

Бензины. Детонация. Октановое число. Нефтепереработка

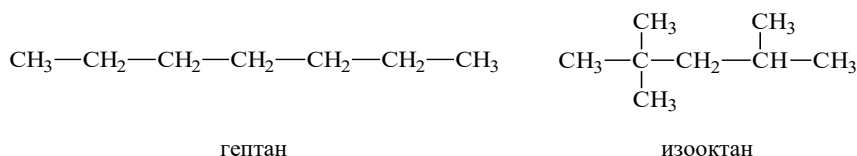
Известно, что существует бензин разных видов. Для некоторых автомобилей вполне подходит, например, бензин марки А-76. Для других он совсем неприемлем – двигатель начинает работать плохо, мотор стучит. Чем же отличаются разные марки бензина, какие характеристики важны для двигателя и что обозначают числа, используемые при маркировке бензина?

Чтобы ответить на эти вопросы, сначала напомним принцип работы двигателя внутреннего сгорания. Порция паров бензина смешивается с воздухом в карбюраторе. Газовоздушная смесь подается в цилиндр двигателя. Смесь в цилиндре сжимается при помощи поршня и поджигается электрической искрой. Образующиеся при горении углеводородов газы толкают поршень, производя полезную работу. Чем сильнее сжимается смесь, тем мощнее двигатель автомобиля. Казалось бы, для увеличения мощности двигателя надо стремиться к тому, чтобы степень сжатия смеси была как можно больше. Однако здесь ограничения накладывают особенности свойств углеводородов.

Дело в том, что смесь углеводородов с воздухом обладает способностью к *детонации* – самопроизвольному взрыву при сжатии. Взрыв вместо равномерного горения приводит к слишком быстрому выделению газов. Из-за ударов взрывной волны появляется стук в цилиндре, мощность двигателя уменьшается, детали быстро изнашиваются. Понятно, что бензин тем лучше, чем сильнее можно сжать газовоздушную смесь без детонации.

Способность к детонации зависит от строения молекул углеводородов. Так, алканы разветвленного строения способны выдерживать большую степень сжатия, чем неразветвленные соединения того же класса.

Как характеризуют качество бензина? Для этой цели разработана *октановая шкала*. Каждый вид автомобильного топлива характеризуется октановым числом. За ноль принята способность к детонации у н-гептана, который детонирует очень легко. Октановое число относительно устойчивого к детонации 2,2,4-триметилпентана, чаще называемого изооктаном, принято за 100.



По этой шкале бензин с октановым числом 92 имеет такие же детонационные свойства, как смесь 92 % (по объему) изооктана и 8 % гептана. Именно октановое число указывают в маркировке бензина. Чем выше октановое число, тем качественнее топливо.

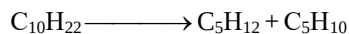
Интересно, что не для всех двигателей детонация – помеха. Например, работа дизельных двигателей как раз и основана на явлении детонации (поэтому трактор, в отличие от легковой машины, “бурчит”). В цилиндрах этих двигателей используют топливо, имеющее более высокую, по сравнению с бензином, среднюю молекулярную массу (дизельное топливо, либо так называемую “солярку”). Сжатие в дизельном двигателе осуществляют до более высоких давлений, чем в двигателе внутреннего сгорания, чтобы обеспечить детонацию топливно-воздушной смеси.

Бензин, полученный простой перегонкой нефти, характеризуется низкими октановыми числами (60 и ниже) и непригоден для использования в двигателях внутреннего сгорания. Для повышения октанового числа такого бензина иногда используют специальные добавки. Так, детонационную стойкость бензина увеличивает добавленный в небольших количествах тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Такой бензин называют *этилированным*. Однако при его использовании в окружающую среду из выхлопных газов попадают чрезвычайно вредные для человека соединения свинца. Во многих городах использование этилированного бензина запрещено.

При прямой перегонке нефти выход бензина невелик, поскольку основную часть нефти составляют углеводороды с температурами кипения выше 200°C. Поэтому для получения высокооктанового бензина тяжелые углеводороды нефти подвергают химическим превращениям. При этом из них получают более легкие и более разветвленные углеводороды. Рассмотрим эти процессы подробнее.

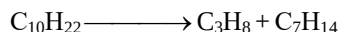
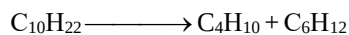
При сильном нагревании алканы становятся неустойчивыми. В первую очередь разрываются связи между атомами углерода в их молекулах, и образуются углеводороды с меньшей молярной массой. На этом явлении основан метод переработки высококипящих фракций перегонки нефти, который называется термическим крекингом (англ. *to crack* – колоть, расщеплять).

В промышленности термический крекинг проводят, нагревая смесь углеводородов до температуры 500 – 600°C. Чтобы представить, какие при этом получают продукты, рассмотрим крекинг какого-либо чистого алкана, например, декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$. Если нагревать алкан, то разорвется связь между какими-либо атомами углерода. При этом образуются более легкие углеводороды – алкан и алкен – углеводород, содержащий двойную связь. Пусть порвалась связь между пятым и шестым атомами углерода декана, тогда уравнение реакции будет выглядеть так:



Конечно, может разорваться и любая другая связь в молекуле декана. Кроме того, крекингу могут частично подвергаться и получившиеся вещества. Поэтому, конечная смесь будет состоять из всех возможных алканов и алкенов, содержащих в молекуле меньше атомов углерода, чем было у исходного алкана. Приведем еще

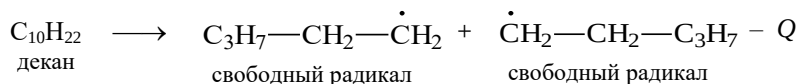
несколько возможных реакций крекинга:



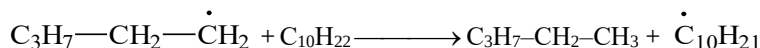
Полученную смесь жидких и газообразных углеводородов разделяют при помощи перегонки.

Чтобы понять, почему в процессе реакции образуются именно такие продукты, изучают путь реакции, последовательность процессов, из которых она состоит, т. е. *механизм реакции*. Реакция термического крекинга алканов является цепной, в процессе образуются промежуточные частицы – *свободные радикалы*.

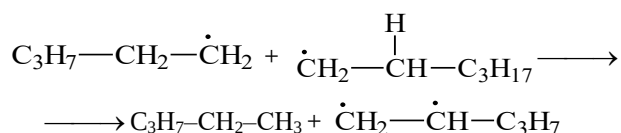
Кратко рассмотрим механизм реакции крекинга декана. Сильное нагревание увеличивает колебания атомов углерода в молекуле, что приводит к разрыву некоторых связей с образованием частиц с неспаренными электронами (обозначены точкой над атомами) – *свободных радикалов*:



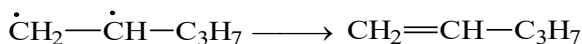
Свободные радикалы очень реакционноспособны. Каждый радикал может превратиться в стабильное соединение несколькими способами, например, оторвав у другой молекулы атом водорода. В этом случае образуется другой свободный радикал, продолжающий цепь превращений:



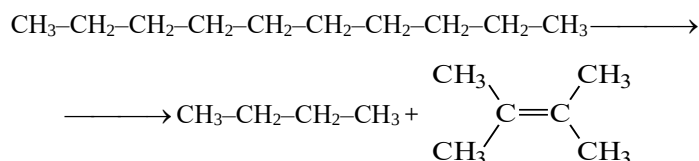
Однако радикалы могут реагировать и так, что цепь превращений обрывается. Радикал отнимает атом водорода у другого радикала:



Казалось бы, образовалась еще более неустойчивая частица с двумя неспаренными электронами в одной молекуле. Однако эти электроны тут же образуют дополнительную связь между атомами углерода. Таким образом, при крекинге образуется соединение с двойной связью (алкен):

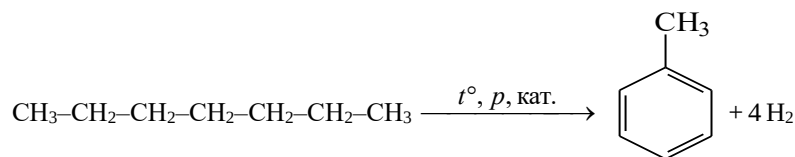


В настоящее время крекинг чаще всего проводят, используя катализаторы (обычно алюмосиликаты). Каталитический крекинг протекает при более низких температурах, чем термический. Кроме того, у этого процесса есть еще одна особенность. Наряду с расщеплением углеводородов при каталитическом крекинге происходит перестройка углеродного скелета – *изомеризация*. В результате образуются углеводороды с более разветвленным скелетом. Например, при каталитическом крекинге декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ может протекать такая реакция:



У алканов с разветвленным углеродным скелетом октановое число выше, чем у неразветвленных, а у алкенов выше, чем у алканов. Поэтому при крекинге, особенно каталитическом, получают бензин более высокого качества, чем при простой перегонке нефти. Однако алкены легко окисляются на воздухе, и бензин, который содержит алкены, может при хранении испортиться. В такой бензин вводят добавки, предохраняющие его от окисления – *стабилизаторы*.

Чтобы получить высококачественный бензин, также используют процесс *каталитического риформинга*. Алканы при температуре 500°C и повышенном давлении в присутствии платинового катализатора образуют арены и водород:



Октановые числа аренов выше, чем алканов. Поэтому процесс риформинга позволяет значительно повысить качество бензина.