

Способы классификации нефтей.
Особенности состава и свойств нефтей основных
нефтегазоносных провинций

ЛЕКЦИЯ 4

Нефть - это сложная смесь жидких органических веществ, в которой растворены различные твердые углеводороды, смолистые вещества и сопутствующие газы. Разделение сложных смесей на более простые называется фракционированием. Методы разделения базируются на различии физических, поверхностных и химических свойств разделяемых компонентов.

Для разделения нефти на узкие однородные группы применяются следующие **методы**:

дистилляционные (атмосферная перегонка и ректификация, перегонка под вакуумом и азеотропная перегонка);

адсорбционные (адсорбция и хроматография);

абсорбционные (экстракция) и **кристаллизационные**.

Наиболее распространенные методы фракционирования – дистилляционные. К ним относятся **перегонка** и **ректификация**.

Сущность атмосферной перегонки заключается в том, что смесь непрерывно нагревают, при этом постепенно отгоняются её компоненты от низкокипящих до высококипящих. По мере повышения температуры кипения компонентов повышают и температуру нагревания разделяемой смеси.

Отбирая фракции в

заранее заданных температурных интервалах и измеряя их количество, можно получить представление о фракционном составе нефти.

Под фракционным составом нефти или нефтепродуктов понимают количественное содержание веществ в нефти, выкипающих в определенных температурных границах. Атмосферная перегонка применяется для грубого разделения на широкие фракции.

При заводской переработке нефти отбирают следующие фракции или дистилляты:

- 1) бензиновые (нач. кипения до 170-200⁰С);
- 2) лигроиновые (170-200 С);
- 3) керосиновые (200-270⁰С);
- 4) газойлевые (270-350⁰С).

Из этих дистиллятов в дальнейшем вырабатывают светлые нефтепродукты. Остаток после отбора фракций до 300-350⁰С называется **мазутом**. Разгонка мазута на масляные фракции осуществляется под вакуумом для предотвращения его термического разложения. Отбор фракций ведется не по температуре кипения, а по вязкости.

Масляные дистилляты по мере возрастания вязкости делятся на соляровый, трансформаторный, веретенный, машинный, автоловый, цилиндровый. Остаток после разгонки мазута называется в зависимости от вязкости **гудроном** или **полугудроном**.

В соответствии с элементным составом основная масса компонентов нефти – это углеводороды (RH). В бензиновой фракции практически присутствуют только три класса углеводородов: алканы, циклоалканы и арены ряда бензола.

В керосиновой и газойлевой фракциях значительную долю составляют би- и трициклические углеводороды. Непредельных углеводородов с ненасыщенными связями в сырых нефтях нет. Помимо RH, в низкомолекулярной части нефти присутствуют гетероатомные органические соединения: кислородные (фенолы), сернистые (сульфиды, меркаптаны) и иногда азотистые (амины). Количество их невелико в низкокипящей части нефти, в основном они сосредоточены во фракциях, кипящих выше 3500С (мазут).

Для более точного разделения близкокипящих компонентов применяют перегонку с дефлегматором (ректификация). Сущность **ректификации** заключается в том, что жидкая и паровая фазы, стремясь к установлению теплового равновесия, обмениваются теплом. Пары жидкости из колбы поступают в дефлегматор-конденсатор, где конденсируются, и часть конденсата возвращается по дефлегматору вниз в колбу. Эта часть конденсата называется **флегмой**. В результате теплообмена нагретых паров с более холодной флегмой из жидкой фазы испаряются наиболее летучие компоненты, а из паров конденсируются наименее летучие компоненты. Таким образом, происходит многократное повторение процессов испарения и конденсации на поверхностных выступках дефлегматоров, что обеспечивает высокую степень разделения компонентов исходной смеси.

К дистилляционным методам относится также **азеотропная перегонка**. Азеотропными называются смеси двух взаимнорастворимых жидкостей, температура кипения которых либо ниже температуры кипения низкокипящего компонента, либо выше температуры кипения высококипящего компонента. Сущность азеотропной перегонки заключается в следующем:

к разделяемой смеси добавляют третий, растворимый в воде, неуглеводородный компонент. В присутствии этого вещества первоначальные компоненты азеотропа по-разному меняют свои упругости паров при нагревании, т.е. имеют разные температуры кипения. Если третий компонент по летучести приближается к разделяемой смеси, то он образует азеотроп с одним из компонентов смеси (азеотропная перегонка). Если летучесть третьего компонента мала, то он остаётся в жидкой фазе и удерживает одно из разделяемых веществ (экстрактивная перегонка).

Молекулярная диффузия используется для разделения наиболее высококипящих веществ. Метод основан на различии молекулярных весов и зависит от относительной скорости испарения молекул.

Адсорбционные методы. Сущность метода заключается в том, что отдельные компоненты смеси могут избирательно и последовательно сорбироваться на том или ином сорбенте (поглотителе) и таким путем отделяться от общей смеси. Затем эти компоненты десорбируются в неизменном состоянии в виде отдельных фракций и могут исследоваться отдельно. Десорбция происходит в порядке, обратном адсорбции.

Хроматография. Адсорбционной хроматографией называется процесс разделения веществ на твердых адсорбентах по окраске. Существуют следующие разновидности методов хроматографического анализа: *газо-адсорбционный, жидкостно-адсорбционный, газожидкостный.* *Газо-адсорбционная* хроматография применяется для анализа газов и основана на адсорбции газовых компонентов смеси на твердых поглотителях. *Жидкостная адсорбционная хроматография* – метод разделения жидких смесей с применением твердых адсорбентов (силикагеля). *Газожидкостная хроматография* отличается от адсорбционной хроматографии тем, что в качестве неподвижной фазы в разделительной колонне применяется не твердый адсорбент, а какая-либо нелетучая жидкость, нанесенная на инертный крупнопористый носитель, не обладающий адсорбционными свойствами.

Абсорбция. Сущность метода заключается в объёмном поглощении и газов или паров жидкостью (абсорбентом), приводящем к образованию раствора. Абсорбция используется для разделения газов. Для выделения компонента раствор поглотителя (абсорбента) с растворённым в нём газом направляют на десорбцию.

Экстракцией называется процесс извлечения из исходного сырья отдельных компонентов путём обработки избирательно действующим растворителем (экстрагентом). В результате экстракции образуются две несмешивающиеся фазы: экстракт и рафинат. В составе экстракта находится растворитель и хорошо растворимые в нём компоненты сырья. Рафинат содержит оставшуюся часть сырья и растворённую в нём небольшую часть растворителя. Экстракт и рафинат должны легко отделяться друг от друга при отстаивании.

Кристаллизация. Этот метод используется для отделения веществ с высокими температурами плавления, т.е. твердых углеводородов, растворимых в нефти. Кристаллизацию проводят путем вымораживания из растворов в подходящем растворителе. Растворитель должен являться одновременно и осадителем для отделяемых кристаллизацией веществ. Он должен растворять высокоплавкие компоненты значительно хуже, чем низкоплавкие.

По физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию серы (S), H₂S и меркаптанов (R-SH) товарные нефти (сырая нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов) подразделяют на классы, типы, группы, виды.

В зависимости от массовой доли общей серы (Собщ) нефть подразделяют на 4 класса (по ГОСТ 1437):

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы Собщ, %
1	Малосернистая	До 0,60 включительно
2	Сернистая	0,61- 1,80
3	Высокосернистая	1,81-3,50
4	Особо высокосернистая	свыше 3,5

В США нефти подразделяют на сладкую (Собщ до 0,5%), среднесладкую (Собщ 0,51-2%) и кислую (Собщ более 2%), т.к. керосин с низким содержанием Собщ был сладким на вкус и запах.

По плотности (ГОСТ России), а при поставке на экспорт по выходу фракций (ГОСТ России) и массовой доле парафина (ГОСТ России) товарную нефть подразделяют на пять типов: 0,1,2,3,4.

Наименование параметра	Норма для нефти типа				
	0 особо легкая	1 легкая	2 средняя	3 тяжелая	4 битуми – нозная
1.Плотность, кг/м ³ , при T: 20 °С 15°С (60° F)	Не более 830,0 833,8	830,1– 850,0 833,8 – 853,6	850,1–870,0 853,6–874,4	870,1–895,0	Более 895,0
2.Выход фракций, % не менее, до T: 200 °С 300 °С 350 °С	30 52 62	27 47 57	21 42 53	–	–
3.Массовая доля парафина, %, не более	6,0	6,0	6,0	–	–

Таблица. Основные физико-химические показатели нефти

Физико-химические показатели	Наименование типа, класса	Пределы
Физические показатели		
Плотность при +20 °С, кг/м ³	особо легкая	не более 830,0
	легкая	830,1 – 850,0
	средняя	850,1 – 870,0
	тяжелая	870,1 – 895,0
	битуминозная	более 895,0
Вязкость кинематическая, мм ² /с	маловязкая	не более 20,0
	вязкая	20,0 – 50,0
	высоковязкая	более 50,0

Физико-химические показатели	Наименование типа, класса	Пределы
Показатели химического состава		
Содержание серы (общ), % масс.	малосернистая	до 0,60
	сернистая	0,61 – 1,80
	высокосернистая	1,81 – 3,50
	особо высокосернистая	свыше 3,50
Содержание смол, % масс.	малосмолистая	не более 8,0
	смолистая	8,0 – 13,0
	высокосмолистая	более 13,0
Содержание асфальтенов, % масс.	малоасфальтеновая	не более 3,0
	асфальтеновая	3,0 – 10,0
	высокоасфальтеновая	более 10,0
Содержание парафинов, % масс., не более	особо легкая	не более 6,0
	легкая	не более 6,0

Физико-химические показатели	Наименование типа, класса	Пределы
Показатели химического состава		
Содержание фракции н.к. – 200°С, %	особо легкая	не менее 30
	легкая	не менее 27
	средняя	не менее 21
Содержание фракции н.к. – 300°С, %	особо легкая	не менее 52
	легкая	не менее 47
	средняя	не менее 42
Содержание фракции н.к. – 350°С, %	особо легкая	не менее 62
	легкая	не менее 57
	средняя	не менее 53

Классификация, отражающая химический состав нефти представлена грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГРОЗ НИИ). В основу этой классификации положено преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов УВ. Различают нефти парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические.

В **парафиновых** нефтях все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые – не менее 50 %, масляные - 20 % и более. К этой группе относятся нефти п-ва Мангышлак.

В **парафино-нафтеновых** нефтях содержатся наряду с алканами в заметных количествах циклоалканы, содержание аренов невелико. Как и в чисто парафиновых содержание смол и асфальтенов в нефтях этой группы невелико.

К группе **парафино-нафтяных** относят крупные месторождения нефтей Волго-Уральского бассейна и Западной Сибири.

Для **нафтяных** нефтей характерно высокое (до 60 % и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Содержание алканов в этих нефтях мало, смолы и асфальтены также имеются в ограниченном количестве. К нафтяным относятся нефти, добываемые в Баку, на Эмбе, в Майкопе.

В **парафино-нафтяно-ароматических** нефтях УВ всех трех классов содержатся примерно в равных количествах, твердых парафинов мало (не более 1,5 %), а количество смол и асфальтенов достигает 10 %.

Нафтяно-ароматические нефти характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, в особенности в тяжелых фракциях. Алканы имеются только в легких фракциях, причем в небольшом количестве. Содержание твердого парафина в нефти не превышает 0,3 %, а смол и асфальтенов – 15 – 20 %.

Ароматические нефти характеризуются высокой плотностью, во всех фракциях содержится много аренов. К ароматическим нефтям относятся прорвинская в Казахстане и бугурусланская в Поволжье.

По классификации Ал.А. Петрова в соответствии с содержанием алканов и нафтенос в фракции 200-430°C :

Категория **А** - нефть, на хроматограммах ГЖХ которой проявляются в аналитических количествах пики n-алканов.

Категория **Б** - на хроматограммах отсутствуют пики n-алканов.

В зависимости от относительного содержания нормальных и изопреноидных углеводородов в нефтях категории **А** и от наличия или отсутствия изопреноидных углеводородов в нефтях категории **Б**, нефти каждой категории разделяют на два подтипа: **А1, А2, Б1, Б2**.

Тип	Алканы			Цикло-алканы	Арены
	Сумма	n-строения	Разветвлённые		
А1	15-60	5-25	0,05-6,0	15-45	10-70
А2	10-30	0,5-5	1,0-6,0	20-60	15-70
Б1	4-10	-	-	20-70	25-80
Б2	5-30	0,5	0,5-6,0	20-70	20-80