**ЛЕКЦІЯ 2. Характеристика нафти і її фракцій як сировини для виробництва мoторниx палив**

2.1. Фракційний і в6углеводневий склад нафти та її дистилятів

2.2. Гетероатомні та смолисто-асфальтенові сполуки

2.3. Класифікація нафт, процесів їх переробки та переробки товарних нафтопродуктів

2.4. Методи аналізу нафти та нафтопродуктів

**2.1. Фракційний і вуглеводневий склад нафти та її дистилятів**

Як відомо з курсу хімії, нафта - складна багатокомпонентна взаєморозчинна суміш газоподібних, рідких і твердих вуглеводнів різноманітної хімічної будови з числом вуглецевих атомів до 100 і більше з домішкою гетеро органічних сполук сірки, азоту, кисню і деяких металів.

За *хімічним складом нафти* різних родовищ досить відрізняються. Ці відмінності зумовлені:

l) геологічними та біохімічним умовами нафтоутворення;

2) віком нафти;

3) термобаричними умовами в пласті, глибиною залягання пласта;

4) впливом на нафту мікроорганізмів і інших чинників.

У зв'язку з цим можна вести мову лише про склад, молекулярну будову і властивості «середньостатистичної» нафти. Найменше коливається елементний склад нафт: 82-87% Карбону, 12-16,2% Гідрогену; 0,04-0,35%, рідко до 0,7% Оксигену, до 0,6% Нітрогену і до 5, рідко до 10% Сульфуру. Крім названих, в нафтах виявлені в невеликих кількостях дуже багато різних. елементів, в т. ч. метали (Са, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na та ін.).

*Фракційний склад нафт*. Оскільки нафта являє собою багатокомпонентну суміш вуглеводнів і гетероатомних сполук, то звичайними методами перегонки не вдається розділити їх на індивідуальні сполуки. зі строго визначеними фізичними константами, зокрема t кипіння при даному тиску. Прийнято розділяти нафту і нафтопроти 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 відганяются при постійно зростаючій t кипіння. Отже, нафта і її фракції характеризуються не t кипіння, а температурними межами початку та кінця кипіння

При дослідженні якості нових нафт (тобто складанні технічного паспорта), їх фракційний склад визначають на стандартних перегінних апаратах, забезпечених ректифікаційною колоною (наприклад, на АРН-2). Це дозволяє значно поліпшити чіткість погоноразділення і побудувати за результатами перегонки так звану криву істинних температур кипіння ІТК в координатах t - вихід фракцій у% мас., (або% об.). Крива ІТК показує потенційний вміст в нафті окремих (вузьких) фракцій, що є основою для послідовної їх переробки та отримання товарних нафтопродуктів (автомобільних бензинів, реактивних, дизельних і енергетичних палив, мастильних матеріалів та ін.). Нафти різних родовищ значно відрізняються за фракційним складом і, отже, за потенційним вмістом дистилятів моторних палив МП та мастильних матеріалів ММ. Більшість нафт містить 10-30% бензинових фракцій, які википають до 200°С і 40-65% гасово-газойлевих фракцій, які переганяються до 350°С. Відомі родоища *легких нафт* з високим вмістом світлих нафтопродуктів (до 350°С). Видобуваються також дуже *важкі нафти*, що складаються в основному з висококиплячих фракцій.

*Вуглеводневий склад нафт* – є найважливим показником їх якості, який визначає вибір методу переробки, асортимент і експлуатаційні властивості нафтопродуктів, які отримують з нафти. У вихідних (нативних) нафтах містяться в різних співвідношеннях всі класи вуглеводнів, крім алкенів: алкани, циклоани, арени, а також гетероатомні сполуки.

Алкани (СnН2n + 2) - парафінові вуглеводні - складають значну частину групових компонентів нафт, газових конденсатів та природніх газів. Загальний вміст їх в нафтах становить 25-75% маc. і тільки в деяких парафінистих нафтах типу досягає 40-50%. З підвищенням молекулярної маси фракцій нафти вміст в них алканів зменшується. Попутні нафтові і природні гази практично повністю, а прямогонні бензини найчастіше на 60-70% складаються з алканів. У масляних фракціях їх вміст знижується до 5-20% маc. З алканів в нативних бензинах переважають 2- і 3 монометилзаміщенние, при цьому частка ізоалканів з четвертинним вуглецевим атомом менша, а етил- і пропілзамещені ізоалкани практично відсутні. Зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі алканів понад 8 відносний вміст монозаміщених знижується.

У газойльових фракціях (200-350°С) нафт містяться алкани від додекана до ейкозана. Встановлено, що серед алканів в них переважають монометілзамещені та ізопреноїдної (з чергуванням бічних метильних груп через три вуглецевих атома в головному карбоновому ланцюгу) структури. В середньому вміст алканів ізопреноїдної будови становить біля 10-11%.

Циклоалкани (СnН2n) - нафтенові вуглеводні - входять до складу всіх фракцій нафт, крім газів. В середньому в нафтах різних типів містяться від 25 до 80% мас. циклоалканів Бензинові і гасові фракції представлені в основному гомологами циклопентана і циклогексана, переважно. з короткими (C1 - С3) алкілзаміщеними циклоалканами. Висококиплячі фракції містять переважно. поліциклічні гомологи циклоалканів з 2-4 однаковими або різними типами циклоалканів зчленованого або конденсованого типу. Розподіл циклоалканів за фракціями нафти дуже різноманітний. Їх вміст зростає в міру збільнення молекулярної маси фракцій і тільки в найбільш висококиплячих масляних фракціях падає. Можна відзначити наступний розподіл ізомерів циклоаканів: серед С7 -ціклопентанів переважають 1,2 - і 1,3-диметилзаміщені; С8 - циклопентани представлені переважно. триметилзаміщеними; серед алкілциклогексанів переважає частка ди -і триметилзаміщених, що не містять четвертинного атома карбону.

Циклоакани є найбільш високоякісною складовою частиною моторних палив і мастил. Моноциклічні циклоалкани надають моторним паливам високі експлкатаційні властивості, явлляючись більш якісною сировиною в процесах каталітичного реформінгу. У складі мастильних матеріалів вони забезпечують незначну зміну в'язкості в залежності від t (тобто високий індекс). При однаковому числі вуглецевих атомів циклоалкани в порівнянні з алканами характеризуються більшою щільністю і, що особливо важливо, меншою tзаст.

Арени (ароматичні вуглеводні) з емпіричної формулою СnНn + 2-2Ка (де Ка - число аренових кілець) - містяться в нафтах зазвичай в меншій кількості (15-50%), ніж алкани і циклоалкани, і представлені гомологами бензолу в бензинових фракціях.

Розподіл їх по фракціях різний і залежить від ступеня ароматизованості нафти, що виражається в її густині. У легких нафтах вміст аренів з підвищенням t кипіння фракції, як правило, знижується. Нафти середньої густини циклоалканового типу характеризуються майже рівномірним розподілом аренів за фракціями. У важких нафтах вміст їх різко зростає з підвищенням t кипіння фракцій.

Встановлено наступну закономірність розподілу ізомерів аренів в бензинових фракціяях: з C8-аренов більше 1,3-диметилзаміщених, ніж етилбензолів; з С9-аренов переважають 1,2,4-триметилзаміщені.

Арени є цінними компонентами автомобільних бензинів (з високими ОЧ), але небажаними в реактивних тадизельних паливах. Моноциклічні арени з довгими бічними алкільними ланцюгами надають мастильним матеріалам високі в'язкісно-температурні властивості

**2.2. Гетероатомні та смолисто-асфальтенові сполуки**

Гетероатомні (сульфур, нітроген та оксигенвмісні) мінеральні сполуки., що містяться у всіх нафтах, є небажаними компонентами, оскільки різко погіршують якість одержаних нафтопродуктів, ускладнюють переробку (отруюють каталізатори, підсилюють корозію апаратури і т. д.) та зумовлюють необхідність застосування гідрогенізаційних процесів. Між вмістом гетероатомних сполук і густиною нафт спостерігається цілком закономірна залежність: легкі нафти з високим вмістом третьому світлих нафтопродуктів бідні на гетеросполуки і, навпаки, ними багаті важкі нафти. У розподілі їх по фракціях спостерігається також певна закономірність: гетероатомні сполуки концентруються у висококиплячих фракціях і залишках.

*Сірковмісні сполуки.* Сірка є найбільш поширеним гетероелементом в нафтах і нафтопродуктах. Вміст її в нафтах коливається від сотих часток до 5% мас., рідше до 14% мас. Низьким вмістом сірки характеризуються нафта Бориславського родовища.

Розподіл сірки по фракціях залежить від природи нафти і типу сірчистих сполук. Як правило, їх вміст збільшується від низькокиплячих до висококиплячих і досягає максимуму в залишку від вакуумної перегонки нафти - гудроні. У нафтах ідентифіковані наступні типи сірковмісних сполук:

1) елементна сірка і сірководень – не є безпосередньо сіркоорганічними сполуками, але з’являються в результаті ті деструкції останніх;

2) меркаптани - тіоли,які мають як і сірководень, кислотні властивості і мають сильну корозійну активність;

3) аліфатичні сульфіди (тіоефіри) - нейтральні при низьких температурах, але термічно мало стійкі і розкладаються при нагріванні понад 130-160 ° С з обремени сєров-та й меркаптанів;

4) моно- і поліциклічні сульфіди - термічно найстійкіші.

Сіркрводень (H2S) виявляється в сирих нафтах не так часто і знач. в менших кол-вах, ніж в прир. газах, м кондтах і нефтяхю

Меркаптани – тіоли, які мають будову RSH, де R - вуглеводневий замісник всіх типів (алканів, циклоалканів, аренів, гібридних) різної молекулярної маси. Вони мають дуже неприємний запах. За вмістом тіолів нафти поділяють на меркаптанові і безмеркаптанові.

Сульфіди (тіоефіри) складають основну частину сірчистих сполук. в паливних фракціях нафти (від 50 до 80% від загальної сірки). Сульфіди поділяють на дві групи: диалкілсульфіди (тіоалкани) і циклічні RSR '(де R і R '- алкільні замісники). Тіоалкани містяться переважно. в парафінистих нафтах, а циклічні - в циклоалканових і нафтено-ароматичних. Тіоалкани С2 -С7 мають низькі t кипіння (37-150 ° С) і при перегонці нафти потрапляють в бензинові фракції. З підвищенням t кипіння нафтових фракцій кількість тіоалканів зменшується, і у фракціях вище 300°С вони практично відсутні.

Моноциклічні сульфіди є 5- або 6-членні гетероцикли з атомом сірки. Крім того, в нафтах ідентифіковані поліциклічні сульфіди і їх різноманітні гомологи, а також тетра-і пентацікліческіе сульфіди.

В середніх фракціях багатьох нафт переважають тіоциклани. Серед тіоцикланів, як правило, більш поширені моноциклічні сульфіди. Поліциклічні сульфіди при розгоні нафт переважно потрапляють в масляні фракції і концентруються в нафтових залишках.

Всі сірковмісні сполуки нафт, крім низькомолекулярних меркаптанів, при низьких температурах хімічно нейтральні і близькі за властивостями до аренів. Промислове застосування вони поки не знайшли через низьку ефективність методів їх виділення з нафт. Сірчисті сполуки нафті в наш час не виділяють, а знищують за допомогою гідрогенізаційних процесів. Утворений при цьому сірководень переробляють в елементну сірку або сірчану кислоту. У той же час в останні роки у багатьох країнах світу розробляються і інтенсивно вводяться великотоннажні промислові процеси по синтезу сірчистих сполук, що мають велику цінність.

*Нітрогенвмісні сполуки*. У всіх нафтах в невеликій кількості (<1%) міститься нітроген у вигляді сполук, що володіють основними або нейтральними властивостями. Велика їх частина концентрується в висококиплячих фракціях і залишках перегонки нафти. Азотисті основи можуть бути виділені з нафти обробкою слабкою сірчаною кислотою. Їх кількість становить 30-40% від суми всіх азотистих сполук.

Азотисті основи нафти є гетероциклічні сполуки з атомом нітрогену в одному (рідше в двох) з кілець, із загальним числом кілець до трьох. В основному вони є гомологами піридину, хіноліну і рідше акридину. Нейтральні азотисті сполуки складають більшу частину (іноді до 80%) нітрогенвмісних сполук нафти. Вони представлені гомологами піролу, бензпіролу - індолу і карбазолу.

З підвищенням t кипіння нафтових фракцій в них збільшується вміст нейтральних і зменшується вміст основних азотистих сполук. У процесах переробки нафтової сировини азотисті сполуки проявляють негативні властивості - знижують активність каталізаторів, викликають осмолення і потемніння нафто- продуктів.

*Оксигенвмісні сполуки.* Основна частина оксигену нафти входить до складу смолисто-асфальтенових речовини і тільки біля 10% припадає на частку кислих (нафтові кислотити і феноли) і нейтральних (складні ефіри, кетони) оксигенвмісних сполук. Вони зосереджені переважно у висококиплячих фракціях. Нафтові кислоти (CnHmCOOH) представлені в основному циклопентановими і циклогексановими (циклановими) карбоновими кислотами і кислотами змішаної нафтеноароматичної структури. З нафтових фенолів ідентифіковані фенол (С6Н5ОН), крезол (СН3С6H4ОН), ксиленоли (CH3)2C6H3OH і їх похідні. З бензинової фракції деяких нафт виділені ацетон, метилетил-, метилпропіл-, метилізопропіл-, метилбутил- і етил-ізопропіл кетони та деякі інші кетони RCOR'.У середніх і висококиплячих фракціях нафти виявлені циклічні кетони типу флуоренона, складні ефіри (ACOR де АС - залишок нафтових кислот) і високомолекулярні прості ефіри (R'OR) як аліфатичної, так і циклічної структур, наприклад типу бензофуранів, виявлених у висококиплячих фракціях і залишках. Промислове значення з усіх оксигенвмісних сполук нафти мають лише цикланові кислоти і їх солі - нафтенати, які проявляють хороші миючі властивості. Тому відходи лужного очищення нафтових дистилятів – так званих милонафт - використовуються при виготовленні миючих засобів для текстильного виробництва. Технічні нафтові кислоти (асидол), що виділяються з гасових і легких масляних дистилятів, знаходять застосування в якості розчинників смол, каучуку і анілінових барвників; для просочення шпал; для змочування шерсті; при виготовленні кольорових лаків та ін. Натрієві і калієві солі цикланових кислот служать в якості деемульгаторів при обезводненні нафти. Нафтенати кальцію і алюмінію є загусниками консистентних мастил, а солі кальцію і цинку є диспергуючими присадками до моторних мастил. Солі міді захищають деревину і текстиль від бактерицидного розкладання.

*Смолисто-асфальтенові речовини (САР) в нафтах і нафтових залишках.* Смолисто-асфальтенові речовини концентруються у важкому нафтовому залишку (ВНЗ) - мазуті, напівдронах, гудронах, бітумах, крекінгових залишках тощо. Сумарний вміст смолисто-асфальтенових речовин в нафтах залежно від їх типу і густини коливається від сотих відсотка до 45%, а в важких нафтових залишках досягає до 70%. Найбільш багаті смолисто-асфальтеновими речовинами молоді нафти нафтено-ароматичного і ароматичного типу. Такі нафти Казахстану, Середньої Азії, Башкирії, Республіки Комі та ін. Парафінисті нафти зовсім не містять асфальтенів, а вміст смол в них складає менше 4%.

Cмолисто-асфальтенові речовини є складною багатокомпонентною виключно полідисперсною сумішшю високомолекулярних вуглеводів і гетеросполук, що містять окрім неметалів, таких як C і H, S, N, O також і метали, такі як V, Ni, Fe, Mo і т. д. Виділення індивідуальних CAР з нафт і важких нафтових залишків надзвичайно складний та довготривалий процес. Молекулярна структура їх досі точно не встановлена. Сучасний рівень знань і можливості інструментальних фізико-хімічних методів дослідження (наприклад, n-d-M- метод, рентгеноструктурна, ЕПР- і ЯМР-спектроскопія, електронна мікроскопія, розчинність і т. д.) дозволяє дати лише імовірнісне уявлення про структурну організацію, встановити кількість конденсованих нафтено-ароматичних ядер та побудувати середньо-статистичні моделі гіпотетичних молекул смол і асфальтенів.

У практиці дослідження складу і будови нафтових, вугле- і коксохімічних залишків широко використовується сольвентний спосіб Річардсона, який грунтується на різній розчинності групових компонентів в органічних розчинниках (слабких, середніх і сильних). За цією ознакою розрізняють наступні умовні групові компоненти:

1) розчинні в низькомолекулярних (слабких) розчинниках (ізооктані, петролейному ефірі) – оливи та смоли. Смоли виділяють адсорбційною хроматографією (на силікагелі або оксиді алюмінію);

2) нерозчинні в низькомолекулярних алканах С5-С8, але розчинні у бензолі, толуолі, чотирихлористому вуглеці – асфальтени;

3) нерозчинні у бензолі, толуолі і чотирихлористому вуглеці, але розчинні в сірковуглеці і хіноліні – карбени;

4) нерозчинні ні в яких розчинниках - карбоїди.

У нафтах і важких нафтових залишках карбени і карбоїди відсутні. Під терміном "оливи" прийнято розуміти високомолекулярні вуглеводні з молярною масою 300-500 одиниць змішаної (гібридної) будови. Методом хроматографічного розділення з оливних фракцій виділяють парафіно-цикланову фракцію та арени, в тому числі легкі (моноциклічні) середні (біциклічні) і поліциклічні (три і більше циклічні).

Найбільш важливе значення представляють смоли і асфальтени, які часто називають коксоутворюючими компонентами і створюють складні технологічні проблеми при переробці важких нафтових залишків.

*Смоли* - в'язкі малорухомі рідини або аморфні тверді тіла від темно-коричневого до темно-бурого кольору з густиною біля одиниці та молярною масою 450-1500. Вони є плоско конденсованими системами, містять п'ять-шість кілець ароматичної, цикланової і гетероциклічної будови, сполучені за допомогою аліфатичних структур.

*Асфальтени* - аморфні, але кристалоподібної будови тверді тіла темно-бурого або чорного кольору з густиною дещо більше одиниці з молярною масою 1000-6000 і вище. При нагріванні не плавляться, а переходять в пластичний стан при t близько 300 °С, а при більш високій t розкладаються з утворенням газоподібних і рідких рідин і твердого залишку - коксу. Вони на відміну від смол утворюють просторові у більшій степені конденсовані кристалоподібні структури.

Асфальтени володіють високою парамагнітністю - 1018-1019 (спін/г), характерною для структур, що містять багато конденсованих аренових кілець.

Смоли утворюють істинні розчини в оливах і паливних дистилятах, а асфальтени в важких нафтових залишках знаходяться в колоїдному стані. Розчинником для асфальтенів в нафтах є арени і смоли. Завдяки міжмолекулярним взаємодіям асфальтени можуть утворювати асоціати - надмолекулярні структури. На показник їх асоціації сильно впливає середовище. Так, при низьких концентраціях у бензолі і нафталіні (менше 2 і 16% відповідно) асфальтени знаходяться в молекулярному стані. При більш високих значеннях концентрації в розчині формуються асоціати, що складаються з безлічі молекул.

Усі смолисто-асфальтенові речовини негативно впливають на якість мастильних матеріалів (погіршують колір, збільшують нагароутворення, знижують змащуючу здатність і т. д.) і підлягають видаленню. Проте у складі нафтових бітумів вони володіють цінними технічними властивостями і надають їм якостей, що дозволяють широко використати їх. Головними напрямами їх використання є дорожні покриття, гідроізоляційні матеріали, будівництво, виробництво покрівельних виробів, лаків бітумних асфальтенів пластиків, пеків, коксу, порошкових іонітів тощо.

*Металоорганічні сполуки.* Металоорганічні сполуки в основному зосереджені в гудроні, хоча деяка частина є достатньо леткою і переходить в масляні дистиляти. Основна частина металів (V, Ni, Fe, Cu, Zn) пов'язана зі смолами та асфальтенами. Більша частина яких знаходиться в нафтових залишках у вигляді металопорфіринових комплексів (наприклад, ванаділпорфірини та нікельпорфірини).

Нафтові залишки, які містять смолисто-асфальтенові речовини і металоорганічні сполуки, є сировиною, яку важко переробляти в моторні палива через підвищену здатність до коксування та високого всмісту металів, які безповоротно отруюють каталізатори технологічних процесів.

**2.3. Класифікація нафт, процесів їх переробки та переробки товарних нафтопродуктів**

*Класифікація нафт.* Існує безліч наукових класифікацій нафти (хімічна, генетична, технологічна та інші), але і досі немає єдиної міжнародної їх класифікації.

Хімічна класифікація. За основу хімічної класифікації взято вміст в нафті одного або декількох класів вуглеводів. Розрізняють 6 типів нафт :

* парафінова;
* парафіно-цикланова;
* цикланова;
* парафіно-нафтено-ароматична;
* нафтено-ароматична;
* ароматична.

У парафінових нафтах усі фракції містять значну кількість алканів: бензинові - не менше 50%, а масляні - більше 20%. Кількість асфальтенів і смол виключно мала.

У парафіно-цикланових нафтах і їх фракціях переважають алкани і циклоалкани, вміст аренів і смолисто-асфальтенових речовин низький.

Для цикланових нафт характерний високий (до 60% і більше) вміст циклоалканів в усіх фракціях. Вони містять мінімальну кількість твердих парафінів, смол та асфальтенів.

В парафіно-нафтено-ароматичних нафтах містяться приблизно в рівних кількостях вуглеводи усіх трьох класів, але твердих парафінів не більше 1,5%. Кількість смол і асфальтенів досягає 10%.

Нафтено-ароматичні нафти характеризуються переважаючим вмістом цикланів і аренів, особливо в важких фракціях. Алкани містяться в невеликій кількості тільки в легких фракціях. До складу цих нафт входить біля 15-20% смол і асфальтенів.

Ароматичні нафти характеризуються переважанням аренів в усіх фракціях і високою густиною.

Технологічна класифікація. За цією класифікацією нафти поділяють на:

1) 3 класи (I - III) за вмістом сірки в нафті (малосірчисті, сірчисті і високосірчисті), у бензині (початок кипіння - 180 °С), в реакційному паливі (120-240 °С) та дизельному паливі (240-350 °С);

2) 3 типи за потенційним вмістом фракцій, що переганяються до 350 °С;

3) 4 групи за потенційним вмістом базових олив;

4) 4 підгрупи за якістю базових олив, який оцінюють індексом в'язкості;

5) 3 види за вмістом парафінів (П1-П3).

З малопарафінистих нафт виду П1 можна отримувати без депарафінізації реактивне і зимове дизельне пальне, а також дистильовані базові оливи. З парафінистих нафт виду П2 без депарафінізації можна отримати реактивне пальне та літнє дизельне пальне. З високопарафінистих нафт П3, що містять більше 6% парафінів, навіть літнє дизельне пальне можна отримати тільки після депарафінізації.

Попередню оцінку потенційних можливостей нафтової сировини можна здійснити за комплексом показників, що входять в технологічну класифікацію нафти. Проте цих показників недостатньо для визначення набору технологічних процесів, асортименту і якості нафтопродуктів, для складання матеріального балансу установок, цехів і нафтопереробних заводів в цілому тощо. Для цього в лабораторіях науково-дослідних інститутів проводять ретельні дослідження по встановленню усіх потрібних для проектних розробок показників якості початкової нафтової сировини, її вузьких фракцій, паливних і оливних компонентів, проміжної сировини для технологічних процесів і т. д. Результати цих досліджень представляють зазвичай у вигляді кривих залежності справжньої температури кипіння, густини, молярної маси, вмісту сірки, низькотемпературних і в’язких властивостей від фракційного складу нафти (рис. 2.1), а також у формі таблиць з показниками, характеризуючими якість цієї нафти, її фракцій і компонентів нафтопродуктів.

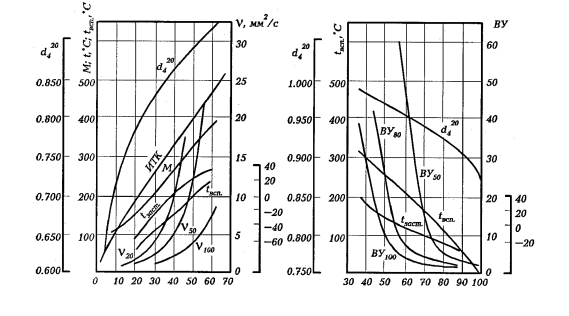


Рис. 2.1. Характеристика нафти і її залишку

Технічна класифікація. Для оцінки товарної якості підготовлених на промислах нафт розроблені державні стандарти, відповідно до яких (таблиця 2.1) їх класифікують за:

- вмістом загальної сірки на чотири класи (1-4);

- густиною при 20 °З на п'ять типів (0-4);

- вмістом води і хлористих солей на 3 групи (1-3);

- вмістом сірководню і легких меркаптанів на 3 види (1-3).

Крім того, експортні типи нафти повинні крім щільності при 15 ° С додатково характеризуватися наступними показниками:

Умовне позначення марки нафти складається з чотирьох цифр, що відповідають позначенням класу, типу, групи і виду нафти. Наприклад, нафта марки 2,2 Е,1,2 означає, що вона сірчиста, експортна, середньої густини, за якості промислової підготовки відповідає 1-й групі, а за вмістом сірководню і легких меркаптанів - 2-му виду.

*Класифікація процесів переробки нафти.* Технологічні процеси нафтопереробного заводу поділяють на дві групи: фізичні і хімічні.

Фізичними (масообмінними) процесами можна розділити нафту на складові компоненти (паливні і масляні фракції) без хімічного перетворення і видалення з фракцій нафти, нафтових залишків, оливних фракцій, газових конденсатів і газів небажаних компонентів (поліциклічних аренів, асфальтенів, тугоплавких парафінів), невуглеводних сполук.

Фізичні процеси за типом масообміну можна поділити на такі типи:

- гравітаційні;

- ректифікаційні;

- екстракційні;

- адсорбційні;

- абсорбція.

У хімічних процесах переробка сировини нафти здійснюється шляхом хімічних перетворень внаслідок чого отримують нові продукти, які не містяться у вихідній сировині. Хімічні процеси, що застосовуються на сучасному нафтопереробному заводі поділяють на:

- термічні (термолітичні.).

- каталітичні.

Термічні процеси за типом протікання хімічних реакцій можна поділити на:

- термодеструктивні (термічний крекінг, вісбрекінг, коксування, піроліз, виробництво технічного вуглецю тощо);

- термоокислювальні (виробництво бітуму, газифікація коксу, вугілля та ін.).

У термодеструктивних процесах протікають переважно реакції розпаду молекул сировини на низькомолекулярні сполуки (крекінг), а також реакції конденсації з утворенням високомолекулярних продуктів, наприклад, коксу.

Каталітичні процеси за типом каталізу можна класифікувати на наступні типи:

- гетеролітичні, що протікають за механізмом кислотного каталізу (каталітичний крекінг, алкілування, полімеризація, виробництво ефірів та ін.);

- гомолітичні, що протікають за механізмом окисно-відновного (електронного) каталізу (виробництва водню і синтез газів, метанолу, елементної сірки).

- гідрокаталітичні, шо протікають за механізмом біфункціонального (складного) каталізу (гідроочистка, гідрокрекінг, каталітичний риформінг, ізомеризація, гідродеароматизація, гідродепафанізація і ін.).

*Класифікація товарних нафтопродуктів.*Нафтопереробна промисловість виробляє великий асортимент (більше 500 найменувань) газоподібних, рідких і твердих нафтопродуктів. Вимоги до них дуже різні і диктуються постійно мінливими умовами застосування або експлуатації того чи іншого конкретного нафтопродукту.

Оскільки вимоги як до обсягу виробництва, так і до якості товарів диктують споживачі, то прийнято класифікувати нафтопродукти за їх призначенням, тобто у напрямку їх використання в галузях народного господарства.

Відповідно до цього розрізняють:

- моторні палива

- енергетичні палива.

- нафтові масла.

- вуглецеві та в'яжучі матеріали.

- нафтохімічну сировину.

- нафтопродукти спеціального призначення.

Моторні палива в залежності від принципу роботи двигунів поділяють на:

- бензини (авіаційні і автомобільні).

- реактивні палива.

- дизельні палива.

Енергетичні паливапідрозділяють на:

- газотурбінні.

- котельні і суднові.

Нафтові оливи поділяють на мастильні і немастильні.

Мастильні оливи поділяють на:

- моторні для поршневих і реактивних двигунів.

-трансмісійні та осьові, призначені для змащення автомобільних і тракторних трансмісій.

- індустріальні оливи призначені для змащення верстатів, машин і механізмів різного промислового обладнання., що працюють в різноманітних умовах з різною швидкістю і навантаженням. За значенням в'язкості їх поділяють на легкі (швейне, вазелінове), середні (для середніх режимів швидкостей і навантажень) і важкі (для змащення кранів, бурових установок та ін.).

- енергетичні оливи (турбінні, компресорні і циліндрові) - для змащування енергетичних установок і машин, що працюють в умовах навантаження, підвищеної t, впливу води, пари і повітря.

Немастильні (спеціальні) оливи призначені не для змащення, а для застосування в якості робочих рідин в гальмівних системах, в парострумних насосах і гідравлічних пристроях, в трансформаторах, конденсаторах тощо.

Вуглецеві та в'яжучі матеріали включають:

- нафтовий кокс.

- бітуми.

- нафтові пеки (сполучні, просочуючі, брикетні, волокноутворюючі і спеціальні).

Нафтохімічна сировина. До цієї групи можна віднести:

- арени (бензол, толуол, ксилоли, нафталін і інші).

-сировина для піролізу (попутні нафтові гази, прямогонні бензинові фракції, алкенвмісні гази та ін.).

- парафін і церезини. Виробляються як рідкі, які отримані карбамідною і адсорбційною депарафінізацією нафтових дистилятів, так і тверді, які одержувані при депарафінізації масел). Рідкі парафіни є сировиною для отримання білкововітамінних концентратів, синтетичних жирних кислот і поверхнево-активних речовин.

Нафтопродукти спеціального призначення підрозділяють на:

- термогазойль (сировина для виробництва технічного вуглецю).

- консистентні мастила (антифрикційні,захисні і ущільнювальні).

- освітлювальний гас.

- присадки до палив і олив, деемульгатори.

- елементна сірка.

- водень і інші.

**2.4. Методи аналізу нафти та нафтопродуктів**

Аналіз нафтопродуктів здійснюють у лабораторіях на всіх підприємствах, які мають відношення до нафти і нафтопродуктів. Відбувається він згідно з нормами і стандартами для кожного конкретного виду продукції на основі різних аналітично-інструментальних методик:

– просвічування ультрафіолетовими променями довжиною 254/366 нм;

– атомний спектральний аналіз;

– спектроскопія в ІЧ, УФ та видимому діапазоні спектру;

– тонкошарова, або планарна хроматографія (ТШХ);

– рідинна хроматографія (РХ);

– різні варіанти оптичної (світлової) мікроскопії.

Перед експертом, який виконує дослідження, можуть бути поставлені такі завдання:

– ідентифікація матеріалу, чи є він нафтопродуктом або паливо-мастильним матеріалом;

– встановлення хімічного складу і зарахування або не зарахування до рідин, які легко спалахують;

– визначення присутності в паливі інших рідких фракцій. Сюди належать і обчислення домішок у заявленому сорті бензину, і відсоткова наявність бензину нижчого ґатунку;

– визначення терміну зберігання аналізованих матеріалів при дотриманні необхідних умов. З-поміж усього можливе встановлення, як давно речовина надійшла на об’єкт-носій, чи мало місце її застосування до надходження на об’єкт, а також чи присутні в ній домішки або забруднення;

Як вже було сказано, якість нафтопродуктів аналізують у спеціально обладнаних лабораторіях з використанням різноманітних методів. Важливе місце тут відведено і специфічному обладнанню. Отже, лабораторний аналіз на підприємстві є основним. Він дозволяє отримати об’єктивну оцінку контрольної проби згідно до вимог нормативної документації. Є і специфічні дослідження, серед яких:

– арбітражні (здійснюються в незалежних лабораторіях). Приходять на допомогу в тому випадку, коли між постачальником і споживачем виникають спірні ситуації;

– приймально-здавальні. Оцінка якості відбувається на основі переліку спеціальних характеристик. Заявлена марка продукції повинна відповідати параметрам, вказаним у документації;

– експрес-аналіз (швидка, але приблизна оцінка в місці роботи). В експрес-методі виникає потреба, якщо якість з певних причин піддана сумнівам. Претензії повинні бути ґрунтовними. Немає сенсу відразу ж відправляти зразок у повноцінну лабораторію, це призведе до зайвих витрат часу та грошей. Найкраще спочатку виконати експрес-аналіз. І тільки якщо сумніви отримають підтвердження, доцільно виконувати додаткові дослідження в лабораторії.

Що стосується [**обладнання**](https://www.systopt.com.ua/prodcut-category/laboratorne_obladnannia/obladnannya_dlya_kontrolyu_yakosti_naftoproduktiv/?orderby=date)**,** необхідного для аналізу НП, то воно представлене широким асортиментом техніки. Тут не обійтися, головним чином, без такого учасника, як [**пробовідбірники**](https://www.systopt.com.ua/probovidbirnyk-dlya-naftoproduktiv/). Взагалі, взяття проб – невід’ємний етап будь-якого аналізу в зазначеній сфері.

Загальний спектр видів проб виглядає так:

– арбітражні (контрольні для незалежного аналізу);

– точкові (взяті за один раз);

– об’єднані (представляють собою сукупність низки точкових);

– донні (отримані з дна ємності, в якій розміщуються нафтопродукти);

– контрольні (у вигляді елемента точкової або об’єднаної проб, які використовуються лабораторією для аналізів).

При процесі відбору відповідний посуд, в якому розміщується продукт, ставиться вгору кришкою або днищем (залежно від конструктивних особливостей). Місце відкривання добре протирається з метою очищення.

Потім ємність відкривають і знімають п’ятнадцяти-двадцяти міліметровий шар, після чого в неї занурюють щуп (пробовідбірник) і, власне, вилучають зразок.

У невеликих масштабах можливе виконання досліджень декількома способами без відбору проб за допомогою щупа. Серед найпростіших прийомів оцінки якості: відстоювання продукту в чистій тарі протягом двох-трьох годин (результати оцінюються за об’ємом відстою), фільтрація з використанням [**фільтрувального паперу**](https://www.systopt.com.ua/filtruvalnyj-papir/).

Інші пристосування та прилади, які використовують для виконання тих чиіншихдосліджень: [**метроштоки**](https://www.systopt.com.ua/metrshtoky-mshs/)**,**[**термометри**](https://www.systopt.com.ua/prodcut-category/laboratorne-sklo-ta-himichnyj-posud/termometri/)**,**[**віскозиметри**](https://www.systopt.com.ua/prodcut-category/laboratorne-sklo-ta-himichnyj-posud/viskozymetry/)**,**[**фотоколориметри**](https://www.systopt.com.ua/prodcut-category/laboratorne_obladnannia/fotometri_spektrofotometri/)**,**[**йономіри**](https://www.systopt.com.ua/prodcut-category/laboratorne_obladnannia/ionomiri/)**,**[**ареометри**](https://www.systopt.com.ua/prodcut-category/laboratorne-sklo-ta-himichnyj-posud/areometry/)**,**[**електроплити**](https://www.systopt.com.ua/prodcut-category/laboratorne_obladnannia/hotplate/), пробірки, лійки тощо.

За допомогою цього та іншого обладнання можна не тільки визначати достовірний склад нафтопродукту, а й створювати і контролювати умови проведення досліджень. Також можна обчислювати температуру спалаху і займання, встановлювати сорт, унеможливлювати використання некондиційних продуктів, попереджати погіршення якості при перевезенні, зберіганні та експлуатації, своєчасно виправляти недоліки, а також складати претензії нафтобазам.

Аналізуючи якість паливно-мастильних матеріалів ПММ, експерти досліджують різні їх характеристики на предмет відповідності встановленим вимогам стандартів. У кожного з матеріалів це свій перелік параметрів:

– дизельне паливо (октанове число, склад фракцій, наявність і кількість сірки, золи, механічних домішок);

– бензин (октанове число, склад фракцій, випаровуваність, теплотворна здатність, вміст сірки і свинцю, а також води і механічних включень);

– мастила (в’язкість, лужне число, температура застигання, кількість золи і механічних домішок).

Специфічні завдання, які можуть бути поставлені: визначення марки речовини, наявності присадок в мастилі, перевірка його стану під час роботи двигуна внутрішнього згоряння.

Оскільки експертиза ПММ тягне за собою додаткові витрати, аналізу варто піддавати тільки ті матеріали, які супроводжуються правильно оформленими сертифікатами. Особливості правильної документації:

– текст зрозумілою мовою (мова країни);

– відомості про організацію, що видала сертифікат;

– перелік нормативних документів, за якими було здійснено його оформлення;

– оригінальна печатка, підпис та інформація про реєстрацію;

– відповідність термінам дійсності.

У той же час, необхідні дані повинні бути присутніми і на етикетках. Це, передусім, реквізити виробника, дата виготовлення та інформація про сертифікацію.

При дослідженні паливно-мастильних матеріалів важливо, як і, в цілому, при аналізі нафтопродуктів НП, повне оснащення лабораторії спеціалізованим обладнанням і приладами. Також вагоме місце відведене реактивам і різним сполукам. Перелік речовин, які застосовуються, значний. Ось тільки основні з них:

*П****ерманганат калію*.** На вигляд це тверда темна маса (фіолетова, практично чорна) з металевим блиском, яка при розчиненні у воді формує малинове забарвлення. Бере участь у визначенні кількості води в нафті та нафтопродуктах за пробою Кліффорда. Випробування підходить тільки для світлих матеріалів. Результатом, що свідчить про присутність вологи, є поява блідо-рожевого кольору, що зазвичай зникає.

[*Фенолфталеїн*](https://www.systopt.com.ua/fenolftaleyin/)***(4,4′-діоксифталофенон).*** Зовні це безбарвні кристалічні структури (в масі білого кольору), що погано розчиняються у воді, проте добре в спирті та діетиловому ефірі. Популярний кислотно-основний індикатор. 1 %-й спиртовий розчин фенолфталеїну задіюють при визначенні ароматичних вуглеводнів у світлих нафтопродуктах за методом обробки НП [***сірчаною кислотою***](https://www.systopt.com.ua/sirchana-kyslota/)***.*** Фенолфталеїн поряд з іншими компонентами присутній у процесі титрування, внаслідок якого з’являється слабо рожеве забарвлення.

[*Метиловий оранжевий*](https://www.systopt.com.ua/metylovyj-pomaranchevyj-metyloranzh/)***(метилоранж)****.* Помаранчево-жовта порошкоподібна маса, що розчиняється у воді, краще за все в гарячій. Титрант і основно-кислотний індикатор. Дозволяє, як і фенолфталеїн, визначати кількість ароматичних вуглеводнів, крім того, кількість сірки. Також у вигляді 0,02 %-го водного розчину використовується при обчисленні водорозчинних кислот та лугів. Якщо при виконанні певних дій з присутністю метилоранжу витяжка ПММ стає рожевою, це означає, що в ній є водорозчинні кислоти. Якщо рожевий або червоний колір не спостерігається, продукт можна вважати таким, який не містить водорозчинних лугів або кислот. Знову ж таки, в цьому процесі метиловий оранжевий може бути замінений фенолфталеїном.

[*Соляна кислота*](https://www.systopt.com.ua/solyana-kyslota/)***(хлористоводнева/хлоридна кислота).***Безбарвна прозора їдка рідка речовина, що «димить» на повітрі. При компонуванні з водою змішується. Дозволяє визначити кількість сірки в ПММ. У робочому процесі виступає титрантом.

[*Гідроксид калію*](https://www.systopt.com.ua/kalij-gidroksyd/)***(каустичний поташ).*** Безбарвна сильно гігроскопічна кристалічна речовина. Спиртовий розчин гідроксиду калію для титрування застосовується для обчислення кислотності та кислотного числа.

Контроль якості нафтопродуктів має надважливе значення при переробці та застосуванні різних видів матеріалів з нафти. Щоб НП відповідали високим якісним показникам, важливо не тільки дотримуватися всіх вимог стандартів, але й своєчасно аналізувати потрібні характеристики продукції. Лабораторіям різного характеру в цьому відведене особливе місце. Саме їм під силу не допустити на ринок низькопробний товар і запобігти безлічі негативних наслідків, причиною яких є низька якість нафтопродуктів.