

ЛЕКЦІЯ 3. Класифікація нафт. Методи очистки та аналізу нафти та деяких нафтопродуктів.

1. Хімічна класифікація нафт.
2. Технологічна класифікація нафт.
3. Методи очистки нафт:
хімічні методи очистки нафтових фракцій та нафтопродуктів:
-сірчаною кислотою
-з використанням вибіркового розчинників;
депарафінація палив та мастил;
адсорбційні методи очистки.
4. Властивості нафт та дистилатів.
5. Методи аналізу нафт та нафтопродуктів.

1. Хімічна класифікація нафт

Класифікація нафт за хімічним складом — розподіл нафт на основі переважання вмісту в нафті будь-якого одного чи декількох класів вуглеводнів.

Розрізняють нафти:

- парафінові,
- парафіно-нафтові,
- нафтові,
- парафіно-нафто-ароматичні,
- нафто-ароматичні,
- ароматичні.

У парафінових нафтах усі фракції містять значну кількість алканів: бензинових — не менше 50 %, масляних — 20 % і більше.

У парафіно-нафтових нафтах містяться поряд з алканами у проміжних кількостях циклоалкани, вміст аренів невеликий. Як і в чисто парафінових, у нафтах цієї групи мало смол і асфальтенів.

Для нафтових нафт характерний високий (до 60 % і більше) вміст циклоалканів у всіх фракціях; алканів у цих нафтах мало, смоли і асфальтени є також в обмеженій кількості.

У парафіно-нафто-ароматичних нафтах вуглеводні усіх трьох класів містяться приблизно в однакових кількостях, твердих парафінів мало (не більше 1,5 %), а кількість смол і асфальтенів сягає 10 %.

Нафто-ароматичні нафти характеризуються переважним вмістом циклоалканів і аренів, особливо у важких фракціях. Алкани є тільки в легких фракціях, причому в невеликій кількості. Вміст твердого парафіну в нафті не перевищує 0,3 %, а смол і асфальтенів — 15 — 20 %.

Ароматичні нафти характеризуються високою густиною; у всіх фракціях цих нафт міститься багато аренів

За хімічною класифікацією нафт, яка запропонована Гірничим бюро США і в основу котрої покладено зв'язок між густиною і вуглеводневим складом нафт, виділяють три типи нафт за характерними фракціями і сім класів).

Норми для класифікації нафт, запропоновані Гірничим бюро США

Фракція	Відносна густина		
	парафінової основи	проміжної основи	нафтової основи
250-275°C(за атмосферного тиску)	<0,8251	0,8251-0,8597	>0,8597
275-300°C (за 5,3 кПа)	<0,8762	0,8762-0,9334	>0,9334

Хімічна класифікація нафт, запропонована Гірничим бюро США

Номер класу	Назва класу	Основа легкої частини нафти	Основа важкої частини нафти
1	Парафіновий	Парафінова	Парафінова
2	Парафіно-проміжний	-// -	Проміжна
3	Проміжно-парафіновий	Проміжна	Парафінова
4	Проміжний	-// -	Проміжна
5	Проміжно-нафтовий	-// -	Нафтова
6	Нафто-проміжний	Нафтова	Проміжна
7	Нафтовий	-// -	Нафтова

За хімічною класифікацією нафт, яка запропонована інститутом ГрозНДІ і в основу якої покладено переважний вміст у нафті одного чи кількох класів вуглеводнів, виділяють п'ять типів нафт: парафіновий (метановий); парафіно-нафтовий; нафтовий; парафіно-нафто-ароматичний; нафто-ароматичний; ароматичний.

У парафінових нафтах усі фракції містять значну кількість алканів: бензинові — не менше 50%, оливні — 20% і більше. У парафіно-нафтових нафтах містяться поряд із алканами в значних кількостях циклоалкани, вміст аренів невеликий. Для нафтових нафт характерним є високий (до 60% і

більше) вміст циклоалканів у всіх фракціях; алканів у цих нафтах мало, як і смол та асфальтенів. У парафіно-нафтенно-ароматичних нафтах вуглеводні всіх трьох класів містяться приблизно в рівних кількостях, твердих парафінів мало (не більше 1,5%), а кількість смол та асфальтенів сягає 10%. Нафтенно-ароматичні нафти характеризуються переважним вмістом циклоалканів і аренів, особливо у важких фракціях, алкани є тільки в легких фракціях, причому в невеликій кількості, вміст твердого парафіну не перевищує 0,3%, а смол і асфальтенів — 15-20%. Ароматичні нафти характеризуються високою густиною, у всіх фракціях міститься багато аренів. За хімічною класифікацією нафт, яку запропонував Ал. А.Петров, нафти розділено на дві категорії А і Б (за наявністю в нафт категорії А на хроматограмах фракції 200–430°C в аналітичних кількостях піки n-алканів), а залежно від відносного вмісту нормальних та ізопреноїдних вуглеводнів у нафтах категорії А і від наявності або відсутності ізопреноїдних вуглеводнів у нафтах категорії Б — кожену категорію на два підтипи: А1, А2, Б1, Б2:

Груповий склад нафт різних хімічних типів (фракція 200 -430°C), %

Тип	Алкани			Циклоалкани	Арени
	Сума	нормальні	розгалужені		
А1	15-60 (25-50)	5-25 (8-12)	0,05-6,0 (0,5-3)	15-45 (20-40)	10-70 (20-40)
А2	10-30 (15-25)	0,5-5 (1-3)	1,0-6,0 (1,5-3)	20-60 (35-55)	15-70 (20-40)
Б1	4-10 (6-10)	-	-	20-70 (50-65)	25-80 (25-50)
Б2	5-30 (10-25)	0,5 -	0,5-6,0 (0,2-3,0)	20-70 (35-55)	20-80 (20-45)

Нафти типу А1 відповідають нафтам парафінової і нафтенно-парафінової основи. Вміст суми алканів у фракції 200–430°C 15-60%. Для цього типу є характерним високий вміст n-алканів (5-25% на дослідну фракцію). Загальний вміст циклоалканів в нафтах типу А1 є дещо меншим, ніж алканів. Циклоалкани в основному представлені моно- і біциклічними сполуками, причому вміст моноциклоалканів часто дорівнює або є більшим вмісту біцикланів.

Нафти типу А2 за груповим складом відповідають нафтенно-парафіновим парафіно-нафтовим. Вміст алканів порівняно із нафтами типу А1 є дещо нижчим і сягає значин 25-40%. Вміст алканів коливається в межах 0,5-5%, а ізопреноїдів — 1-6%. Відмінною рисою більшості нафт типу А2 є переважання розгалужених алканів над нормальними. Загальний вміст циклоалканів сягає

60%. Серед циклоалканів переважають моно- і біциклічні вуглеводні, хоча вміст трицикланів є дещо вищим, ніж у нафтах А1.

Нафти типу Б2 відповідають нафтам парафіно-нафтенової і особливо нафтенової основ. Серед насичених вуглеводнів переважають циклоалкани (60-75%), а серед них — моно-, бі- і трициклічні вуглеводні. Алканові вуглеводні (5-30%) представлені в основному розгалуженими структурами. Відмінною рисою нафт типу Б2 є відсутність на хроматограмах піків монометилзаміщених алканів. Нафти типу Б2 зустрічаються частіше, ніж типу А2.

Нафти типу Б1 за груповим складом відносяться до нафт нафтенової або нафтенно-ароматичної основи. Вони містять мало легких фракцій. Характерною рисою нафт цього типу є повна відсутність нормальних та ізопреноїдних алканів та малий вміст інших розгалужених алканів (4-10%). Серед циклоалканів спостерігається переважання біциклічних вуглеводнів над моноциклічними. Хімія нафти і гіпотези її походження. Сполуки із циклічними і поліциклічними структурами переважають в нафтах, приурочених до відносно молодих відкладів (третичних), а аліфатичні структури характерніші для нафт із палеозойської формації.

Закономірності в хімічному складі нафт пояснюють у залежності від їх походження (генезису) і вторинного перетворення в надрах Землі, тобто зумовлені будовою вихідних нафтоматеринських речовин і направленістю тих хімічних процесів, в які ці речовини залучаються протягом геологічного часу:

Масовий вміст (в %) основних класів вуглеводнів в нафтах із порід різного геологічного росту

Вік порід	Алкани		Циклоалкани		Арени	
	межі	Середнє	межі	середнє	Межі	Середнє
Кайнозой	0-53	26	30-80	52	10-35	22
Мезозой	11-76	37	12-78	50	7-26	13
Палеозой	83-93	55	1-45	28	3-37	16

2. Технологічна класифікація нафт

Таблиця
Класи нафт

Клас	Вміст сірки, %			
	в нафті	в бензині к. к. -180°C	в реактивному паливі	В дизпаливі 240-350°C

			120-240°C	
1	$\leq 0,50$	$\leq 0,10$	$\leq 0,10$	$\leq 0,20$
2	0,51-2,00	$\leq 0,10$	$\leq 0,25$	≤ 1
3	$> 2,00$	$\geq 0,10$	$> 0,25$	$> 1,00$

Таблиця
Типи нафт

Тип	Вміст фракцій до 350°C, %
1	$\geq 55,0$
2	45,0-54,9
3	$< 45,0$

Таблиця
Групи нафт

Група	Потенційний вміст базових масел, %	
	на нафту	на мазут вище 350°C
1	$> 25,0$	$> 45,0$
2	15,0-24,9	45,0
3	15,0-24,9	30-44,9
4	$< 15,0$	$< 30,0$

3. Очищення нафтопродуктів, видалення з нафтопродуктів (дистилятів і залишків від перегонки нафти) небажаних компонентів, палив, що негативно впливають на експлуатаційні властивості, і масел. До таких компонентів відносяться сірчисті і азотисті з'єднання, асфальтово-смолисті речовини і ін. У промисловості застосовуються хімічні, фізико-хімічні і каталітичні методи очищення.

Хімічне очищення виробляється дорогою дії різних реагентів на компоненти продуктів, що очищаються, що видаляються. Найбільш простим способом є очищення 92—98%-ній сірчаною кислотою і олеумом, вживана для видалення неграничних і ароматичних вуглеводнів, асфальтово-смолистих

речовин, азотистих і сірчистих з'єднань, і очищення лугами (розчинами їдкою натра і кальцинованої соди) — для видалення деяких кисневих з'єднань, сірководня і меркаптанів. Для видалення сірчистих з'єднань застосовують плюмбіт натрію і деякі ін. реагенти.

Фізико-хімічне очищення виробляється за допомогою розчинників, що вибірково видаляють небажані компоненти з продукту, що очищається. Неполлярні розчинники (зріджені гази — пропан і Бутан) застосовуються для видалення із залишків після переробки нафти (гудронов і полугудронов) асфальтово-смолистих речовин, поціклічеських (важких) ароматичних вуглеводнів (процес деасфальтизації). Полярні розчинники (фенол, фурфурол і ін.) використовуються для видалення поліциклічних ароматичних і нафтоароматичних вуглеводнів з короткими бічними ланцюгами, неграничних вуглеводнів, сірчистих і азотистих з'єднань, смолистих речовин з масляних дистилятів і деасфальтата. Кетон в суміші з толуолом, хлорпроїзводніе вуглеводнів в суміші з бензолом і ін. полярні і неполярні розчинники і їх суміші використовуються в процесі депарафінізації для видалення твердих вуглеводнів з рафінатів (продуктів селективного очищення масляних дистилятів і залишків). Видалення твердих парафінів виробляється кристалізацією їх з розчинів продукту, що очищається. Для очищення дизельних палив, гасу, важких бензинів і малов'язких нафтових масел застосовують також карбамідну депарафінізацію, засновану на комплексообразованні нормальних парафінових вуглеводнів з карбамідом (сечовиною).

При адсорбційному очищенні з нафтопродуктів віддаляються неграничні вуглеводні, смоли, кислоти і ін., а також поліциклічні ароматичні і нафтоароматичеськіе вуглеводні. Адсорбційне очищення здійснюють при контакті нагрітого продукту з тонкодисперсними адсорбентами (контактне очищення) або фільтрацією продукту через зерна адсорбенту. Виборча адсорбція за допомогою молекулярних сит (цеолітов) дозволяє виділити нормальні парафіни з легенив бензинових і керосино-газойльових фракцій.

Каталітичне очищення. Гідрогенізація в м'яких умовах (гідроочистка) застосовується для видалення сірчистих, азотистих і кисневих з'єднань, які переходять у вуглеводні і з'єднання, що легко видаляються (сірководень, аміак, воду). Гідрогенізація в тяжких умовах використовується при депарафінізації масляної сировини. В цьому випадку відбувається деструкція твердих вуглеводнів з освітою низькомолекулярних і нізкозастивающих вуглеводнів. При жорстких режимах гідрування можна також отримувати масла з високим індексом в'язкості.

В технології широко застосовується ефективна апаратура, що дозволяє використовувати автоматизацію: екстракційні колони, відцентрові екстрактори роторно-дискові контактори, вакуум-фільтри, інжекторніе змішувачі і ін.

4. Технічний аналіз у нафтопереробній промисловості переслідує такі цілі:

- 1) здійснити виробничо-технологічну оцінку вихідної сировини підприємства і окремих цехів заводу - сировини нафти, вуглеводневих газів, дистилятів і залишкових продуктів;
- 2) охарактеризувати товарні продукти з урахуванням специфічних особливостей їх призначення і застосування;
- 3) визначити склад і властивості каталізаторів і адсорбентів, реагентів, технічної води, ряду допоміжних матеріалів.

У технічному аналізі нафти і нафтопродуктів застосовуються різні методи дослідження:

- 1) фізичні - визначення щільності, в'язкості, температур плавлення, замерзання, кипіння, теплоти згорання, глибини проникнення голки, розтяжності і ін .;
- 2) хімічні, використовують прийоми якісного і кількісного аналізу;
- 3) фізико-хімічні - спектроскопія, калориметрія, рефрактометрія, газова і рідинна хроматографія;
- 4) спеціальні методи випробувань, що моделюють умови, в яких працює той чи інший нафтопродукт.