

ЛЕКЦІЯ 2. Хімічний склад нафти. Фізичні властивості нафти та нафтопродуктів.

1. Фракційний та елементний склад нафти .
2. Груповий склад нафти та вугілля:
вуглеводневий склад;
невуглеводневий склад.
3. Високомолекулярні сполуки нафти.
4. Фізичні властивості нафти та нафтопродуктів: густина, в'язкість, молекулярна маса, температура спалаху, кристалізації, помутніння застигання та оптичні властивості.

1. Прийнято розділяти нафту, яка є сумішшю величезної кількості речовин, і нафтопродукти шляхом перегонки на окремі компоненти, кожен з яких є менш складною сумішшю. Такі компоненти називають *фракціями* або *дистилятами*. В умовах лабораторної або промислової перегонки окремі нафтові фракції відганяються при постійно зростаючій температурі кипіння. Отже, нафту та її фракції характеризують не температурою кипіння, а *температурними межами початку кипіння і кінця кипіння*.

Для визначення фракційного складу нафт у лабораторній практиці одержали поширення наступні методи:

- 1) низькотемпературна ректифікація – для зріджених газів і фракцій вуглеводнів, що киплять при температурі менше 20°C;
- 2) середньотемпературна перегонка – для нафтопродуктів, що википають до 350°C;
- 3) вакуумна перегонка – для рідин, що википають при температурі вище 350°C;
- 4) молекулярна дистиляція – для високомолекулярних речовин;
- 5) перегонка методом одноразового випарювання.

Звичайно нафти густиною менше 0,9 г/см³ починають кипіти при температурі нижче 100°C. *Температура початку кипіння* нафти залежить від її хімічного складу, причому при одній і тій же густині нафтові й ароматичні вуглеводні киплять при більш низькій температурі, ніж вуглеводні метанового ряду.

При переробці нафти в лабораторних умовах відбирають фракції, кожна з яких характеризується температурою початку кипіння та температурою кінці кипіння:

- 1) від 40 до 180-200 °C – бензинові фракції, у яких можуть виділяти вузькі підфракції:

- від 40 до 70-90 °С – петролейний етер;
- від 160 до 205 °С – лігроїн;
- 2) від 200 до 300 °С – газові фракції;
- 3) 270-350 °С – газойлева фракція;
- 4) 300-370 °С – солярова фракція;
- 5) залишок після відгону усіх фракцій називається мазутом.
- 6) вище 350 °С оливні фракції
- 7) залишком після відгону оливних фракцій є гудрон

У промислових умовах фракціонування нафти здійснюється одноразовим випарюванням з подальшою ректифікацією, при якій відбирають наступні світлі фракції: бензинову (до 180 °С), газову (120-315 °С), дизельну чи гасогазойлеву (180-350 °С) і різні проміжні підфракції. Світлі фракції за допомогою наступного очищення, змішування, а іноді і після вторинного перегону перетворюються в продукти прямої перегонки нафти.

Нафти різних родовищ помітно відрізняються за вмістом легких, середніх та важких дистилатів.

Більшість нафт містить 15-25% бензинової фракції, що википають до 180 °С, 45-55% фракцій переганяються до 300-350 °С. Існують легкі нафти, в яких більше низькокипячих фракцій - так, в леляківській (Україна) і новодмитрівській (Північний Кавказ) нафтах понад 63% фракцій, що википають до 350 °С, а в нафті родовища Серія (Індонезія) їх вміст досягає 77%. Добувають також дуже важкі нафти, які в основному складаються з фракцій, що википають вище 200°С.

Елементний склад нафти – характеризується наявністю та кількістю хімічних елементів, які входять до складу нафти: вуглецю (82-87 мас.%), водню (11-15 мас. %), сірки (0,1-7,0 мас.%), азоту (до 2,2 мас.%), кисню (до 1,5 мас.%) та інш.

У незначних кількостях нафти містять галогени - хлор, йод; метали - вольфрам, нікель, залізо, натрій, калій, мідь. Від інших горючих копалин - вугілля, торфу, сланців - нафта відрізняється більш високим вмістом вуглецю і водню;

В таблиці поданій нижче охарактеризований елементний склад вугілля, торфу та сланців.

Тверде паливо	Вміст елементів в органічній масі, %				Зольність, %	Теплота спалювання, МДж/кг
	C	H	O	N		
Горючі сланці (органічна маса – кероген)	55 – 80	5,8 – 10	7 – 35	0,2 – 0,9	50	14,3 – 16,7
Торф	55 – 60	5,7 – 6	32 – 40	1,5 – 3,0	70	24
Буре вугілля	55 – 78	4 – 6,5	15 – 30	1	-	-
Кам'яне вугілля	80 – 90	4 – 5,5	10	1 – 2	1 – 55	33,3 – 36
Антрацит	94 – 97	1 – 3	3	1	-	34 – 35

2. За груповим хімічним складом нафта являє собою складну суміш вуглеводнів, сірчаних, кисневих та азотних сполук. У складі нафти є три групи вуглеводнів:

- парафінові;
- нафтенові;
- ароматичні.

А в нафтопродуктах можуть бути ненасичені вуглеводні, які з'являються в процесі переробки нафти чи нафтопродуктів.

Парафінові вуглеводні (загальна формула C_nH_{2n+2}) із вмістом атомів вуглецю від 1 до 4 за нормальних умов є газоподібні, від 5 до 16 - рідкі, більше 16 - тверді речовини. Починаючи з бутану, вуглеводні, що мають однакову молекулярну масу й кількість вуглецевих і водневих атомів в молекулі, можуть мати різні структурні формули. Вуглеводні з ланцюговою структурою називаються нормальними і позначаються літерою *n*, з розгалуженою - ізомерами і позначаються префіксом *ізо-*. Фізичні та хімічні властивості вуглеводнів нормальної та розгалуженої структури не однакові. Чим складніша молекула, більша її молекулярна маса, тим більше ізомерів має речовина. Так, октан C_8H_{18} має 17 ізомерів, тетрадекан $C_{14}H_{30}$ - 2835 ізомерів. Парафінові вуглеводні мають найвищу масову теплоту згоряння з усіх класів вуглеводнів. За нормальних умов парафінові вуглеводні хімічно стабільні, тому палива і оливи, які містять велику кількість парафінових вуглеводнів, стабільні при зберіганні. При високих температурах стійкість до окислення киснем повітря у нормальних та ізо-парафінових вуглеводнів відрізняється: стійкішими є ізо-парафінові вуглеводні, і чим більше розгалужена їх молекула, тим більша стійкість до окислення при високих температурах. Тому *n*-парафінові вуглеводні, як менш стійкі до окислення при високих температурах, є небажаними компонентами бензинів,

В дизельних паливах *n*-парафінові вуглеводні покращують самозаймання робочої суміші, але поряд з високими цетановими числами *n*-парафінові вуглеводні мають великий недолік: вони погіршують низькотемпературні властивості палив.

В оливних фракціях н-парафінові вуглеводні покращують в'язкісно-температурні властивості, але погіршують низькотемпературні показники.

Окремо виділяють поняття нафтовий парафін, що є сумішшю твердих вуглеводнів двох груп, що різко відрізняються один від одного за властивостями:

- парафіни складу $C_{17}H_{36}$ – $C_{35}H_{72}$, температура плавлення яких коливається в межах 27-71°C;
- церезини складу $C_{36}H_{74}$ - $C_{55}H_{112}$, температура плавлення яких коливається в межах 65-88°C.

Нафтові вуглеводні (загальна формула C_nH_{2n}) (циклопарафіни, циклоалкани чи циклани) за хімічними властивостями близькі до представників вуглеводнів парафінового ряду, а за циклічною будовою нагадують вуглеводні ароматичного ряду. Нафтени підрозділяють на моноциклічні C_nH_{2n} (циклопентан C_5H_{10} , циклогексан C_6H_{12}); біциклічні C_nH_{2n-2} (декалін $C_{10}H_{18}$), які складаються з двох нафтових кілець; три – і поліциклічні C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} , які складаються з двох або багатьох кілець відповідно.

Нафтові вуглеводні мають меншу теплоту згоряння порівняно з парафіновими, тому що містять меншу кількість водню в молекулі. Вони мають більш високі октанові числа порівняно з н-парафіновими, наприклад, октанові числа для н-гексану і циклогексану становлять 26,0 і 77,2 відповідно. Тому вони в бензині є більш бажаними компонентами, ніж н-парафінові вуглеводні. Цетанові числа нафтових вуглеводнів нижчі порівняно з цетановими числами н-парафінових вуглеводнів. В оливних фракціях нафтові вуглеводні підвищують в'язкість, а з довгими боковими ланцюгами - індекс в'язкості.

Ароматичні вуглеводні (загальна формула C_nH_{2n-x} , де x не менше 6), в основному, є похідними бензолу: толуол, ксилоли, нафталін, антрацен тощо. Ароматичні вуглеводні містять ще менше водню, ніж нафтові, тому їх масова теплота згоряння ще нижча. Ароматичні вуглеводні мають високу хімічну стабільність. Вони термостабільні, тому є бажаними компонентами бензинів з точки зору антидетонаційних властивостей. Так, октанове число для бензолу становить 108, толуолу - 100... 103, ізопропілбензолу - 98,7. Але ароматичні вуглеводні мають підвищену здатність до утворення нагарів та лаків.

Ненасичені вуглеводні утворюються під час переробки нафти та нафтопродуктів. У паливах можуть знаходитися сполуки загальної формули C_nH_{2n} , які мають один подвійний зв'язок. З усіх властивостей ненасичених

вуглеводнів слід виділити їх низьку хімічну стабільність. Завдяки подвійному зв'язку вони легко окислюються, полімерізуються, утворюючи смоли. Внаслідок більш високих октанових чисел порівняно з октановими числами н-парафінових вуглеводнів і можливості розширення сировинної бази для одержання бензинів вміст ненасичених вуглеводнів допускається в бензинах, які не підлягають зберіганню. Продукти з великим вмістом ненасичених вуглеводнів треба використовувати в найкоротший термін. Ненасичені вуглеводні є сировиною для хімії і нафтохімії.

Властивості палив і олив залежать від хімічного та фракційного складу, тобто від того, які вуглеводні і в якій кількості містяться та їх температур кипіння. У бензинах є вуглеводні з числом атомів вуглецю від 4 до 12 (приблизно), в дизельних паливах - від 12 до 25, в оливах - від 20 до 70.

Оксигенвмісні сполуки, які містяться в паливах і оливах, являють собою органічні кислоти і асфальто-смолисті речовини. Органічні кислоти спричинюють корозію, передусім, кольорових металів. Основна доля кисню, що міститься в нафті і нафтопродуктах, знаходиться у вигляді асфальто-смолистих речовин. Вони спричинюють підвищене утворення різних відкладень, тому вміст їх небажаний.

Сульфурвмісні сполуки у складі палив і олив можуть бути у вигляді сірки, сірководню, меркаптанів (активні сірчані сполуки), сульфідів, дисульфідів та інших (це так звані неактивні сірчані сполуки). Активні сірчані сполуки спричинюють сильну корозію металів. Неактивні сполуки, які містяться у паливах, самі корозії не спричинюють, її викликають продукти їх згорання. Крім корозії, сірчані сполуки збільшують нагароутворення, знижують октанові числа в бензинах.

Нітрогенвмісні сполуки поділяють на основні і нейтральні. Азотисті основи являють собою гетероциклічні сполуки з атомом азоту в одному з кілець; нейтральні сполуки - гомологи піролу, індолу і карбазолу. У нафтах виявлено до 3% нітрогенвмісних сполук.

3. До *високомолекулярних* сполук нафти відносять групу *смолисто-асфальтенових* речовин - це гетероорганічні високомолекулярні сполуки нафти, які містять до 88% вуглецю, до 10% водню і до 14% гетероатомів. Відношення смоли/асфальтени в різних нафтах змінюється від 9:1 до 7:3. Найменший вміст смолисто-асфальтенових речовин і найвищі величини цього відношення характерні для найдревніших (кембрійських) нафт, а також для нафт із малих глибин (до 1000 м) через можливе вторинне окиснення або збагачення сіркою. Існує поширена думка, що асфальтени є продуктами конденсації смол, тому смоли ще називають протоасфальтенами.

При переході від смол до асфальтенів зростає ароматичність, знижується частка циклоалканового і аліфатичного вуглецю, збільшується частка метильних груп. До смол відносять розчинні у вуглеводнях нафти, високомолекулярні гетероатомні полідисперсні безструктурні сполуки нафти, які можна розділити на вузькі фракції однотипних сполук. До асфальтенів відносять нерозчинні в алканах, відносно сформовані гетероатомні сполуки нафти. Вони мають значення молекулярної маси в межах 1800—2500 на відміну від 400—1800 для смол і ступеня ароматичності в межах 0,45-0,58 на відміну від 0,2-0,4 для смол.

По відношенню до різних розчинників смолисто-асфальтенові речовини нафти підрозділяють на чотири групи:

- 1) нейтральні смоли, розчинні в легкому бензині (петролейному ефірі), пентанів;
- 2) асфальтени, нерозчинні в петролейному ефірі, але розчинні в гарячому бензолі;
- 3) карбени, розчинні тільки в піридині і сірковуглеці;
- 4) карбоїди - речовини, практично ні в чому не розчинні.

За вмістом смол нафти поділяють на:

- мало смолисті (вміст смол до 18%);
- смолисті (вміст смол коливається в межах 19-35%);
- високо смолисті (вміст смол понад 35%)

4. Нафту і нафтопродукти характеризують показниками наступних *фізичних властивостей*: густини, в'язкості, молекулярної маси, температур застигання, помутніння кристалізації, спалаху, займання і самозаймання, показника заломлення. Для характеристики нафтових дисперсних систем використовують показники структурно-механічної міцності та агрегативної стійкості.

Густина різних видів нафт коливається від 0,820 до 0,900, хоча відомі нафти з більш високою густиною: ярегського (0,945); серноводська (0,916); мексиканська нафта родовища Какаліно (0,972); кубинська нафта родовища Харуко (0,977); венесуельська родовища Боскан (0,991). У нашій країні і за кордоном видобуваються також нафти, що містять багато світлих нафтопродуктів і характеризуються низькою густиною: українська нафта бориславського родовища (0,840), кулсаринська (0,783); американська нафта родовища Хідлі (0,775), українська нафта долинського родовища (0,769)

Для характеристики нафт і нафтопродуктів застосовуються показники динамічної, кінематичної і умовної *в'язкості*. В'язкість залежить від

хімічного і фракційного складу. Кінематична в'язкість при 20 ° С для більшості нафт коливається від 4 до 40 мм²/с, хоча існують і більш в'язкі нафти.

У тих випадках, коли нафта і нафтопродукти утворюють дисперсні системи і рух рідини перестає бути пропорційним прикладеному навантаженню, тобто не підкоряється закону Ньютона. В'язкість таких систем носить назву структурної. Для руйнування структури потрібне певне зусилля, яке називається межею пружності.

Молекулярна маса нафти і нафтопродуктів залежить від співвідношення окремих вуглеводнів і фракцій. Середня молекулярна маса більшості нафт дорівнює 200-300. Виключення становить уже згадувана ярегська нафта (М = 452) та айяунська в Західному Сибірі (М = 470).

Питома теплоємність нафти складає 1,7-2,1 кДж/(кг•К); *діелектрична проникність* 2,0-2,5; *електрична провідність* від $2 \cdot 10^{-10}$ до $0,3 \cdot 10^{-18}$ Ом⁻¹•см⁻¹.

Колір нафти змінюється від жовтого до чорного забарвлення з ростом її густини. Нафтові вуглеводні (бензин, лігроїн, гас і деякі висококиплячі продукти), як правило, безбарвні, якщо добре очищені. Однак найчастіше крекінг-бензини, гаси, висококиплячі продукти прямої перегонки нафти в залежності від ступеня очищення мають ясно-жовтий і жовтий колір.

Для більшості нафт і їхніх фракцій характерна *флуоресценція*: вони мають синюватий чи зеленуватий колір у відбитому світлі, що пов'язано з присутністю в них хризену, октилнафталіну й інших багатоядерних вуглеводнів ароматичного ряду.

Нафти і нафтові фракції з температурою кипіння понад 300 °С проявляють *люмінесценцію* — світіння, що виникає при їхньому опроміненні ультрафіолетовими променями. До люмогенних речовин входять нафтові кислоти, поліциклічні ароматичні вуглеводні та смоли.

Коефіцієнт світлопоглинання нафти — використовуваний при застосуванні методу фотоколориметрії показник світлопоглинання нафти $k_{\text{сп}}$, який розраховується за формулою $k_{\text{сп}} = D / (0,4343CE)$ і змінюється головним чином в залежності від вмісту асфальтено-смолистих речовин, де D — оптична густина розчину нафти; C — концентрація речовини; E — товщина шару поглинання.

Такі властивості як температура спалаху, кристалізації, помутніння та застигання використовують більше для нафтопродуктів.

Температурою помутніння називається така температура, при якій нафтопродукти, зокрема паливо, втрачають свою форму і однорідність. Це називається процесом кристалізації.

Температура повної втрати рухливості нафти є *температурою застигання*.

Займання видобутої нафти можливе при підвищенні її температури внаслідок нагрівання, наприклад, при перекачуванні насосами. Нижня *температура самозаймання* +14 °С, верхня +118 °С.

Температура спалаху - найнижча температура рідини, при якій її пари утворюють легкозаймисту суміш із повітрям. Температурою спалаху нафтопродукту називають мінімальну температуру, за якої в умовах спеціальних випробувань нафтопродукту над його поверхнею утворюється пара, здатна спалахнути від вогню без виникнення стійкого горіння. Чим вища температура кипіння нафтопродуктів, тим вища температура спалахування. Бензинові фракції мають температуру спалахування до -40 °С, газові – понад 28 °С, масляні від 130 до 350 °С. Температура спалахування дає уявлення про те, наскільки продукти багаті легколеткими фракціями, і вказує на ступінь пожежонебезпечності і вибухонебезпечності нафтопродуктів.

Температура спалахування – температура, за якої починається горіння. Сучасні українські стандарти встановлюють межу температури спалахування палив 61°С, нижче якої палива відносять до легкозаймистих (ЛЗР), вище – до горючих (ГР) рідин.

Список використаних джерел

1. Полянський С.К. Експлуатаційні матеріали: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / С.К.Полянський, В.М.Коваленко – К.:Либідь, 2003.
2. Барченкова В.И. Основы товароведения непродовольственных товаров: Учебник для кооп. техн. – М.: Экономика, 1991. – 320 с.
3. В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький. Хімія і фізика горючих копалин. — Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. — 600 с. — ISBN 978-966-317-024-4.
4. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Східний видавничий дім, 2004—2013.
5. Справочник нефтепереработчика: Справочник/ под редакцией Г. А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М.Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с., іл