

Химический состав фракций нефти

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.

В 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.

Испытание топлива

Испытания на детонационную стойкость проводят или на полноразмерном автомобильном двигателе, или на специальных установках с одноцилиндровым двигателем. На полноразмерных двигателях при стендовых испытаниях определяют так называемое фактическое октановое число (ФОЧ), а в дорожных условиях — дорожное октановое число (ДОЧ). На специальных установках с одноцилиндровым двигателем определение октанового числа принято проводить в двух режимах: более жёсткий (моторный метод) и менее жёсткий (исследовательский метод). Октановое число топлива, установленное исследовательским методом, как правило, несколько выше, чем октановое число, установленное моторным методом.

Точность Испытания на детонационную стойкость проводят или на полноразмерном автомобильном двигателе, или на специальных установках с одноцилиндровым двигателем. На полноразмерных двигателях при стендовых испытаниях определяют так называемое фактическое октановое число (ФОЧ), а в дорожных условиях — дорожное октановое число (ДОЧ). На специальных установках с одноцилиндровым двигателем определение октанового числа принято проводить в двух режимах: более жёсткий (моторный метод) и менее жёсткий (исследовательский метод). Октановое число топлива, установленное исследовательским методом, как правило, несколько выше, чем октановое число, установленное моторным

Виды октановых чисел: ОЧИ и ОЧМ

Исследовательское октановое число (ОЧИ) определяется на одноцилиндровой установке с переменной степенью сжатия определяется на одноцилиндровой установке с переменной степенью сжатия, называемой УИТ-65 определяется на одноцилиндровой установке с переменной степенью сжатия, называемой УИТ-65 или УИТ-85, при частоте вращения коленчатого вала 600 об/мин, температуре всасываемого воздуха 52°C и угле опережения зажигания 13 град. Оно показывает, как ведёт себя бензин в режимах малых и средних нагрузок.

Моторное октановое число (ОЧМ) определяется так же на одноцилиндровой установке, при частоте вращения коленчатого вала 900 об/мин, температуре всасываемой смеси 149°C и переменном угле опережения зажигания. ОЧМ имеет более низкие значения, чем ОЧИ. ОЧМ характеризует поведение бензина на режимах больших нагрузок. Оказывает влияние на высокую скорость и детонацию при частичном дроссельном ускорении и работе двигателя под нагрузкой, движении в гору и т. д.

Значения октанового числа углеводородов и различных видов топлива

<u>1-пентен</u>	77,1 (ОЧМ)	90,9 (ОЧИ)
<u>2,2,3-триметилбутан</u>	101,0	105,0
<u>2-метил-1-бутен</u>	81,9	101,3
<u>2-метил-2-бутен</u>	84,7	97,3
<u>Алкилат</u>	90	92
<u>Алкилбензол</u>	100	107
<u>Ацетон</u>		>100
Бензин АИ-92	83,5 ^[t 2]	92
Бензин Н-80 ^[t 1]	76 ^[t 2]	84
Бензины каталитического крекинга	75—89	80—94
Бензины <u>каталитического риформинга</u>	77—93	83—100
Бензины прямой перегонки	41—56	43—58
Бензины термического <u>крекинга</u>	65—70	70—75

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.

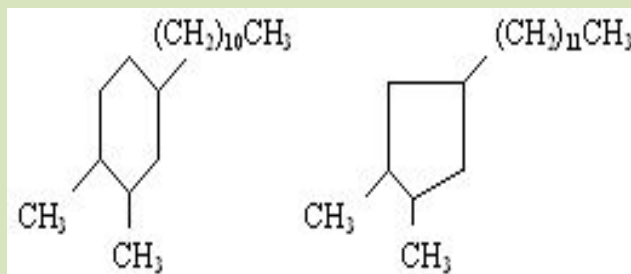
Химический состав керосино-газойлевых фракций

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.

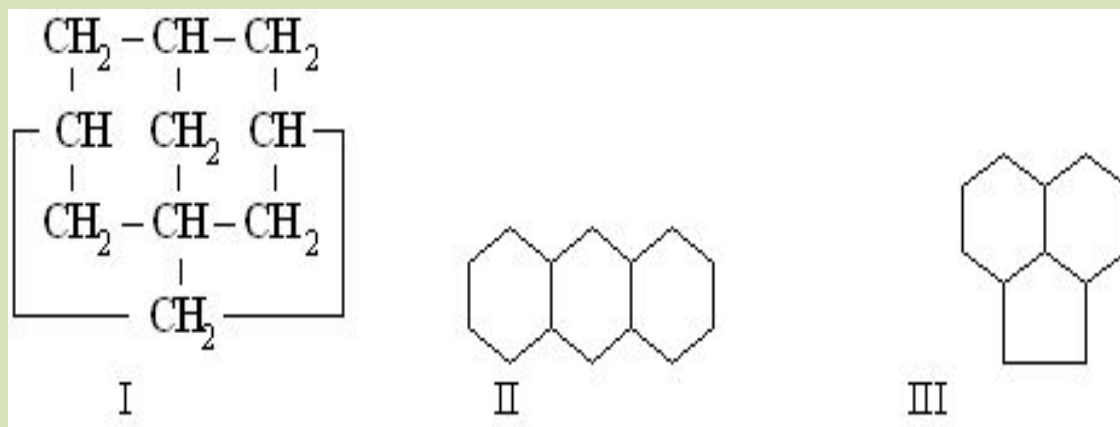
а) **Моноциклические нафтены** с числом углеродных атомов C_{20} – C_{25} принадлежащие к полизамещенным соединениям с двумя-четырьмя боковыми цепями, из которых одна цепь прямая длинная или слабо разветвленная, а остальные цепи представлены метильными, реже этильными или изопарафиновыми радикалами. Например, «среднюю» молекулу моноциклических нафтенов 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°С их содержится 18–22%.

в) **Трициклические нафтены** - адамантан (I) и его гомологи. В небольших количествах в газойлевых фракциях содержится пергидроантрацен (II) и пергидроаценафтен (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 °С, 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 керосиногазойлевых 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 -метилнафталином, которая по режиму сгорания равноценна исследуемому топливу.

Измерение цетанового числа

Цетановое число, определённое на опытном двигателе типа [Waukesha](#) Цетановое число, определённое на опытном двигателе типа Waukesha (ASTM D 613, EN 5165, ISO 5165), ранее было единственным надёжным методом определения цетанового числа. В России разрешалось также использовать ГОСТ 3122, в котором добавлялась отечественная установка [ИДТ-90](#) Цетановое число, определённое на опытном двигателе типа Waukesha (ASTM D 613, EN 5165, ISO 5165), ранее было единственным надёжным методом определения цетанового числа. В России разрешалось также использовать ГОСТ 3122, в котором добавлялась отечественная установка ИДТ-90, не прошедшая международных испытаний на [ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ](#) результатов.

Несмотря на то, что метод с использованием стандартного двигателя до сих пор считается арбитражным, у него есть ряд серьёзных недостатков:^[3]
громоздкое, дорогостоящее и шумное оборудование, требующее специально оборудованного [машзала](#);

большой объём пробы, уходящей на один анализ (до 1 л);

большая длительность анализа (иногда — до нескольких часов);

низкие показатели [прецизионности](#).

В соответствии с требованиями ГОСТ 3122, метод измерения цетанового числа на опытном двигателе типа Waukesha (ASTM D 613, EN 5165, ISO 5165) является основным методом измерения цетанового числа.

Прямые методы определения цетанового числа (по задержке воспламенения)

Имеется ряд неоторных методов прямого определения задержки воспламенения. В этом случае применяется не одноцилиндровый двигатель с переменной степенью сжатия, а камера постоянного объёма. С 2009 года в EN590 и соответствующий российский ГОСТ Р 52368-2005 введён метод задержки воспламенения EN 15195 (ГОСТ Р EN 15195-2011), который показывает хорошую сходимость с моторным методом при улучшении точности, воспроизводимости и сокращении теста до 20 мин. Основной проблемой измерения цетанового числа неоторными методами является сильное влияние состава дизельного топлива. Приборы по методу ГОСТ Р EN 15195-2011 (и аналогичные ASTM D7170 и ASTM D6890) не всегда правильно определяют цетановое число для топлив сложного состава — например, для [биодизеля](#). Это связано с тем, что разные компоненты топлива воспламеняются с разной скоростью,— то есть, возникает необходимость измерять условия в камере сгорания не в одной временной точке, а в нескольких.

В марте 2014 года вышел новый стандарт ASTM D7668, описывающий более эффективный метод определения получаемого цетанового числа с измерением задержки воспламенения в нескольких точках. В 2015 году этот метод принят под обозначением EN 16715 и будет включён в [ТУ](#) на дизельное топливо (EN 590) в начале 2016 г.

Непрямые методы определения цетанового числа

Непрямые методы определения цетанового числа в основном опираются на анализ компонентного состава. В основном это различного рода инфракрасные спектрометры, однако есть примеры и успешного использования для этой цели хроматографии и масс-спектрометрии.^[3] Инфракрасные экспресс-анализаторы необходимо перекалибровывать при любом изменении состава дизельного топлива. Инфракрасные экспресс-анализаторы необходимо перекалибровывать при любом изменении состава дизельного топлива — например, при его смешении с биодизелем.

Кроме того, они неспособны работать с топливами, куда добавлены улучшители цетанового числа.

Цетановое число углеводородов

Углеводороды	Цетановое число
Парафиновые	60-100
Олефиновые	50-90
Нафтеновые	20-40
Ароматические	0-30

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.