

Химический состав прямогонных бензинов

Н-алканы: $C_5 - C_{10}$ все выделены и идентифицированы. В большинстве нефтей преобладают алканы нормального строения. Доля алканов в бензине составляет 55-60%.

Изоалканы: идентифицированы от изопентана $i-C_5H_{12}$ до изодекана $i-C_{10}H_{22}$.

С учетом распределения нормальных и разветвленных алканов нефти можно разделить на 3 группы:

1 нефти с содержанием н-гептана и н-октана более 30% на сумму изомеров, а сумма нормальных монозамещенных составляет 80-90%.

Нефти первой группы имеют **метановое и метаново-нафтенное основание**, а в бензинах из нефтей метанового типа преобладают монометилзамещенные углеводороды. Выход бензина составляет 7-19%.

2 нефти, в которых среди метановых преобладают монометилзамещенные (до 70%) углеводороды.

3 нефти с соотношением нормальных и изопарафиновых углеводородов близким к равновесному.

Нефти второй и третьей групп имеют **нафтенное основание**. В бензинах из нефтей нафтенного типа содержание нормальных парафинов не превышает 10-20%.

Химический состав прямогонных бензинов

- **Циклоалканы** (нафтеновые углеводороды) содержатся во всех бензинах.
- В бензинах из нефтей метанового типа (парафинистых) содержится до 20-30% циклоалканов, преобладают гомологи пятичленных нафтеновых углеводородов
- бензинах из нафтеновых нефтей – 50-70%, преобладают гомологи шестичленных нафтеновых углеводородов.
- в бензинах всех типов больше всего монометилзамещенных, а затем дизамещенных циклопентана и циклогексана.
- В смеси циклоалканов преобладают изомеры с несколькими короткими цепями вместо одной длинной.

Химический состав прямогонных бензинов

Ароматические углеводороды бензинов представляют собой различные гомологи бензола. Содержание самого бензола невелико и составляет в типичных бензинах прямой перегонки от десятых долей процента до 2,0-2,5%, а толуола – от 0,5 до 5% и более.

Бензины с содержанием ароматических углеводородов порядка

1-3% относятся к **малоароматизированным**,

3-9% – **среднеароматизированным**,

9-15% – **высокоароматизированным** прямогонным фракциям нефти.

Влияние химического состава бензина на их детонационные свойства

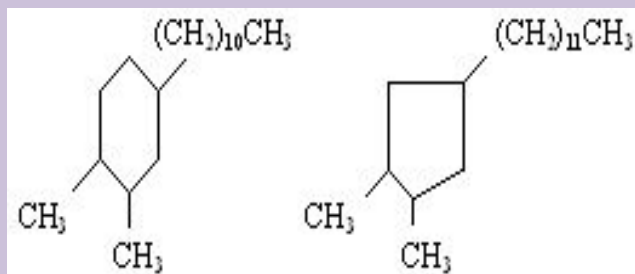
- *Детонацией* называется особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе, при котором только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает с нормальной скоростью.
- *За меру детонационной стойкости принято октановое число.*
- **Октановым числом** называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная процентному содержанию (по объему) изооктана (2, 2, 4- триметилпентана) в его смеси с гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому топливу в стандартных условиях испытания. Октановое число эталонного изооктана принято считать за 100, гептана — за ноль.

Выводы по детонационной стойкости углеводородов

- **Алканы нормального строения.** Существует почти линейная зависимость детонационной стойкости от молярной массы: чем выше молярная масса, тем ниже октановые числа.
- **Изопарафины.** С увеличением степени разветвления молекулы октановые числа возрастают, самые высокие значения октановых чисел имеют углеводороды с парными метильными заместителями. Изопарафины с высокой степенью разветвления являются наиболее желательными компонентами бензинов.
- **Алкены.** Двойная связь в молекуле углеводородов вызывает значительное повышение детонационной стойкости по сравнению с соответствующими алкановыми углеводородами.
- **Нафтены (циклоалканы).** В циклопентановом ряду октановые числа выше, чем в циклогексановом. Наличие боковых цепей нормального строения снижает октановые числа. Разветвление боковых цепей повышает детонационную стойкость бензинов. В целом циклоалканы с короткими и разветвленными цепями – желательные компоненты бензинов.
- **Ароматические углеводороды.** Все алкилбензолы обладают высокими октановыми числами и наряду с разветвленными алканами являются лучшими компонентами бензинов.

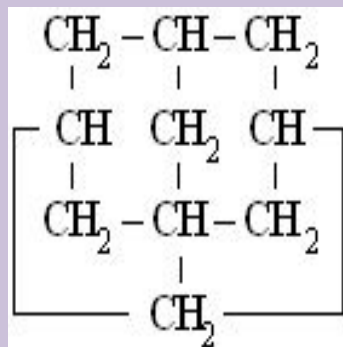
Химический состав керосино-газойлевых фракций

- **Нормальные алканы.** Во фракции 200–300°C выделены и идентифицированы алканы нормального строения C_{11} – C_{16} , во фракции 300–400°C – 9 углеводородов из алканов C_{17} – C_{25} .
- **Изопарафины.** Изопарафиновые углеводороды неравномерно распределяются по различным фракциям нефти, их содержание значительно понижается по мере увеличения молекулярной массы. Основную массу изоалканов составляют монометилзамещенные, но присутствуют также ди-, тризамещенные, а также изоалканы более разветвленного строения.
- **Циклоалканы.**
- а) **Моноциклические нафтены** с числом углеродных атомов C_{20} – C_{25} принадлежащие к полизамещенным соединениям с двумя-четырьмя боковыми цепями, из которых одна цепь прямая длинная или слабо разветвленная, а остальные цепи представлены метильными, реже этильными или изопарафиновыми радикалами. Например, «среднюю» молекулу моноциклических нафтенных можно представить формулами:

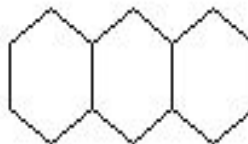


Химический состав керосино-газойлевых фракций

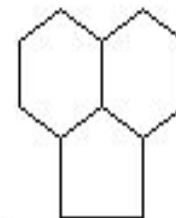
- б) С увеличением температуры кипения содержание моноциклических нафтенов уменьшается, доля **би- и полициклических** компонентов возрастает. Во фракции 200–250°C их содержится 18–22%.
- в) **Трициклические нафтены** - адамантан (I) и его гомологи. В небольших количествах в газойлевых фракциях содержится пергидроантрацен (II) и пергидроаценафтен (III):



I



II



III

Химический состав керосино-газойлевых фракций

• Ароматические углеводороды

- а) моноциклические ароматические углеводороды.
- Среди моноциклических ароматических углеводородов $C_{10}-C_{12}$ преобладают полизамещенные формы, например: 1,2,4-триметилбензол, 1,2,3,4- и 1,2,3,5-тетраметилбензолы. Алкилбензолы состава $C_{13}-C_{16}$ являются дизамещенными в положении 1,3- и 1,2-.
- б) Бициклические ароматические углеводороды. Гомологи нафталина и дифенила широко представлены в керосиновых и газойлевых фракциях нефтей.
- в) Полициклические ароматические углеводороды. Обнаружено присутствие флуорена и его шести гомологов с одной, двумя и тремя метильными группами, фенантрена и его шести метилированных гомологов. В очень небольших количествах находятся метильные гомологи пирена, хризена, перилена и бензофлуорена.

Химический состав керосино-газойлевых фракций

● Нафтено-ароматические углеводороды

- Углеводороды смешанной структуры представлены гомологами тетралина и индана (C_{10} – C_{12}). Исследование нафтено-ароматических концентратов, кипящих от 230 до 305°C, позволили сделать общие выводы:
- 1. Гибридные углеводороды с одним и двумя нафтеновыми циклами преобладают над соответствующими алкилбензолами;
- 2. Большинство гибридных углеводородов имеют в своем составе один ароматический цикл, конденсированный с циклопарафиновым кольцом (тетралин, индан);
- 3. Конденсированные нафтено-ароматические структуры содержат в среднем одну метильную группу в ароматическом кольце и одну более длинную – в нафтеновом.
- 4. Конденсированные структуры представлены углеводородами типа циклогексилфенила.

Влияние химического состава на некоторые свойства керосиново-газойлевых фракций

- Время между началом впрыска и воспламенением топлива называется *периодом задержки самовоспламенения* /ПЗС/.
- Способность к воспламенению углеводородов выражается через цетановые числа: эталонным топливом служит смесь н-гексадекана (цетана) и α -метилнафталина, цетановые числа которых приняты 100 и 0 соответственно.
- *Цетановым числом* называется процентное содержание цетана в такой смеси с α -метилнафталеном, которая по режиму сгорания равноценна исследуемому топливу.

• Температура застывания

- Разветвление цепи при той же величине молекулярной массы приводит к снижению температуры застывания.
-
- Наиболее благоприятным сочетанием свойств обладают изопарафины с одной боковой цепью, присоединенной примерно в центре молекулы. Для таких углеводородов характерны низкие температуры застывания и сравнительно высокие цетановые числа.
- Например: 7-бутилтридекан (C_{17}) цетановое число 70
- $t_{\text{заст}} = -70^{\circ}\text{C}$
- 9-гептилгептадекан (C_{24}) цетановое число 88
- $t_{\text{заст}} = -60^{\circ}\text{C}$

Циклоалканы обладают хорошими цетановыми числами и сравнительно низкими температурами застывания. Особый интерес представляют моноциклоалканы со слаборазветленными боковыми цепями ($C_{19}-C_{26}$), у которых цетановые числа достигают 50–70 единиц.

Влияние химического состава на некоторые свойства керосиново-газойлевых фракций

Таблица 5 – Цетановые числа и температуры застывания углеводородов

| Компоненты | Цетановое число | Температура застывания, °С |
|--------------------------------|-----------------|----------------------------|
| Додекан | 72 | -12,0 |
| Тетрадекан | 96 | +5,5 |
| Гексадекан | 100 | +18,0 |
| Октадекан | 103 | +28,0 |
| C ₁₂ 3-этилдекан | 47 | -66 |
| //- 4,5-диэтилоктан | 20 | -70 |
| //- 2,2,4,6,6-пентаметилгептан | 8,8 | -70 |

Температура застывания

- *Ароматические углеводороды.* Самыми низкими цетановыми числами обладают бициклические углеводороды:
- α -метилнафталин 0
- бутилнафталин (C_{14}) 6,2
- октилнафталин (C_{18}) 17,5
- У моноциклических ароматических углеводородов цетановые числа несколько выше, особенно при наличии длинных боковых цепей:
- октилбензол (C_{14}) 51,6
- додецилбензол (C_{16}) 58,0

Цетановые числа современных дизельных топлив колеблются в зависимости от типа двигателя:

для тихоходных не менее 30

для средних не менее 40

для быстроходных не менее 50

В дизельных топливах, для которых температура застывания колеблется от 0 до -60°C , содержание н-алканов колеблется от 10 до 20% соответственно. Для того чтобы получать низкозастывающие сорта дизельного топлива, необходимо удалять н-парафины, полностью или частично. Этот процесс называется *депарафинизацией*.

Химический состав вакуумных ДИСТИЛЛЯТОВ

- Основной составляющей вакуумных дистиллятов являются **нафтеновые углеводороды** различной степени цикличности (от 1 до 5 колец на молекулу) – производные циклопентана и циклогексана с боковыми цепями различной длины и строения.
- *Ароматические углеводороды* являются второй основной составляющей вакуумных погонтов. Ароматические углеводороды представлены моно-, би-, и трициклическими углеводородами, а также углеводородами, молекулы которых содержат более четырёх колец.
- *Парафиновые углеводороды* $C_{20}-C_{35}$ присутствуют в вакуумных дистиллятах всех нефтей. В масляных фракциях различных нефтей присутствуют жидкие и кристаллические (твердые) углеводороды. Жидкие парафины представлены углеводородами изостроения, нормальные парафины являются твердыми. Парафиновые углеводороды обладают низкими значениями вязкости, имеют очень высокий индекс вязкости. С ростом молярной массы растет температура плавления парафинов.

Химический состав вакуумных дистиллятов

- **Твердыми углеводородами** в масляных фракциях могут быть не только нормальные парафины, но и углеводороды нафтенового, ароматического и нафтено-ароматического типа.
- Содержание твердых углеводородов в вакуумных дистиллятах возрастает с повышением температуры кипения вакуумных дистиллятов, одновременно меняется и характер твердых углеводородов.
- В низкокипящих масляных фракциях углеводороды представлены в основном парафиновыми углеводородами нормального строения.
- По мере повышения температуры кипения содержание твердых нормальных парафинов падает, и возрастает количество твердых изопарафиновых и циклических углеводородов.