***Реферат з органічної хімії на тему***

***‘ Алкани як паливо. Октанове та***

***цетанове число’***

***студентки 1 курсу факультету***

***природничих наук***

***Францевої Анастасії***

Природний газ і нафта являють собою, головним чином, суміші насичених вуглеводнів. Основною складовою природного газу є метан. Нафта являє собою суміш гомологів метану з числом вуглеців у ланцюзі від С1 до С30 - С40.

Іншим джерелом метану є болотний газ. В болотах і болотистих місцевостях, де частини рослин вкриті водою, целюлоза ( С6Н10О5 ) *n* , з якої в основному складаються рослини, зазнають анаеробного бродіння під дією мікроорганізмів з утворенням болотного газу, що піднімається на поверхню і складається головним чином з метану поряд з невеликою кількістю водню, двуокису вуглецю і азоту. Каналізаційні нечистоти утворюють при бродінні схожий газ, який в деяких містах використовувався як паливо.

Нафта залягає разом з природним газом в пустотах зернистих гірських порід у верхніх шарах земної кори, що знаходяться під тиском вищезалягаючих непроникних порід. Коли через шапку нафтоносного шару пробурюють свердловину, нафта протягом деякого часу фонтанує на поверхню, поки не знизиться тиск газу; після цього її відкачують насосами. Природний газ, який виходить із свердловини, складається в основному з метану і його найближчих газоподібних гомологів, але містить також деяку кількість розчинених вуглеводнів С5 - С7, рідких в нормальних умовах. Суміш цих вуглеводнів, відомих під назвою газового або природнього бензину, виділяють з сирого газу зрідженням під тиском, або пропускають через масляні скруббери з наступною відгонкою.

Газовий бензин складає приблизно 10% всього бензину прямої гонки. Раніше його використовували головним чином у вигляді добавки при переробці звичайного бензину для підвищення тиску його пари. Тепер газовий бензин застосовують як сировину в нафтохімічній промисловості. Залишковий газ розділяють на компоненти або транспортують газопроводами для використання в якості палива в промисловості і для побутових цілей.

Добуту нафту переробляють поблизу родовища, якщо це дозволяють місцеві умови, або перевозять її танкерами або транспортують нафтопроводами до нафтопереробних заводів. Переробка нафти полягає в її перегонці з розділом на фракції, що мають різні інтервали кипіння. Основними фракціями є:

|  |  |
| --- | --- |
|  | Т. кип., С |
| Петролейний ефір ( С5 - С6 ) | 20 - 60 |
| Бензин ( С4 - С8 ) | 40 - 205 |
| Лігроїн ( С8 - С14 ) | 120 - 240 |
| Гас ( С10 - С16 ) | 175 - 325 |
| Газойль або дизпаливо ( С15 - С20 ) | Вище 275 |

Нарешті, перегонкою у вакуумі одержують мастила ( С18 - С22 ) і залишок, який залежно від природи нафти являє собою асфальт ( > С20 ) або мазут.

**Вуглеводні нафти**

Природний газ, звільнений від газового бензину зрідженням під тиском або поглинанням маслом в скрубберах, складається з метану ( головна складова частина ), етану, пропану, бутану і ізобутану; крім того він містить змінні кількості двуокису вуглецю і азоту, а іноді і гелій. Внаслідок того, що температури кипіння нижчих парафінів, а також азоту і гелію сильно відрізняються один від іншого, компоненти природного газу вдається ефективно розділяти шляхом зрідження і наступної фракційної перегонки під тиском при низькій температурі. У такий засіб були виділені у чистому вигляді:

|  |  |
| --- | --- |
|  | Т. кип., С |
| Метан | — 162 |
| Етан | — 89 |
| Пропан | — 42 |
| Гелій | — 269 |

Стиснутий пропан застосовується як паливо, для зварки і як моторне паливо. Метан і етан перетворюють крекінгом в ацетилен і етилен.

Газовий бензин містить вуглеводні від С3 до С8 в наступних кількостях ( у % ) :

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| С3 - С4 | 20 | С7 | 20 |
| С5 | 30 | С8 | 4 |
| С6 | 24 | Залишок | 2 |

Фракція С4:

Фракція С5:

Окрім аліфатичних вуглеводнів, нафта містить різні кількості циклопарафінів, відомих в нафтохімії під загальною назвою нафтени. нижче приведені деякі нафтени, виділені з нафти:

Більшість нафт містить також ароматичні вуглеводні. Співробітники Бюро стандартів виділили з бензивої фракції 19 ароматичних вуглеводнів, типові представники яких наведені нижче:

Відносний вміст вуглеводнів трьох перерахованих типів в різних сирих бензинах не є постійним, навіть якщо ці бензини одержані з одного й того ж родовища; кількість нафтенів і ароматичних вуглеводнів коливається від декількох відсотків до 40%.

Приблизна оцінка вуглеводневого складу здійснюється за аніліновою точкою, тобто за температурою, при якій досліджуваний бензин ще змішується з рівним об’ємом аніліну. Оскільки анілін C6H5NH2 є похідним бензолу, ароматичні вуглеводні розчиняють його навіть при — 30 С. Нафтени характеризуються вищими аніліновими точками ( 35 - 55 С ), а парафіни, які найсильніше відрізняються від аніліну, розчиняють його лише при 70 - 76 С.

Для характеристики складу бензину використовують також визначення густини: найвища густина властива ароматичним вуглеводням ( бензол - 0,89 ), а найменшу густину мають нормальні парафіни ( н-гексан - 0,66 ); циклічні вуглеводні посідають проміжне положення ( густина циклогексану 0,78 ). Ще один з методів аналізу грунтується на тому, що ароматичні вуглеводні можна доволі легко відділити від парафінів і нафтенів адсорбцією. Згідно іншого методу, склад ароматичних вуглеводнів визначають за їх здатністю поглинання сірчаною кислотою:

P2O5

С6Н6 + H2SO4 —-- C6H5SO3H + H2O а кількість парафінів і нафтенів визначають в залишку за величиною густини і коефіцієнта заломлення.

**Окиснення вуглеводнів**

Взаємодія вуглеводнів з киснем супроводжується виділенням енергії. Цей процес є основою використання бензину в якості палива для двигунів внутрішнього згряння. Кількість тепла, що виділяється при згорянні 1 моль речовини ( табл. 1 ) зростає із збільшенням розмірів молекули, і в наведеному ряді сполук середнє збільшення складає 156 ккал на кожну групу СН2. Кількість тепла, віднесена до 1 г речовини, дозволяє порівняти ефективність рівних мас палива. Метан має найбільшу теплоту згоряння у розрахунку на 1 г речовини, а далі відповідні величини зменшуються спочатку доволі різко, а потім, починаючи з вуглеводню С8, стають майже постійними. Це відношення узгоджується з вмістом водню, який також є найбільшим у метану, і потім знижується по суті до постійної величини. Поясненням цього явища є те, що теплота згоряння водню складає 33,9 ккал/г, тоді як для вуглецю ця величина дорівнює тільки 8,08 ккал/г.

Таблиця 1

Теплоти згоряння алканів

| *Назва* | *Формула* | *Теплота згоряння* | | | *Вміст водню* |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | *ккал/моль* | *ккал/г* | *ккал/мл* | *%* |
| Метан | СН4 | 212,8 | 13,3 | 5,6 | 25,1 |
| Етан | С2Н6 | 372,8 | 12,4 | 6,7 | 20,1 |
| Пропан | С3Н8 | 530,6 | 12,2 | 6,9 | 18,3 |
| Ізобутан | С4Н10 | 688,0 | 11,9 | 6,8 | 17,3 |
| н-Пентан | С5Н12 | 845,2 | 11,6 | 7,3 | 16,8 |
| н-Гексан | С6Н14 | 995,0 | 11,6 | 7,6 | 16,4 |
| н-Гептан | С7Н16 | 1151,3 | 11,5 | 7,8 | 16,1 |
| н-Октан | С8Н18 | 1307,5 | 11,5 | 8,0 | 15,9 |
| н-Декан | С10Н22 | 1620,1 | 11,4 | 8,3 | 15,6 |
| н-Гексадекан | С16Н34 | 2559 | 11,3 | 8,8 | 15,1 |
| н-Ейзокан | С20Н42 | 3183 | 11,3 | 8,8 | 15,0 |

Таким чином, вуглеводні з більш високим вмістом водню мають певну перевагу. Якби мала значення тільки маса даного палива, рідкий метан або етан були б більш ефективними видами палива, ніж вищі вуглеводні. Однак ємність резервуара для палива є звичайно важливішим обмежуючим фактором, ніж маса, а речовинам з низькою молекулярною вагою властива мала густина, і вони займають більший об’єм. З величин теплот згоряння, розрахованих на 1 мл палива ( п’ятий стовпчик ), видно, що підвищена густина вищих членів гомологічного ряду цілком компенсує дещо понижену теплоутворюючу здатність, розраховану на одиницю маси. При згорянні 1 мл вищих вуглеводнів, що містять від 16 до 20 атомів вуглецю, виділяється на 57% більше тепла, ніж при згорянні 1 мл метану. Цистерна для палива, без сумнівів, буде містити більший запас палива, якщо в неї вмістити вищі вуглеводні, а не нижчі члени ряду. Слід, проте, підбирати оптимальні співвідношення між кількістю палива і його здатністю до займання.

Циклоалкани киплять на 10 -20 С вище нормальних алканів з тим же вмістом вуглецю і трохи більшою молекулярною вагою. Найсуттєвішою відмінністю в фізичних властивостях циклічних і аліциклічних алканів є те, що густина перших приблизно на 20% вища. Теплота згоряння, розрахована на одиницю маси, дещо нижча для циклогексана, ніж для н-гексана, вона дорівнює 939 ккал/моль, або 11,2 ккал/г. Проте завдяки значно більшій густині циклогексана теплота його згоряння, розрахована на одиницю об’єму ( 8,7 ккал/мл ), значно вище відповідної величини ( 7,6 ккал/мл ) для нормальних вуглеводнів.

**МОТОРНЕ ПАЛИВО**

**Детонація моторного палива і октанове число**

Стукіт у циліндрах, який чути під час експлуатації автомобільного двигуна, що працює в напруженому режимі, є ознакою того, що порушені умови ефективної роботи на даному бензині. Під час руху поршню вниз суміш повітря з парою і краплинами бензину всмоктується з карбюратора в циліндр, а під час руху поршню вверх суміш стискається; відношення первинного об’єму до кінцевого наз. степенем стиснення. Наприкінці верхнього руху поршню іскра з системи запалювання запалює стиснуту бензино-повітряну суміш у безпосередній близькості до запальної свічки. Після цього при нормальній роботі двигуна розширення газів і рух фронту полум’я через решту паливної суміші відбувається спокійно і з звичайною швидкістю, що викликає потужний стрижневий тиск, який передається поршнем на колінчастий вал. Проте, якщо двигун працює з перенавантаженням, то більша частина паливної суміші, згоряючи як і звичайно, стискає кінцевий газ ( тобто газ, найвіддаленіший від точки запалювання ) і викликає в ньому передполум’яну реакцію, яка знижує його температуру займання. В результаті цього кінцевий газ безладно вибухає перед фронтом полум’я, і чути звук удару. Детонація відбувається тим сильніше, чим вище степінь стиснення, але із збільшенням степеню стинення зростає також потужність двигуна і зменшується витрата палива. Тому вдосконалення ефективних двигунів, що працюють при високих степенях стиснення, залежало від детонаційних властивостей даних бензинів.

У 1927 р., після того як було виявлено, що різні бензини сильно різняться своїми детонаційними властивостями, для характеристики моторного палива були введені стандарти. Для найкращого з відомих в той час бензинів — ізооктану ( 2,2,4-триметилпентану ), який детонує тільки при високих степенях стиснення, було прийнято октанове число 100, а для н- гептану, особливо схильного до детонації, — октанове число 0. Октанове число будь - якого палива показує, скільки відсотків ізооктану містить штучна суміш ізооктану з н-гептаном, яка при випробовуванні в особливих умовах у стандартному одноциліндровому двигуні має такі ж детонаційні властивості. Вивчення багатьох синтетичних вуглеводнів показало, що в ряді алканів октанове число зменшується з подовженням ланцюгу і збільшується з її розгалудженням. Алкени мають вищі показники, ніж відповідні алкани, причому їх октанові числа збільшуються із зміщенням подвійного зв’язку до центру молекули. Циклопарафіни менш схильні до детонації, ніж нормальні парафіни, а ароматичні вуглеводні відрізняються особливо високими октановими числами.

Бензини прямої гонки складаються головним чином з алканів, і тому їх октанові числа коливаються у межах від 80 до 28. Однак завдяки технологічним вдосконаленням вдалося настільки збільшити октанові числа рідкого палива, що на зміну моторам із степенем стиснення близько 4 прийшли сучасні високоефективні двигуни, що працюють при степені стиснення 9 - 10 і вище.

**Антидетонаційні сполуки**

Безперервне покращення антидетонаційних властивостей бензину частково зумовлено появою нових технологічних процесів нафтопереробки, але головним чином пов’язано з відкриттям того факту, що детонація може бути придушена додаванням деяких речовин, найважливішою з яких є тетраетилсвинець ( ТЕС ), запропонований Міджлі і Бойдом у 1922 р. Ця металорганічна сполука була знайдена в результаті випробовування численої кількості речовин, досліджуваних у зв’язку з первинним відкриттям, що йод, анілін і хлорокис селену до деякої міри зменшують детонацію.

Історія його відкриття була наступною. Кеттеринг, науковий директор фірми ‘Дженерал Моторс’ доручив інженерам Міджлі, Бойду і Хохвальту зайнятися проблемою пошуку добавок до бензину, що придушують його детонацію.Був зібраний дослідний двигун, на якому була перевірена правильність повідомлення про те, що невеликі кількості йоду покращують характеристику моторного палива. Далі стали випробовувати такі розчинні в бензині речовини, які можна було дістати або приготувати без великих зусиль. З різноманітних сполук, що були ефективними детонаторами, найкращим виявився хлорокис селену. Тоді едіссоновський чисто емпіричний метод був залишений і почались спрямовані пошуки і передбачення на основі періодичної системи елементів. Були систематично вивчені етильні і фенильні похідні селену, а також його сусідів по таблиці Мендєлєєва і одержані результати представлені у вигляді кривої, що виражає залежність антидетонаційного ефекту від порядкового номеру елементу. Диетилселен мав очікувані властивості. Диетилтелур виявився у декілька разів ефективніше, ніж всі випробувані раніше речовини. Потім пошуки привели через тетраетилолово до тетраетилсвинцю.

Отже. в 60 -ті роки у США майже всі сорти бензину містили тетраетилсвинець ( зараз виявлена велика екологічна шкода цього важкого металу ); ті бензини, в яких додаванням ТЕС октанове число доведене до 93 і вище, надходять у продаж під назвою ‘етиловані’.

Для синтезу ТЕС раніше використовувалась реакція Гріньяра:

4С2H5MgBr + 2PbCl2 —- Pb ( C2H5 )4 + 4MgClBr + Pb

Надалі промисловий метод полягав в тому, що на сплав свинцю з натрієм діють хлористим етилом при помірних температурах і тисках:

4PbNa + 4C2H5Cl —- Pb ( C2H5 )4 + 4NaCl + 3Pb

Тетраетилсвинець відгоняють з парою, а свинцевий шлам сплавляють в чушки.

‘Етилова рідина’ містить, окрім тетраетилсвинцю ( 63% ), також диброметан ( 26% ), дихлоретан ( 9% ) і барвник ( 2% ). Диброметан є суттєвим компонентом, оскільки він реагує з окисом свинцю, що утворюється при згорянні ТЕС, і перетворює її на леткий бромистий свинець, який викидується з циліндрів з вихлопними газами. Виробництво великих кількостей диброметану спочатку являло проблему, оскільки бром не був доступний у достатній кількості. Ця проблема була вирішена вилученням брому з морської води, одна тона якої містить близько 60 г брому. Спочатку вилучення брому проводилось через додавання аніліну до хлорованої морської води з наступним виділенням брому з відфільтрованого осаду 2,4,6-триброманіліну. Пізніше бром виділяли з рапи окисленням хлором, відганяли з током повітря і поглинають содовим розчином, з якого бром може бути потім легко виділений ( ефективність процесу 95% ):

3Na2CO3 + 3Br2 — - 5NaBr + NaBrO3 + 3CO2

Вміст тетраетилсвинцю в автомобільних бензинах коливається від 0,2 до 0,8 мл/л, причому верхня межа встановлюється законом. Авіаційні бензини містять більші кількості ТЕС. Вплив тетраетилсвинцю на детонаційні властивості різноманітних сортів бензину залежить від їх первинного октанового числа і вуглеводневого складу. Цей вплив тим більший, чим менше октанове число вихідного бензину; із збільшенням концентрації ТЕС ефективність його зменшується. Для двигунів з високим ступенем стиснення, які працюють на високооктанових бензинах з великим вмістом ароматичних вуглеводнів, застосовується тетраметилсвинець, який перевищує ТЕС за термічною стійкістю і антидетонаційній дії при роботі двигуна в жорстких умовах.

**Дизельне і ракетне паливо**

В двигунах Дизеля стисненню піддається тільки повітря, причому температура в результаті цього піднімається до 290 - 340 С. Пальне впорскується майже в кінці ходу стиснення і спалахує само. Дизельне паливо не повинно бути летким, і звичайно воно складається з фракцій, що киплять в інтервалі між кипінням гасу і важких мастил. Внаслідок конструктивних особливостей двигунів Дизеля, високооктанове паливо для них менш придатне, чим низькооктанове. Здатність палива до спалахування виражається в цетаночих числах, які визначають за сумішшю цетану ( н- гексадекану ), прийнятого за 100, і alfa - метилнафталіну, цетанове число якого прийнято рівним нулю. Для більшості автомобільних дизелей потрібне паливо з цетановим числом вище 45; таким чином, до вуглеводневого складу дизельного і звичайного моторного палива ставляться протилежні вимоги.

Паливо для реактивних двигунів виготовляється з гасу, виділеного з певних сортів сирої нафти і підданого обробці для підвищення його термічної стійкості. Ароматичні вуглеводні для цього палива непридатні, оскільки вони горять кіптявим полум’ям, що призводить до втрати пального. н- Алкани згоряють добре, але вони мають вищі температури плавлення і тому можуть погіршувати текучість палива при низьких температурах.

**ВИРОБНИЦТВО БЕНЗИНУ**

Якби при переробці сирої нафти обмежувались її перегонкою або іншими фізичними методами розділення, які зберігають незмінним хімічний склад нафти, то таким чином не вдавалося б задовольняти світову потребу в бензині, а його октанове число було б надто низьким. Тому використовуються хімічні методи переробки нафти, в результаті яких природа її компонентів змінюється. Одним з перших почали використовувати процес термічного крекінгу, або нагрівання під тиском, при якому відбувається піроліз великих молекул гасової фракції і утворюється суміш нижчих вуглеводнів, які мають бажану леткість. Термічний крекінг більш ніж вдвічі збільшив вихід моторного палива з сирої нафти. Виявилося також, що бензини, одержані шляхом крекінгу, перевищують за якістю більшість природних бензинів завдяки підвищеному вмісту олефінів, які мають кращі властивості у відношенні детонації. Це відкриття призвело до розвитку процесу термічного реформінгу, який полягає в тому, що бензин прямої гонки для покращення його якості нагрівають під тиском. При термічному крекінгу і термічному реформінгу виходять значні кількості газоподібних вуглеводнів, в тому числі етилену і інших простих олефінів. Для використання цих газоподібних продуктів були розроблені процеси їх полемеризації і інші способи перетворення в бензин; олефінові фракції знайшли також застосування як сировина для синтезу ряду продуктів.

Термічні процеси крекінгу і реформінгу мають, проте, ряд обмежень. Вивчення детонаційних властивостей чистих вуглеводнів показало, що високооктановий бензин повинен містити переважно розгалуджені парафіни, розгалуджені олефіни з подвійним зв’язком в середині ланцюга, циклічні олефіни і ароматичні вуглеводні. Але при термічному крекінгу не відбувається розгалудження ланцюгів або циклізації, а утворені ненасичені вуглеводні в основному є alfa - олефінами. Подальші пошуки привели до значно вигідніших методів каталітичного крекінгу і каталітичного реформінгу. При каталітичних процесах збільшується вміст в бензині вуглеводнів з розгалудженим ланцюгом, олефінів з подвійним зв’язком в середині молекули, відбувається циклізація і ароматизація. Таким чином, каталітичні методи ідеально відповідають підвищеним вимогам, які ставлять до пального, і тому у виробництві бензину вони повністю витіснили звичайні термічні методи. Відмінність між цими процесами зумовлена тим, що при термічному крекінгу відбувається вільнорадикальні ланцюгові реакції, а при каталітичному крекінгу під дією кислотних каталізаторів протікають іонні реакції. Механізм цих перетворень з’ясований нафтохіміками, і викладається нижче.

**Термічний крекінг**

Термічний крекінг для виробництва бензину може бути визначений як ряд реакцій розкладу і конденсації, які мають місце при високих температурах. Реакції розкладу є звичайно ендотермічними, а реакції конденсації - екзотермічними. Оскільки реакції розкладу звичайно переважають, то сумарний процес проходить з деяким поглинанням тепла.

Первинна реакція термічного крекінгу, який для простоти доцільно розглянути на прикладі н-алкану, є гомолітичним розщепленням вуглець - вуглецевого зв’язку з утворенням двох радикалів:

Радикал RCH2 може далі атакувати алкан, в результаті чого утворюється нижчий вуглеводень RCH3 і новий радикал, у якого неспарений електрон знаходиться при вуглецевому атомі, віддаленому від кінця ланцюга, оскільки вторинні радикали стійкіші, ніж первинні:

Новий радикал підлягає потім beta-розщепленню, при якому виходять alfa- олефін і менший первинний радикал:

Останній в свою чергу підлягає beta- розщепленню з утворенням етилену:

Багаторазове повторення beta-розщеплення в процесі термічного крекінгу призводить до утворення значних кількостей етилену. Вільні радикали не ізомеризуються шляхом міграції алкільних груп або переміщення неспареного електрону від одного вуглецевого атому до сусіднього. Проте внаслідок меншої стійкості первинних радикалів у порівнянні з вторинними і третинними може відбуватися інша ізомеризація: після згинання вуглецевого ланцюга первинного радикалу неспарений електрон переміщується до вторинного або третинного вуглецевого атома, який є п’ятим або шостим від кінця ланцюга:

Ця реакція має велике значення, оскільки завдяки їй утворюється менше етилену і більше вуглеводнів, які є компонентами бензину. Рекомбінація радикалів, що обриває ланцюгову реакцію

протікає з дуже великою швидкістю, але в умовах крекінгу концентрація радикалів настільки низька, що зіткнення їх один з олним відбувається значно рідше, ніж з молекулами вуглеводнів.

Всі процеси крекінгу поділяються на дві категорії - крекінг в рідкій і паровій фазах. Таке розділення має скоріше історичне значення, ніж наукове; але в літературі, особливо в патентній, притримуються зазначеної класифікації. Плутанина у термінах виникла через те, що рідини під високим тиском мають властивості як рідин, так і пари. Це стосується кривої розділу між двома фазами для простої суміші, тобто для таких систем, де не спостерігається хімічних змін. Для крекінг - апаратури проблема ускладнюється, крім того, третім фактором - глибиною крекінгу. Іншими словами, необхідно враховувати три виміри: температуру, тиск і склад продуктів; таким чином, крива розділу між двома станами стає поверхнею розділу. Фазові умови не мають значення для результатів крекінгу.

Виходи і характер продуктів термічного крекінгу визначається трьома головними параметрами: складом сировини, що надходить в реакційну зону, глибиною крекінгу або перетворенням за прохід і тиском. В результаті термічного крекінгу утворюються три продукти: газ, крекінг - бензин і крекінг - залишок або топочний мазут. У деяких випадках проводиться крекінг до коксу, або крекінг без одержання крекінг - остатків, при якому головними продуктами є газ, крекінг - бензин і кокс. Найважливішим фактором, що визначає вихід крекінг - бензину з даної нафти, є зміна у вмісті водню до і після крекінгу. Сировина, що містить менше водню, має меншу потенційну здатність до утворення бензину. Сумарний ефект полягає в тому, що, видаляючи менш ефективний для пониження в’язкості дистилят і замінюючи його ефективнішим в цьому відношенню розріджувачем, який є, проте, поганою сировиною для крекінгу, можна одержати підвищені загальні виходи бензину і нижчі виходи мазуту із стандартною в’язкістю. Ця операція відома під назвою ‘крекінг важких фракцій і повернення назад на змішування’.

**Залежність крекінг - процесу від температури**

Подібно до того, як було спростовано уявлення про вплив фазового стану на крекінг - процес, при подальшій роботі було вияснено, що й інші параметри, ніби-то незалежні, є скоріше інтенсивними, ніж екстенсивними властивостями системи. Прикладом може слугувати температура реакції. Температура є основним фактором, контролюючим швидкість крекінгу, і разом з часом реакції зумовлює глибину конверсії для даного виду апаратури. Основною аксіомою крекінг - процесу є те, що він являє собою функцію часу і температури і що ці параметри у широких межах взаємозамінні, тобто при збільшенні температури даний вихід продуктів крекінгу може бути одержаний за коротший час. Довго вважалось, що температура справляє вирішальний вплив на якість продуктів крекінгу. Так, наприклад, вважалося, що із збільшенням температури покращуються антидетонаційні властивості продукту. Однак детальний аналіз фактичного матеріалу показав, що температура сама по собі справляє лише незначний вплив на октанове число крекінг - бензинів. Спостережувана температура крекінг - процесу є в дійсності мірою якоїсь іншої властивості.

Високе октанове число одержується при глибшій конверсії за прохід і звичайно залежить від ступеня стабільності вуглеводнів нафти, спрямованих в зону крекінгу. Так, вихідна сировина з низькою аніліновою точкою і низьким вмістом парафінових вуглеводнів, може дати в результаті крекінг - процесу високооктановий бензин. На будь-якій крекінг - установці висока температура потрібна або для одержання заданої конверсії за прохід при використанні більш стабільної сировини, або для досягнення більшої конверсії при заданій сировині.

У тих випадках, коли застосовувалась висока температура, вважали, що крекінг відбувається в паровій фазі. Тому почали вважати, що для одержання високооктанового бензину необхідні висока температура і парофазний стан, хоч в дійсності цей процес зумовлюється впливом інших робочих параметрів.

При достатньому збільшенні часу перебування сировини в зоні реакції, тобто при значному зменшенні швидкості подачі сировини у рідинно - фазовому крекінгу при відносно помірній температурі можна одержати бензини з тими ж октановими числами, як і в умовах високотемпературного парофазного крекінгу. Це ілюструється даними Кейта, Уорда і Рубіна. З їх даних видно, що при заданій глибині перетворення за прохід і заданому робочому тиску антидетонаційні властивості бензину, одержаного в інтервалі температур від 425 до 540 С, можуть бути представлені графічно у вигляді однієї лінії. Результат праць цих авторів можна узагальнити наступним чином: вплив температури крекінгу на октанові числа бензинів малоймовірний; факторами, що визначають антидетонаційні властивості, є глибина перетворення за прохід і робочий тиск.

**Хакактеристика продуктів термічного крекінг - процесу**

Взагалі в процесах крекінгу, що відбуваються при високому тиску ( від 14 до 70 ати ), утворюються доволі насичені бензини з низьким вмістом диолефінів, здатні легко піддаватись обробці, даючи товарні продукти. У крекінг - процесах при тиску від 14 до 70 ати і при будь-якій конверсії за прохід октанове число крекінг - бензину залежить в основному від характеристики вихідної сировини, що надходить на крекінг - установку. При одержанні крекінг - залишку з питомою вагою 0,98 - 0,99 при конверсії за прохід близько 20%, октанові числа крекінг - бензину, що має пружність пари за Рейдом близько 500 мм рт. ст. і кінець кипіння 205 С, приблизно виражаються кривими, зображеними на мал. 1.

Газ, що містить фракції С4, що отримують при крекінг - процесах високого тиску, має, приблизно, наступний склад:

Таблиця 2

Склад дебутанізованого газу, %

|  |  |
| --- | --- |
| Водень | 4 |
| Метан | 42 |
| Етилен | 4 |
| Етан | 24 |
| Пропілен | 8 |
| Пропан | 18 |

Одержані при тиску менше 7 ати бензин і газ містять більше ненасичених сполук. Такі бензини мають дещо вищі октанові числа, але якість їх погіршується внаслідок вмісту великої кількості небажаних диолефінів. Якість бензинів особливо погіршується при тисках, що наближаються до атмосферного. Процеси при низькому тиску звичайно проводяться при відповідно високих температурах від 565 до 620 С, оскільки в будь-якій апаратурі реакційний час при низькому тиску дуже малий. Для таких процесів характерні високі антидетонаційні властивості і сильно виражений олефіновий характер бензину і крекінг - газу.

**Каталітичний крекінг**

Значно вищі октанові числа бензинів, які одержують в процесі каталітичного крекінгу ( у порівнянні з термічним крекінгом ), пояснюється головним чином високим вмістом в них парафінів і олефінів з розгалудженими ланцюгами, а також частково порівняно високим вмістом в таких бензинах ароматичних вуглеводнів.

Сировиною для каталітичного крекінгу зазвичай слугує газойль, що кипить в інтервалі 250 - 500 С. Повністю або частково перетворений на пару газойль під невеликим тиском при 450 - 550 С пропускають через шар каталізатору, що являє собою тверді кислоти. Одним з таких каталізаторів є природна глина, оброблена кислотою для видалення лужних речовин і збільшення пористості. Особливо широко в якості каталізатору крекінгу застосовується суміш синтетичного кремнезему ( 87% ) і окису алюмінію ( 13% ), яка за своїми властивостями схожа на промиту кислотою глиною і має питому поверхню 500 кв.м / г, об’єм пор 0,55 мл / г і кислотність 0,25 мекв / г. При роботі каталізатор швидко дезактивується через відклади на ньому коксу і його часто регенерують,випалюючи кокс у тоці повітря.

Каталітичний крекінг є іонним процесом, причому карбонієві іони, що беруть в ньому участь, виникають різними шляхами. Один з цих шляхів полягає в тому, що молекула олефіну приєднує протон ( реакція 1 ), який відщепився від кислотного каталізатора. Потім протон може бути знову повернений каталізатору або перенесений на іншу молекулу олефіну з утворенням нового карбонієвого іону, причому місце відриву протона може не збігатися з місцем його приєднання. Внаслідок цього відбувається переміщення подвійного зв’язку по ланцюгу і перетворення alfa-олефінів у більш цінні вуглеводні з подвійним зв’язком в середині молекули. Інший шлях утворення карбонієвих іонів полягає в тому, що від парафіну відщеплюється гідрид - іон ( реакція 2 ) під дією електроноакцепторної ділянки поверхні каталізатора або при взаємодії з іншим карбонієвим іоном ( реакція 3 ).

Потім в процесі каталітичного крекінгу карбонієві іони підлягають різноманітним перетворенням. При гідридному зсуві ( реакція 4 ) позитивний заряд переходить до сусіднього атому вуглецю. Оскільки енергетичний рівень знижується із зміщенням заряду до центру молекули і оскільки максимальна стійкість досягається при локалізації заряду на другому - четвертому атомах вуглецю від кінця ланцюга, то відбувається переважно утворення олефінів з внутрішнім подвійним зв’язком. В результаті метидного зсуву ( переміщення метильної групи разом з парою електронів простого зв’язку ) ( реакція 5 ) і наступною міграцією гідрид - іону утворюється третинний карбкатіон і відбувається розгалудження ланцюга:

Власне крекінг полягає в розщепленні вуглецевого ланцюга карбонієвого іона в beta-позиціях до позитивного заряду.

Зазвичай ланцюг розривається при цьому таким чином, що найменший фрагмент містить щонайменш три атома вуглецю. Продуктами реакції є карбонієві іони і олефіни з меншим числом атомів вуглецю. На відміну від beta-розщеплення вільних радикалів, beta-розщеплення іонів не продовжується ступінчасто по ланцюгу з утворенням етилену, напевно, тому, що карбонієвий іон, який виникає при розщепленні, є первинним і перегруповується раніше, ніж може відбутися подальше розщеплення.

Циклізація ( реакція 7 ), певно, протікає шляхом внутрішнього алкілування олефінового карбонієвого іону і є реакцією, власне зворотньою beta-розщепленню:

При каталітичному крекінгу виходить також велика кількість циклічних олефінів і ароматичних вуглеводнів.

З розглянутих вище механізмів видно, чому в бензинах каталітичного крекінгу міститься так багато продуктів з розгалудженим ланцюгом, олефінів бажаного типу, високоякісних циклічних олефінів і ароматичних вуглеводнів. Іншою перевагою каталітичного крекінгу перед термічним є більш сприятливий розподіл продуктів за фракціями з різними межами викіпання. Так, наприклад, при термічному крекінгу цетану найхарактернішими продуктами розпаду є С2- сполуки, особливо етилен; при каталітичному крекінгу утворюється більше всього вуглеводнів ряду С4, які являють собою суміш бутанів і бутенів. При каталітичному крекінгу газойлю одержуються з високим виходом вуглеводні С5 і С6, що є цінними компонентами легкого бензину.

Під час Другої світової війни постачання авіаційним бензином сильно зросло завдяки використанню високоароматизованого каталітичного крекінг - лігроїну, який піддавався гідрогенізації в заводських масштабах для видалення олефінових компонентів і сірки з метою покращення стабільності і октанового числа етильованого бензину. При цьому процесі на відміну від процесу сірчанокислої обробки, що проходить із втратами продукту, таких же результатів досягають без втрат рідкого продукту. Щоб уникнути зниження якості бензину, необхідно звести до мінімуму гідрогенізацію ароматичних вуглеводнів. Цього вдається досягти шляхом правильного вибору каталізатора і робочих умов процесу.

| Показники | Каталітичний крекінг - лігроїн | | |
| --- | --- | --- | --- |
|  | негідрований | гідрований | |
| Тиск, кг / кв.см | — | 210 | 10,5 |
| Авіаційний бензин: бромне число | 63,0 | 1,0 | 3,0 |
| Октанове число |  |  |  |
| ASTM ( моторний метод ) | 80,5 | 79,9 | 79,4 |
| ASTM ( авіаційний метод ) + 1 куб.см ТЕС / л | 90,6 | 97,7 | 96,1 |
| Сортність на багатій суміші ( середній індикат. тиск ) 1 куб.см ТЕС / л | 174 | 174 | 177 |

Хоча олефінові вуглеводні можна гідрогенізувати при низьких тисках водню, цей процес відбувається також і при високому тиску, шляхом підбору низькоактивного каталізатора, не здатного вести гідрогенізацію ароматичних вуглеводнів за даних умов. При вивченні розподілу олефінових і ароматичних вуглеводнів за фракціями було знайдено, що при гідрогенізації найсильніше покращення відображається на низькокиплячих фракціях. Їх гідрогенізація показана на мал. 2.

Одержала розвиток також аналогічна гідрогенізація при проміжних ( середніх ) тисках. Був здійснений процес гідрогенізації олефінів і сірчистих сполук у присутності ароматичних вуглеводнів над вольфрамнікельсульфідним каталізатором при тиску 50 ати і температурі 343 С. Висока активність цього каталізатора дозволила вести процес з великою об’ємною швидкістю — 10 об’ємів рідкої сировини / 1 об’єм каталізатора\*год.

Сірчисті сполуки гідруються значно швидше олефінів. При доведенні ступеня насиченості вихідної сировини до бромного числа, рівного 5 - 10, сірчисті сполуки і олефіни в основному видалялись при незначному ступені гідрогенізації ароматичних вуглеводнів. В результаті одержували достатньо стабільний з низьким вмістом сірки основний компонент авіаційного бензину, октанове число якого покращувалось після додавання тетраетилсвинцю.

Процес гідрогенізації можна також застосовувати з метою видалення сірки і підвищення стабільності крекінг - продуктів, які використовуються для одержання автомобільних бензинів. На відміну від авіаційних бензинів оцінка октанових чисел автомобільних бензинів звичайно проводиться у м’якіших умовах і з меншим додаванням тетраетилсвинцю. В таких умовах бажане збереження більшої частини олефінових вуглеводнів в продукті гідрування. Тому необхідно ретельно контролювати ступень видалення сірки і насиченості олефінів, щоб уникнути непотрібних втрат в октановому числі. З мал. 3 помітні деякі збільшення октанового числа для низькокиплячих фракцій при зниженні вмісту сірки до 0,2 % ваг. Проте подальша гідрогенізація веде до зниження октанового числа навіть при додаванні тетраетилсвинцю.

Пояснення до мал. 3

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Фракція | Межі кипіння | Сірка, % ваг. | Октанове число ( ASTM ) | |
|  |  |  | Без ТЕС | 1 куб.см ТЕС |  |
| l | 43,33 - 98,89 | 0,41 | 73,8 | 76,5 |  |
| ll | 82,22 - 143,33 | 0,66 | 70,4 | 73,3 |  |
| lll | 143,33 - 187,78 | 1,04 | 66,6 | 69,1 |  |

На характер зміни октанового числа гідрогенізату сильний вплив справляє будова олефіну. Наступні дані для індивідуальних сполук показують, що олефіни з розгалудженішою структурою вигідніші при гідрогенізації, ніж менш розгалуджені олефіни.

Октанове число

|  | Дослідницький метод CFR | | Моторний метод ASTM | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | без ТЕС | з 3 куб.см ТЕС | без ТЕС | з 3 куб.см ТЕС |
| Октен - 1 | 28,7 | 63,5 | 34,7 | 57,7 |
| н-Октан | <0 | 24,8 | <0 | 28,1 |
| 2-метилгептен-1 | 70,2 | 87,9 | 66,3 | 79,6 |
| 2-метилгептан | 21,7 | 57,6 | 23,8 | 61,4 |
| 2,3-диметилгексен-1 | 96,3 | — | 83,6 | 88,1 |
| 2,3-диметилгексан | 71,3 | 91,7 | 78,9 | 93,7 |
| 2,4,4-триметилпентен-1 | +0,6\* | 11\* | 86,5 | 88,8 |
| 2,2,4-триметилпентан | 100 | +3\* | 100 | +3\* |

\* Ізооктан ( 2,2,4 - триметилпентан ) + зазначений об’єм ТЕС

**Полімер - бензин**

Ненасичені газоподібні вуглеводні, які утворюються під час крекінгу, є цінною сировиною для виробництва високооктанового моторного палива. Вперше їх використали в великому масштабі шляхом полімеризації в рідкий продукт, так званий полімер - бензин ( полімер - дистилят), що має октанове число близько 90. Полімеризацію проводять в присутності фосфорної або сірчаної кислоти; в основному відбувається димеризація. Так, ізобутен перетворюється на димер - ізооктен, який являє собою в основному 2,4,4-триметилпентен-1, який містить близько 20 % 2,4,4-триметилпентену-2; обидва ізомери при гідруванні дають ізооктан:

Октанове число чистого ізооктану рівне 100.

Практично джерелом ізобутену є С4-фракція крекінг - бензину, яка містить, крім того, бутен-1, бутен-2 і бутани ( нормальний і ізобутан ). Ізобутену властива більша спорідненість до сірчаної кислоти, ніж нормальним бутенам, і при пропусканні всієї фракції С4 крізь 65%-ну H2SO4 при 20 - 35 С він вибірково поглинається. Після нагрівання кислого розчину протягом однієї хвилини при 100 С полімеризація закінчується. Одержаний продукт сам по собі кипить за надто високої температури, щоб його можна було безпосередньо використовувати як авіаційне паливо; тому до нього примішують більш леткі вуглеводні. Типовий авіаційний бензин з октановим числом 100 містить близько 40 % ізооктану, 25 % ізопентану, 35 % депентанізованої основної фракції і 1 мл / л тетраетилсвинцю. Доброю добавкою до високооктанового бензину є кумол.

Проте метод полімеризації втратив колишнє значення, оскільки він дає паливо з нижчим октановим числом, ніж інші методи; крім того, високий вміст олефінів у моторному паливі призводить до забруднення повітря.

**Алкілування**

Другою технологічно важливою реакцією є алкілування алканів олефінами. Ізобутан при алкілуванні ізобутиленом дає ізооктан. Таким чином, цей цінний вуглеводень одержується з С4-фракції в одну стадію шляхом часткового крекінгу ізобутану і обробки утвореної суміші двох компонентів сірчаною кислотою:

Процес алкілування проводиться при температурі, не вище 40 С, і такому тиску, щоб реагуючі речовини перебували в рідкому стані. Каталізатором слугує сірчана і безводна фтористоводнева кислота. Використання цієї реакції для виробництва бензину в основному обмежене алкілуванням ізобутану за допомогою ізобутену або бутену-2.

При алкілуванні бутеном-1 при 55 С утворюється рідкий продукт, що містить 60 % диметилгексанів і 9,5 % триметилпентанів. При алкілуванні бутеном-2 при 28 С одержують рідкий продукт, що містить 65 % триметилпентанів і тільки 4 % диметилгексанів. Октанові числа бензинової фракції з кінцем кипіння 125 С, виділеної з продуктів алкілування бутеном-1 і бутеном-2, були рівні 76 і 96 відповідно.

При алкілуванні ізобутану бутеном-1 і бутеном-2 ( молярне відношення ізопарафін: олефін = 4 ) при 20 С в присутності 97% -ної сірчаної кислоти був одержаний рідкий продукт з виходами 183 і 199 % ( на олефін ) відповідно ( для порівняння: теоретичний вихід октану складає 204 % ваг. на бутилен ). Бензинова фракція з кінцем кипіння 185 С, що складала відповідно 92 і 91 %, мала октанові числа їх 92,9 і 93.

Якщо ж алкілування проводити при молярному відношенні ізопарафін: олефін = 1, то виходи алкілату з бутеном-1 і бутеном-2 будуть відповідно 159 і 164 % ; вміст в алкілаті бензинової фракції з кінцем кипіння 185 С - 88 і 90 %, а октанові числа їх 89,1 і 90,2 відповідно.

Алкілування ізобутану бутеном-2 ( молярне відношення 5 : 1, час контакту 20 хвилин ) в присутності 100%-ної H2SO4 при t 10 С дає рідкий продукт ( вихід 200 % ), 93 % якого викіпає нижче 150 С і має октанове число 94. Октанова фракція, вихід якої складав 83 - 92 % від теоретичного, містила близько 40 % 2,2,4-триметилпентану і 60 % 2,3,4- і 2,3,3-триметилпентанів.

Подібні продукти утворюються і при алкілуванні ізобутану бутеном-1 і бутеном-2 в присутності HF при 10 С з виходами алкілату 194 і 203 % ваг. відповідно; бензинова фракція з кінцем кипіння 150 С мала октанові числа 92,7 і 95,3.

Реакція термічного алкілування пропану етиленом

представляє скоріше теоретичний, ніж практичний інтерес. З цієї реакції витікає, що атоми водню метиленової групи більш реакційноздатні, ніж атоми водню метильної групи.

При алкілуванні ізобутану пропіленом одержують три продукта в наступних кількостях:

Триптан має особливо високе октанове число.

**Ізомеризація**

Цей процес застосовується для перетворення н-пентану і н-гексану в цінніші ізомери з розгалудженим ланцюгом. В якості каталізаторів, активних при температурі близько 300 С, використовуються нікель і платина, осаджені на кислому кремнеземно - глиноземному носії. Хлористий алюміній каталізує ізомеризацію вже при близько 100 С.

Каталітична ізомеризація олефінів у бензині, одержаному з синтез - газу на основному залізному каталізаторі, збільшує октанове число моторних палив, яке визначають за методом ASTM, приблизно з 62 до 75,9 одиниць. Октанове число типових бензинів, одержаних термічним крекінгом, покращується тільки на 3 - 4 одиниці в оптимальній температурній області від 375 до 425 С і застосуванні в якості каталізатору окису алюмінію, активованого обробкою хлористоводневою кислотою. Виключно сильне покращення октанового числа було відзначено для октену-1, який має октанове число 36,8 у порівнянні з октановим числом 80 у суміші ізомерних октенів.

Ізомеризація октанів сірчаною кислотою показана на схемі 1.

Константи швидкості реакції, виражені величинами, оберненими часу ( в годинах ), при 25 С з 99,8 %-ною H2SO4, визначені для двох вивчених випадків, написані коло стрілок, що показують напрям реакції. Виходи ізомерів показують, що перетворення, пов’язані із зміною ступеня розгалудженості, проходять доволі важко.

**Каталітичний риформінг**

Каталітичний риформінг — один з найважливіших нафтохімічних процесів, який застосовується для підвищення октанового числа легких дистилятів, з тим щоб їх можна було використовувати як паливо в сучасних потужних двигунах внутрішнього згоряння. Октанове число моторного палива є його функціональною характеристикою. На мал. 3 показані загальні закономірності зміни октанового числа в залежності від числа атомів вуглецю для різних компонентів легкого дистиляту, який википає в інтервалі 30 - 200 С. Цей дистилят являє собою складну суміш парафінів, циклопарафінів ( нафтенів ) і ароматичних вуглеводнів, що містять 5 -11 атомів вуглецю. Конкретний груповий склад дистиляту визначається природою вихідної сирої нафти. Типовий склад і октанові числа легких дистилятів, одержаних з кувейтської, іранської світлої і лівійської нафт, приведені в таблиці 3.

|  | Межі викіпання, С | | | | | | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Характеристика | 30 - 65 | | | 65 - 145 | | | 145 - 190 | | |
|  | l | ll | lll | l | ll | lll | l | ll | lll |
| Вихід, % від ваги сирої нафти | 2,9 | 2,7 | 2,3 | 10,02 | 12,71 | 10,15 | 6,83 | 7,65 | 6,7 |
| Загальний вміст сірки, ч. на млн. ( за вагою ) | 200 | 910 | 17 | 240 | 880 | 5 | 960 | 1200 | 50 |
| Вуглеводневий склад, % за вагою |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| парафіни | 97,5 | 98 | 94 | 72 | 56 | 55 | 64 | 45,5 | 51 |
| нафтени | 2,5 | 2 | 5,2 | 19 | 31 | 40,4 | 18 | 35 | 39,5 |
| ароматичні вуглеводні | 0 | 0 | 0,8 | 9 | 13 | 4,6 | 18 | 19,5 | 9,5 |
| Октанове число | 71,5 | 71,5 | 72 | 44 | 50 | 51,5 | 30 | 35 | 22 |

Товарний бензин повинен мати октанове число вище 90. Таким чином, дистиляти, представлені в цій таблиці, мають надто низькі октанові числа. Дані мал. 3 показують, що для підвищення октанового числа необхідно збільшити вміст в паливі ароматичних вуглеводнів, розгалуджених парафінів і олефінів при одночасному зменшенні середньої молекулярної маси палива. Ця мета досягається за допомогою каталітичного риформінгу, який ведуть в умовах, що сприяють максимальному утворенню ароматичних вуглеводнів.

**Висновок. Автомобільний бензин**

В результаті розглянутих технологічних процесів одержують високоякісні компоненти бензину, але ще не сам кінцевий продукт. Для одержання бензину з повним інтервалом викіпання необхідно змішати ці компоненти у відповідній пропорції. Звичайно додають невелику кількість бутану для збільшення тиску пари, легке мастило для змазки верхнього циліндра і тетраетилсвинець або тетраметилсвинець для підвищення октанового числа. Диброметан і дихлоретан, що містяться в антидетонаційній рідині відіграють роль очисників, які сприяють видаленню свинцю з циліндрів з вихлопними газами. Крім того, для специфічних цілей додають також інші розчинні в бензині речовини. Наприклад, для запобігання смолоутворення внаслідок окисної полімеризації, яка сильно каталізується слідами металів, особливо залізом і міддю, до бензину додають антиоксиданти ( напр., 2,6 -ди-трет-бутил-4-метилфенол, N- бутил-n-амінофенол ) і дезактиватори металів наступного типу:

Під час розігрівання двигуна випаровування бензину в дифузорі карбюратора може викликати настільки сильне охолодження частин, що відбудеться вимерзання води з вологого повітря, що входить. Для того, щоб двигун не заглох під час прогрівання, в бензин вводять антиобліднювачі. Останні бувають трьох типів : одні з них, наприклад ізопропіловий спирт, розчиняються у воді і знижують температуру її замерзання; інші, такі як фосфати амінів, відіграють роль поверхнево - активних речовин. До свинецьвмісних бензинів додають додають звичайно барвник, щоб у випадку проливання попередити про їх токсичність. Барвники використовуються також з метою маркіровки окремих сортів бензину, щоб уникнути їх змішування.

Використана література

1. Дж. Теддер, А. Нехватал, А. Джубб ‘Промішленная органическая химия’

2. Б. Брукс, С. Бурд, С. Куртц, Л. Шмерлинг ‘Химия углеводородов нефти’

( 2 и 3 том )

3. Л. Физер, М. Физер ‘Органическая химия’