загрязнений в растворах технических моющих средств // Межоперационная очистка изделий. – Киев-Бровары, 1989. С. 55-56.
8. Гурвич Л.М., Шерстнев Н.М., Топчиев Д.А. Мнофункциональные композиции ПАВ и полиэлектролитов для добычи и транспорта нефти // Получение и применение реагентов для процессов добычи нефти и газа на базе нефтехимического сырья. – Уфа : БашВХО, 2007.
9. [https://zakononline.com.ua/documents/show/324718\\_324783](https://zakononline.com.ua/documents/show/324718_324783)
10. [https://dnaop.com/html/32348\\_2.html](https://dnaop.com/html/32348_2.html)

11. Бідюк Р.О., Левченко С.В., Ледовських В.М. Синергічні композиції ПАР та їх вплив на поверхневий натяг рідин і мікротвердість сталі. АВІА-2015: матеріали XII міжнар.наук.-техн. конф. (Київ, 28 квіт. 2015 р.). Київ, 2015. С. 26.5–26.9.
12. Эрих В.Н., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. – Л.: Химия, 1985. – 408 с.
13. Степанов М.Б., Ледовських В.М. «Напрями підвищення виходу світлих нафтопродуктів під час первинної переробки нафти», матеріали I Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми хіммотології», Київ, НАУ, 15-19 травня 2006р. К.: Книжкове видавництво НАУ, 2006, 35-37 с.
14. Степанов М.Б., Ледовських В.М., Василькевич О.І., Ющенко О.В., Ломовцев В.В., Криштопа О.В. Патент «Спосіб підготовки нафти», №3246, бюл. №10, 15.10.2004
15. Степанов Н.Б., Ледовських В.М. «Повышение выхода светлых нефтепродуктов при первичной переработке нефти и топлив физико-химическими методами», Матеріали VI Міжнародної науково-технічної конференції НАУ, 26-28 квітня, том IV Аеропорти та їх інфраструктура. – м. Київ, 2003. – 41.102-41.104 с.
16. Гуреев А.А., Синяев Р.З. Интенсификация некоторых процессов переработки нефтяного сырья на базе принципов физико-химической механики. –М.: ЦННИИТЭ нефтехим, 1984. – 68с.
17. SCHWARTZ A.M., PERRY J.W., у BERCH J., "Surface Active Agents and Detergents Volume II" R. Krieger Pub. Co., New York (1977). Réimpression de l'édition de Interscience de l'année 1958 avec quelques annexes.
18. JUNGERMAN E., Editor, "Cationic Surfactants", Marcel Dekker, New York, 1970
19. LINFIELD W. M., Editor, "Anionic Surfactants", Marcel Dekker, New York, 1976
20. Хюккель В. Теоретические основы органической химии. Т.2. Пер с нем./Под ред. О. А. Рсутова. М., ИЛ, 1958. – 648 с.