

Oleje napędowe

Olej napędowy jest paliwem przeznaczonym do użytkowania w silnikach wysokoprężnych z zapłonem samoczynnym, czyli tak zwanych silników Diesla. Oleje napędowe otrzymuje się poprzez destylację ropy naftowej, nazywane są one paliwami typu petrodiesel. Temperatury wrzenia w których otrzymuje się ciekłe destylaty oleju napędowego zawierają się w granicach od 250°C do 350°C, proces destylacji prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym. Oleje napędowe otrzymuje się również z olejów roślinnych tak zwany biodiesel, oraz z surowców takich jak gaz ziemny, czy węgiel.

Olej napędowy typu petrodiesel jest to mieszanina ciekłych węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych. Gęstość oleju wynosi około 0,85 kg/l, a jego wartość opałowa wynosi około 44MJ/kg.

Olej typu biodiesel jest to paliwo produkowane z surowców odnawialnych takich jak na przykład oleje roślinne. Jest on o wiele bardziej ekologiczny niż zwyczajny petrodiesel, gdyż podczas jego spalania uwalnia się mniej szkodliwych dla środowiska związków siarki, natomiast zwiększone jest wydzielanie tlenków azotu (NO_x). W skład paliwa tego typu wchodzi najczęściej estry metylowe, oraz etylowe nienasyconych kwasów tłuszczowych. Olej ten używany jest w formie czystej jako paliwo, oraz z domieszkami petrodiesla, lub jako dodatek do petrodiesla.

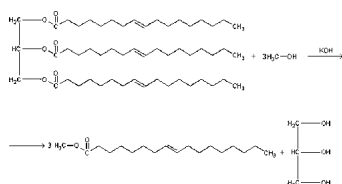
Produkcja

-

Biodiesel - paliwo tego typu produkuje się przy użyciu bardzo prostych metod. Cała procedura polega na transestryfikacji tłuszczów roślinnych (najczęściej olejów roślinnych, rzepakowych, sojowych, słonecznikowych) metanolem, lub etanolem, a jako drugi produkt powstaje gliceryna (1,2,3-propantriol). Katalizatorem tego procesu są najczęściej związki takie jak:

1. KOH - wodorotlenek potasu
2. NaOH - wodorotlenek sodu

Poniższa rycina przedstawia równanie reakcji transestryfikacji metanolem przy użyciu katalizatora KOH dla trioleinianu gliceryny.



Ilość katalizatora jest zależna od początkowej kwasowości substratów, oraz od ich ilości, bardzo ważne jest dobranie odpowiednich proporcji, aby wydajność procesu była jak największa. Reakcję tę prowadzi się najczęściej w temperaturze około 35 stopni Celsjusza. Oddzielenie produktów reakcji następuje w specjalnych wirówkach, w których gliceryna o większej gęstości zostaje odseparowana na dnie wirówki, zaś ester i niższej gęstości pozostaje przy wierzchu naczynia. W warunkach amatorskich często stosuje się metodę grawitacyjną, także polegającą na rozdzielaniu dzięki różnicom w gęstości. Metoda ta polega na tym, iż mieszaninę produktów reakcji pozostawia się na okres doby w dużym pojemniku, posiadającym w dnie zawór. Po upływie danego czasu, ciecze rozdzielają się, i można spuścić za pomocą zaworu glicerynę. Kolejnym etapem produkcji jest oczyszczenie paliwa z katalizatora oraz pozostałych zanieczyszczeń. Do tego celu używa się wody destylowanej, następuje mieszanie paliwa z wodą, a następnie substancje separowane są od siebie w taki sam sposób jak na etapie rozdzielania estru od gliceryny. Przepłukiwanie następuje kilkukrotnie. Podczas oczyszczania dodaje się do różnych dodatków, które zwiększają wiązalność zanieczyszczeń przez wodę.

Przemysłowa produkcja biodiesla odbywa się w specjalnych reaktorach. Jednak zasada ich działania jest bardzo prosta. Zbudowane są one z jednego pojemnika o dużym litrażu, w

którym następuje mieszanie składników, oraz w którym zachodzi właściwa reakcja transestryfikacji. Ponadto reaktor taki jest zbudowany jest z szeregu pojemników i pomp, w których następuje czyszczenie i tłoczenie powstałej mieszanki. Pomiędzy poszczególnymi pojemnikami znajduje się sieć filtrów, rur oraz zaworów.

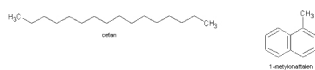
-

Petrodiesel - W skład oleju napędowego pozyskiwanego przez destylację ropy naftowej wchodzi składniki takie jak:

1. nafta, lekki olej napędowy (LON), jest to ciekła frakcja ropy naftowej o gęstości 0,78-0,81g/cm³, jest ona mieszaniną węglowodorów o ilości atomów węgla w cząsteczce od 9 do 16.,
2. średni olej napędowy (SON), jest to frakcja oleju posiadająca średnią ilość atomów węgla w cząsteczce.
3. ciężki olej napędowy (CON), jest to frakcja oleju posiadająca dużą ilość atomów węgla w cząsteczce, a co się za tym wiąże masa jego pojedynczej cząsteczki jest relatywnie duża w odniesieniu do cząsteczek LON'u, stąd jego nazwa „ciężki”,
4. hydorafinowany olej napędowy (HON), jest to olej napędowy, który jest oczyszczany ze związków siarki, azotu, tlenu oraz węglowodorów nienasyconych, przy użyciu wodoru, przy obecności katalizatorów,
5. olej napędowy z hydrokrakingu (HCON), Jest to olej napędowy uzyskany z termicznego rozpadu cząsteczek wysokowrzących frakcji ropy naftowej, przebiega z jednoczesnym uwodornieniem produktów reakcji. Jest to proces katalityczny prowadzony w wysokich temperaturach od 350 – 500°C,
6. olej napędowy z krakingu katalitycznego (LCO), oleje powstałe w procesie katalitycznego krakingu, czyli rozpadu cząstek wysokowrzących frakcji ropy naftowej ma cząsteczki o mniejszej ilości atomów węgla w cząsteczce. Katalizatorami mogą być glinokrzemiany lub zeolity,
7. dodatki poprawiające własności zimowe, dodatki uszlachetniające - różnego typu dodatki, które zapobiegają wytrącaniu się stałych parafin, które zatykają filtry i przewody

paliwowe. Stosuje się również dodatki zwiększające liczbę cetanową paliwa, które przyspieszają proces utleniania się składników paliwa.

Jakość oleju napędowego określa tak zwana liczba cetanowa, jest ona miarą zdolności oleju napędowego do samozapłonu. Liczba cetanowa równa jest 100 dla paliwa odpowiadającego właściwościom czystego cetanu spalanego w specjalnym silniku wzorcowym. Zaś liczba cetanowa równa 0 przypisywana jest paliwu o właściwościach czystego α -metylnaftalenu spalanego w silniku wzorcowym. Oleje o liczbie cetanowej niższej niż 40 powodują twardą pracę silnika, moc silnika obniża się, a w spalinach znajduje się zwiększona ilość nie spalonych węglowodorów, zaś oleje napędowe charakteryzujące się liczbą cetanową zbliżoną do 60 powodują pogorszenie jakości spalania oraz wzrost zużycia paliwa.



Podstawową metodą produkcji oleju napędowego jak i benzyn jest tak zwana metoda rafinacyjnej destylacji w aparaturze rurowo-wieżowej (DRW). Metoda polega na destylacji frakcyjnej ropy naftowej dzięki różnicom wrzenia poszczególnych destylatów. Produkty po DRW nadają się do bezpośredniego wykorzystania lub do dalszej obróbki (crackingu, oczyszczania, reformingu etc.) Proces DRW przebiega w kilku etapach:

1. Pierwszy etap polega na szybkim podgrzaniu ropy naftowej do temperatury w której, jej składniki o najwyższej temperaturze wrzenia przechodzą w stan pary.
2. Kolejnym etapem jest wprowadzenie tak rozgrzanej mieszanki destylatów do komory ewapoacyjnej w której następuje odprowadzenie wszystkich lotnych w danej temperaturze składników.
3. Następnie następuje rozdzielenie wytworzonych we wcześniejszych etapach par na

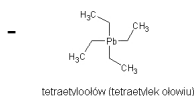
frakcje w kolumnie rektyfikacyjnej.

4. Ostatnim etapem jest ochłodzenie destylatów do temperatury w której zostaną magazynowane.

Proces DRW jest procesem zachowawczym oznacza to, że podczas jego przeprowadzania nie zachodzą przeważnie żadne przemiany chemiczne surowca. Jednak w praktyce wygląda to nieco inaczej. Ropa naftowa jest bardzo złożoną mieszaniną przeróżnych związków, w której w temperaturze odbierania najcięższych destylatów zachodzą pewne zmiany na poziomie budowy chemicznej cząsteczek. Jednym z procesów ubocznych jest termiczny rozpad surowca na gazy, tzw gazy rafinacyjne, oraz powstawanie ciekłych związków nienasyconych. Powstają również ciężkie produkty kondensacji typu asfalt, żywice.

Benzyny

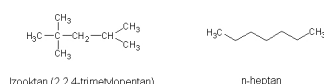
Benzyna - jej nazwa wywodzi się z łacińskiego słowa benzoe, co oznacza nazwę żywicy pewnego drzewa egzotycznego. Benzyny są frakcjami ropy naftowej, które wrą w temperaturze od 40 do 200 stopni Celsjusza. Jest ona paliwem stosowanym do napędzania silników gaźnikowych. Benzyna składa się głównie z węglowodorów alifatycznych (łańcuchowych) o liczbie atomów węgla w łańcuchu od około 6 do 12. Występują w niej również pewne ilości węglowodorów aromatycznych, oraz węglowodorów nienasyconych, lecz stanowią one mniejszość składu benzyn. Benzyny są stosowane również jako różnorakie rozpuszczalniki. Wyróżniamy kilka typów benzyn:



Benzyna ołowiowa (etylina) - jest to benzyna stosowana do połowy lat '80, zawierała ona jako środek przeciw stukowy tetraetylołowiu, substancję która podczas spalania w silniku prowadzi do powstawania toksycznych tlenków ołowiu,

- Benzyna 95 - jest to tańsza benzyna bezołowiowa, której liczba oktanowa wynosi 95,
- Benzyna 98 - droższy typ benzyny bezołowiowej o liczbie oktanowej 98.

Do benzyn bezołowiowych dodaje się aktualnie dodatki które zwiększają liczbę oktanową, są nimi między innymi węglowodory aromatyczne, oraz etery zawierające grupy aromatyczne. Liczba oktanowa, jest to liczba, która określa jakość benzyny. Opisuje ona odporność paliwa na samozapłon i spalanie detonacyjne podczas sprężania mieszanki oraz podczas rozpoczętego już procesu spalania mieszanki w cylindrze silnika. Dla paliwa o identycznych właściwościach podczas spalania w silniku wzorcowym jak izooktan (2,2,4-trimetylopentan), liczba oktanowa wynosi 100, zaś dla paliwa o właściwościach identycznych jak dla n-heptanu liczba oktanowa wynosi 0. Dla wartości pośrednich, wartość liczby oktanowej przyjmuje się jako procentowy skład mieszanki n-heptanu, oraz izooktanu. Dla mieszanki zachowującej właściwości mieszanki 50:50 n-heptanu i izooktanu liczba oktanowa wynosi 50. Zbyt niska liczba oktanowa prowadzi do do "stukania" podczas spalania paliwa w silniku, jest to spowodowane zbyt szybkim spalaniem (detonacyjnym) mieszanki paliwowo-powietrznej co może prowadzić do uszkodzenia silnika.



Produkcja

Produkcja benzyny przebiega w tej samej kolumnie rektyfikacyjnej co produkcja oleju napędowego. Uzyskuje się ją głównie w procesie destylacji rurowo-wieżowej.. Zasadniczą różnicą w produkcji benzyny jest to, że wrze ona w innej temperaturze aniżeli destylaty oleju napędowego. Zakres temperatur w jakich wrzą destylaty benzynowe to 40-200 °C.

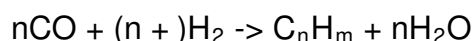
Benzynę można także produkować w sposób syntetyczny. Jednak koszty tego procesu są zbyt wysokie, i benzyna syntetyczna jest droższa od benzyny pozyskanej z ropy naftowej. Najpopularniejsze są trzy metody produkcji syntetycznej benzyny:

1. Metoda Bergiusa - jest to metoda polegająca na katalitycznym uwodornieniu pod wysokim ciśnieniem (rzędu 300-700 atmosfer), oraz w warunkach wysokiej temperatury (około 410 -460°C) wysokowrzących olejów organicznych, smoły oraz węgla brunatnego. Dzięki temu procesowi można przeprowadzić 97% węgla z surowca wyjściowego w benzynę syntetyczną.

Najczęściej jako katalizatory używane są siarczki wolframu, oraz molibdenu. Powstały produkt należy rozdzielić następnie na frakcje.

2. Alkilowanie gazowych węglowodorów - Jest to metoda polegająca na przyłączaniu rodników alkilowych do gazowych węglowodorów, co prowadzi do wydłużania ich łańcuchów, oraz zwiększania liczby atomów węgla w cząsteczce, dzięki czemu można otrzymać ciekłe węglowodory o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 6 do 12, czyli benzyn.

3. Synteza Fischera-Tropscha – jest to metoda polegająca na otrzymywaniu ciekłych alkanów i alkenów z gazu syntezowego (mieszaniny tlenku węgla (II), oraz wodoru). Jest to skomplikowany wieloetapowy proces, którego ogólny zapis reakcji tworzenia węglowodorów wygląda następująco:



W procesie syntezy Fischera-Tropscha oprócz pożądaných węglowodorów płynnych uzyskuje się także w małych ilościach produkty uboczne takie jak : izomery węglowodorów, alkohole, aldehydy, ketony, estry i kwasy organiczne. Podstawowym produktem ubocznym syntezy jest woda. Reakcja ta katalizowana jest przez tlenki metali : żelaza, kobaltu, rutenu i niklu. W przemyśle najczęściej używane są ze względów ekonomicznych związki żelaza i kobaltu.

Ważnym procesem, o którym warto wspomnieć jest reforming benzyn. Jest to proces w trakcie, którego z prostych łańcuchów parafinowych, powstają formy izomeryczne o rozgałęzionych łańcuchach. Reforming ma na celu zwiększenie liczby oktanowej benzyny. Proces ten musi być prowadzony w wysokich temperaturach oraz przy użyciu odpowiednich katalizatorów. Jeżeli powyższe warunki są spełnione zachodzą reakcje izomeryzacji, odwodornienia, cyklizacji, hydrokrakingu i aromatyzacji.

Shabdon :	Shabd be nazm =	
	Lehka	Sardala
n boatan	12,260	0,00
n preetan	9,275	0,00
n bokean	11,378	0,00
n beptan	7,088	2,48
n oktan	3,065	10,57
n nonnan	0,31	10,07
n dikan	0,10	2,18
st2 C5	12,87	0,00
st2 C6	11,10	0,00
st2 C7	7,69	0,00
st2 C8	2,48	11,59
st2 C9	0,35	14,68
st2 C10	0,00	5,96
Cydoxolone	0,73	0,16
cytidinebase	1,94	2,17
mutacynylcydoxolone	2,90	2,30
Naftey C7	5,35	11,22
Naftey C8	4,70	9,16
Naftey C9	0,67	8,73
benzen	0,48	0,70
toluen	1,07	2,18
cytharizone	1,12	0,66
cytharizone	0,45	1,15
Zewakis acetylazetac C9	0,00	1,58